

О природе глубоких акцепторных уровней в запрещенной зоне неотожженных образцов монокристаллов PbTe

© Г.А. Ахмедова[¶], Г.З. Багиева, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов

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

(Получена 12 января 2009 г. Принята к печати 14 апреля 2009 г.)

Установлено, что в образцах монокристаллов PbTe, отожженных при 473 и 673 К, отсутствуют акцепторные уровни с энергией активации ~ 0.1 эВ, наблюдаемые в неотожженных образцах. Сделано заключение о том, что указанные уровни в неотожженных образцах были связаны с дефектами, вызванными макро-напряжениями, и неоднородным распределением атомов сверхстехиометрического теллура вдоль слитка, возникающими в процессе выращивания кристаллов PbTe и залечивающимися при отжиге.

PACS: 72.20.Mu, 72.20.Pa, 72.80.Ey

1. Введение

При исследовании электрических свойств чистого и легированного различными примесями PbTe наблюдается ряд интересных явлений [1–5]. В частности, в [5] показано, что вдоль монокристаллического слитка PbTe, выращенного методом Бриджмена, существует неоднородность электрических параметров, обусловленная неравномерным распределением „избыточного“ (сверхстехиометрического) теллура, и в запрещенной зоне монокристаллов PbTe, кроме мелких уровней, имеются глубокие акцепторные уровни с энергией активации ~ 0.1 эВ.

Для получения информации о природе указанных глубоких акцепторных уровней в настоящей работе было исследовано влияние термообработки при различных температурных режимах (начиная с относительно низких температур отжига) на электрические свойства образцов, исследованных в [5].

2. Методика эксперимента

Как и в [5], измерения проводились на шести образцах, вырезанных из монокристаллических слитков. Длина и диаметр выращенных по методу Бриджмена слитков составляли ~ 30 и ~ 14 мм соответственно. Монокристаллические слитки были разрезаны на 6 шайб толщиной по 3 мм на электроискровой установке. Шайбы были пронумерованы от начала монокристаллического слитка, где начинается первичная кристаллизация, к концу слитка. Из этих шайб вырезались образцы для исследования в виде прямоугольных параллелепипедов с геометрическими размерами $3 \times 5 \times 12$ мм (образцы 1–6).

Отжиг монокристаллических образцов проводился в среде спектрально чистого аргона при температурах 200 и 400°С в течение 5 суток.

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

3. Результаты и их обсуждение

Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2. Видно, что характер температурных зависимостей σ , R и α отожженных образцов существенно отличается от таковых для неотожженных образцов, приведенных в [5]. Так, согласно [5], в случае неотожженных образцов в интервале ~ 150 – 225 К с ростом температуры σ падает, а выше этих температур растет с энергией активации ~ 0.1 эВ. Знак коэффициента термоэдс для образцов 1 и 2 во всем интервале температур положителен. При 77 К с ростом номера образца (т.е. с удалением от начала первичной кристаллизации) значение α уменьшается и, начиная с образца 3, приобретает отрицательный знак. С ростом температуры абсолютное значение α образцов уменьшается, меняет свой знак с отрицательного на положительный, а затем растет с температурой, как и в образцах 1 и 2. При 77 К коэффициент Холла для всех образцов имеет отрицательный знак и, как и в случае α , с ростом температуры переходит в область положительных значений. С ростом номера образца точка инверсии как α , так и R смещается в сторону высоких температур.

После отжига образцов при 473 К в течение 5 суток значение σ по сравнению со значением электропроводности в неотожженных образцах [5] при 77 К во всех случаях растет в ~ 15 – 100 раз (при 300 К этот рост составляет ~ 3 – 5 раз), а их температурная зависимость во всем интервале носит металлический характер (рис. 1, *a*). Для всех отожженных образцов коэффициенты термоэдс и Холла имеют отрицательный знак во всей области температур (рис. 1, *b, c*). Значение R при ~ 77 К намного уменьшается, и в отожженных образцах R слабо зависит от температуры, что соответствует проводимости с одним типом носителей тока. С ростом температуры абсолютные значения α растут. Однако для образцов 1–4 зависимости $\alpha(T)$, проходя через пологий максимум, с ростом температуры по абсолютной величине уменьшаются. Причем с ростом номера образца температура, соответствующая максимумам на кривых $\alpha(T)$, смещается в область более высоких температур.

