

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ PbTe С ИЗБЫТКОМ СВИНЦА

З.Ф. АГАЕВ, Г.З. БАГИЕВА, ДЖ.З. НИФТАЛИЕВА, Б.Ш. БАРХАЛОВ

*Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана
AZ-1143, г.Баку, пр. Г. Джавида 33*

Qurğuşun atomlarının artıqlığı olan PbTe monokristalları alınmış və onlar üçün elektrikkeçirmə (σ), termo-e.h.q. (α) və Holl əmsalının (R_x) temperaturdan asılılığı 80-300 K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, kinetik əmsalların temperatur asılılığı və onların qiymətləri struktur defektlərinin səciyyəsi və zona quruluşunun xüsusiyyətləri ilə əlaqədardır.

Выращены монокристаллы PbTe с избытком свинца и исследованы коэффициенты электропроводности (σ), термоэдс (α) и Холла (R_x) в области температур 80-300K. Показано, что температурные зависимости кинетических коэффициентов и их значения определяется характером структурных дефектов и особенностями зонной структуры.

Single crystals of PbTe with excess lead atoms has been grown and electrical conductivity (σ), thermo-e.m.f. термоэдс (α) and the Hall coefficient (R_H) have been investigated for them in the 80-300 K temperature range. It has been shown that temperature dependences of the kinetic coefficients and their values are determined by the character of structural defects and band structure features.

К настоящему времени электрические свойства кристаллов PbTe исследованы достаточно широко, что связано, в первую очередь, с применением этих материалов и твердых растворов на их основе в различных преобразователях энергии, в частности при изготовлении термоэлектрических преобразователей энергии и приемников инфракрасного излучения [1-4]. Однако, специфика получения кристаллов PbTe не позволяет получать образцы стехиометрического состава. Исследования показали, что при кристаллизации из стехиометрического состава в первую очередь выпадает твердая фаза с избытком Te [3]. Это приводит к тому, что кристаллы PbTe отклоняются от стехиометрии и обладают высокой концентрацией носителей заряда. Отклонение кристаллов PbTe от стехиометрии приводит к образованию структурных и антиструктурных дефектов различного типа. Образующиеся собственные дефекты, в основном вакансии, являются электроактивными. Вакансии в подрешетке свинца являются акцепторами, а вакансии в подрешетке теллура - донорами. Расчеты показывают, что вакансии свинца (избыток халькогена) образует две дырки, а вакансии халькогена (избыток свинца) два электрона [5]. По другим сведениям, каждый избыток атома Pb создает в зоне проводимости один свободный электрон, каждый избыток атома Te - одну дырку в валентной зоне [1]. Равновесная концентрация вакансии (донора) в подрешетке свинца обычно составляет $\sim 10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [6]. С применением лишь специальных технологических методов удается снизить концентрацию носителей заряда до $\sim 10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Из сказанного следует, что в нелегированных кристаллах PbTe концентрация носителей заряда определяется возможным отклонением состава от стехиометрического. Поэтому термоэлектрические свойства этих кристаллов (т.е. закономерности явления переноса заряда и тепла) в первую очередь, определяются концентрацией избыточных атомов свинца и теллура

С целью выяснения влияния отклонения от стехиометрии на термоэлектрические свойства кристаллов, нами были выращены монокристаллы PbTe с

избытком свинца и исследованы в них коэффициенты электропроводности (σ), термо-э.д.с. (α) Холла (R_x) в области температур 80 – 300 K.

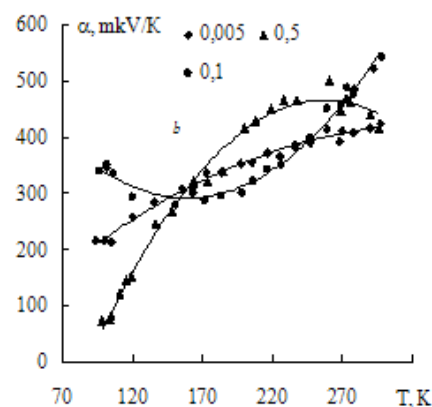
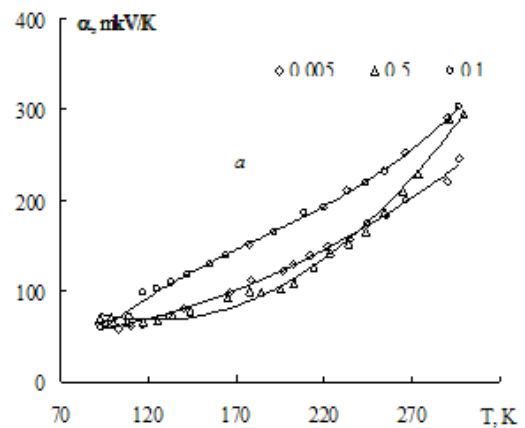


Рис.1. Температурные зависимости термо-э.д.с. для монокристаллов PbTe до отжига (а) и после отжига (б).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез кристаллов PbTe проводился совместным сплавлением исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре ~ 1300 K, с

применением вибрационного перемешивания в течение 6 часов.

В качестве исходных компонентов были использованы свинец марки С-0000 и зонноочищенный теллур.

Синтезированные составы были получены с избытком Рь 0,005; 0,1 и 0,5 ат. % по отношению к стехиометрии.

Монокристаллы РьТе были получены в технологическом режиме, приведенном в [7] и прошли гомогенизирующий отжиг при температуре 473 К. Монокристалличность полученных образцов была подтверждена рентгеноструктурным анализом. Образцы для измерения вырезались из монокристаллических слитков на электроискровой установке. Образцы в форме прямого параллелепипеда имели размеры 3×5×12 мм.

Измерения кинетических коэффициентов проводились в направлении роста кристаллов, зондовым методом на постоянном токе [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты приведены на рисунках 1-3.

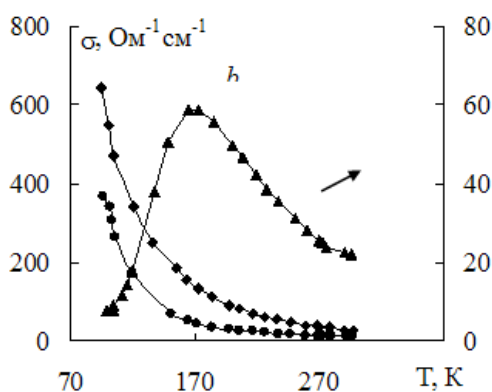