[¶] E-mail: gulgun_ahmed@yahoo.com

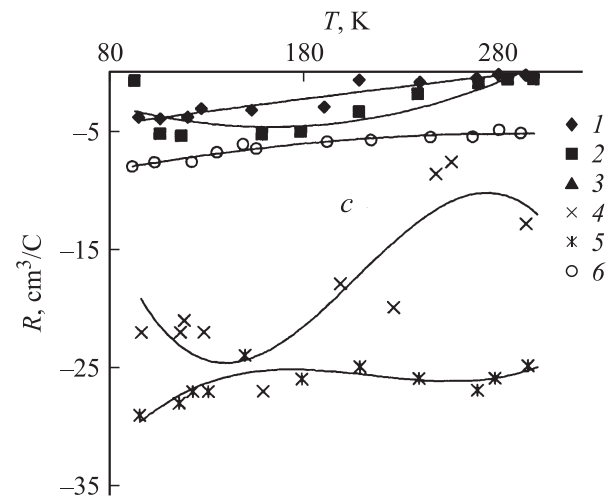
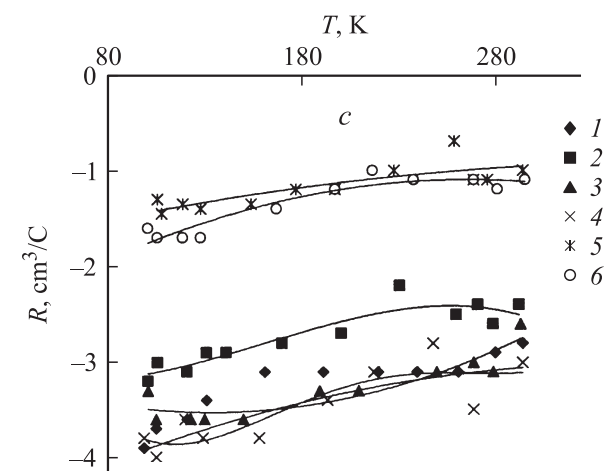
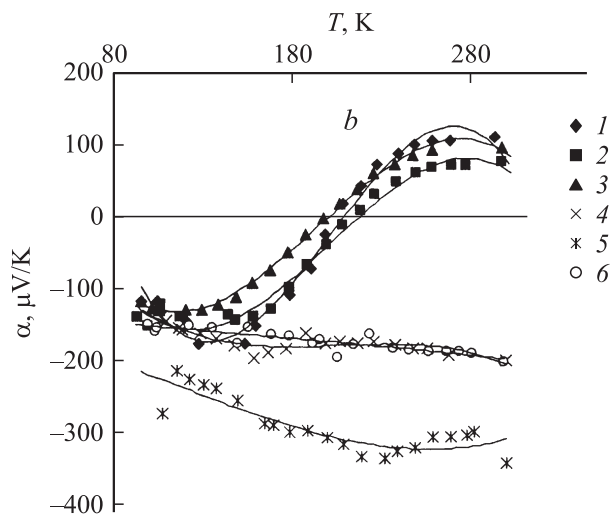
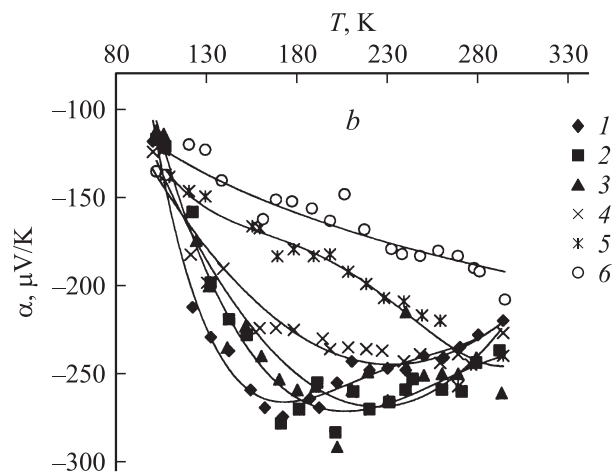
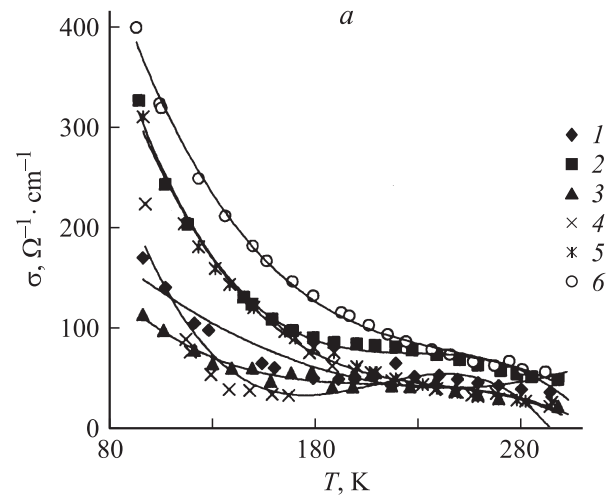
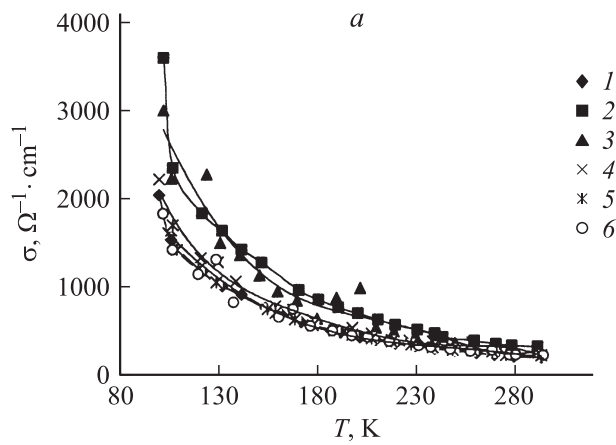


Рис. 1. Неотожженные образцы. Температурная зависимость: *a* — электропроводности, *b* — коэффициента термоэдс и *c* — коэффициента Холла. Нумерация данных соответствует нумерации образцов в тексте.

Рис. 2. Отожженные образцы. Температурная зависимость: *a* — электропроводности, *b* — коэффициента термоэдс и *c* — коэффициента Холла. Нумерация данных соответствует нумерации образцов в тексте.

Холловская концентрация и подвижность в этих образцах (принимается, что электроны рассеиваются на тепловых колебаниях решетки) имеют значения $1.9 \cdot 10^{18} - 4.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $2500 - 8100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно. Отметим, что в случае неотожженных образцов подвижность электронов при 77 К не превышала значения $\sim 1400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [5].

Последующий отжиг при 673 К сопровождается некоторым уменьшением значений σ для всех образцов (\sim в 10 раз) по сравнению с образцами, отожженными при 473 К, а их металлический температурный ход остается (рис. 2, а). Отрицательный знак α и R сохраняется, но значения обоих коэффициентов значительно растут (рис. 2, б, в). Вычисленные значения холловской концентрации и подвижности электронов при 77 К в этих образцах меняются в пределах $2.7 \cdot 10^{17} - 1.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $690 - 8400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно. Коэффициенты термоэдс образцов с номерами 4–6 в интервале 77–300 К сохраняют свой отрицательный знак, и их абсолютные значения с температурой растут. С ростом температуры абсолютные значения α образцов 1–3 уменьшаются; при некоторой температуре ($\sim 200 - 220 \text{ К}$) α меняет свой знак с отрицательного на положительный, а затем с температурой растет (как в случае неотожженных образцов [5]). Коэффициент Холла до 300 К, медленно меняясь с температурой, сохраняет свой отрицательный знак.

Известно, что [6] распространенным видом несовершенств в выращиваемых кристаллах являются упругие напряжения, которые возникают главным образом за счет градиента температур, существующего в процессе выращивания, уравнивающиеся в объеме всего кристалла. Разрезка кристалла на пластины вызывает нарушения уравниваемости напряжений, а также возникновение новых напряженных областей в образцах.

Помимо неоднородных температурных деформаций, наиболее часто являющихся причиной возникновения макронапряжений в слитках, источником макронапряжений может служить также макронеоднородное распределение растворенных примесей в слитках при их выращивании [6]. Это положение существенную роль может играть в кристаллах РbТе, так как исследование области устойчивости РbТе показывает, что относительно стехиометрического состава она сдвинута в сторону теллура и при затвердевании из стехиометрического расплава в первую очередь выпадает твердая фаза с избытком теллура [1].

По-видимому, отжиг при 473 К в первую очередь залечивает макронапряжения, обусловленные температурными градиентами при выращивании кристаллов. В связи с этим растет подвижность электронов и электропроводность образцов. Тот факт, что после отжига образцов при 473 К в них не обнаруживаются акцепторные уровни с энергией активации $\sim 0.1 \text{ эВ}$, наблюдаемые в неотожженных кристаллах РbТе, дает основание предполагать, что эти уровни были связаны с указанными объемными несовершенствами — макронапряжениями. В результате

залечивания образцы после отжига обладают p -типом проводимости в интервале температур $\sim 77 - 300 \text{ К}$.

Последующий отжиг при $\sim 673 \text{ К}$ в основном играет роль гомогенизирующего отжига. В результате этого отжига происходит преимущественно диффузия и наблюдается более равномерное распределение избыточного теллура по объему образцов. Этот процесс также приводит к уменьшению вакансий в подрешетке теллура (в областях образца, где существует нехватка атомов теллура), которые являются донорами [1], а также к снятию макронапряжений, вызванных макронеоднородным распределением избыточного теллура по образцу. В результате этого уменьшается концентрация электронов в тех частях образца, где был недостаток теллура. Понятно, что такие диффузионные процессы будут особенно заметны в образцах, вырезанных из начала монокристаллического слитка. Уменьшение концентрации электронов в образце приводит к тому, что α некоторых образцов (образцы 1–3) при температурах выше $\sim 200 \text{ К}$ обладают p -типом проводимости.

Уменьшение концентрации носителей тока в кристаллах РbТе после их отжига наблюдалось и в [7].

Указанные результаты дают основания предполагать, что в научных работах не обнаружено акцепторных уровней с энергией активации $\sim 0.1 \text{ эВ}$ в запрещенной зоне образцов РbТе, наблюдаемых в [5], а связано это с тем, что в этих работах обычно исследовались образцы, прошедшие гомогенизирующий отжиг при температурах $300 - 650^\circ\text{С}$ [2,8,9].

4. Заключение

Таким образом, выяснено, что отжиг образцов монокристаллов РbТе при температурах 473 и 673 К завершается залечиванием дефектов акцепторного характера, связанных, по-видимому, с объемными макронапряжениями, вызванными температурными градиентами и неоднородным распределением „избыточного“ (по отношению к стехиометрическому составу) теллура вдоль слитка, возникающими при выращивании кристаллов. В результате этого обнаруженные в неотожженных образцах глубокие акцепторные уровни с энергией активации $\sim 0.1 \text{ эВ}$ в запрещенной зоне кристаллов РbТе в отожженных образцах отсутствуют.

Список литературы

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца РbТе, РbСе, РbS* (М., Наука, 1968).
- [2] С.Н. Лыков, Ю.И. Равич, И.А. Черник. ФТП, **11** (9), 1731 (1977).
- [3] Ю.И. Равич, С.А. Немов. ФТП, **36** (1), 3 (2002).
- [4] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145** (1), 51 (1985).
- [5] Н.Б. Мустафасев, Г.З. Багиева, Г.А. Ахмедова, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов. ФТП, **43** (2), 149 (2009).

- [6] С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. *Материаловедение полупроводников и диэлектриков* (М., Металлургия, 1988).
- [7] П.М. Старик, П.И. Воронюк. Изв. АН СССР. Сер. физ., **28** (8), 321 (1964).
- [8] Е.Д. Девяткова, И.А. Смирнов. ФТТ, **3** (8), 2298 (1961).
- [9] В.Г. Голубев, Н.И. Гречко, С.Н. Лыков, Б.П. Сабо, И.А. Черник. ФТП, **11** (9), 1738 (1977).

Редактор Л.В. Беляков

Nature of deep acceptor levels in forbidden band of unannealed PbTe single crystals

*G.A. Ahmedova, G.Z. Bagiyeva, A.F. Agaev,
J.Sh. Abdinov*

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

Abstract It is established that observed acceptor levels with ~ 0.1 eV activation energy in unannealed samples of PbTe single crystals are disappeared after heat treatment at 473 and 673 K. The conclusion have been made that the specified levels in unannealed samples have been connected with defects in the form of the macropressure by temperature gradients and non-uniform distribution of „excess“ tellurium along an ingot during the crystal growing process, healing by heat treatment.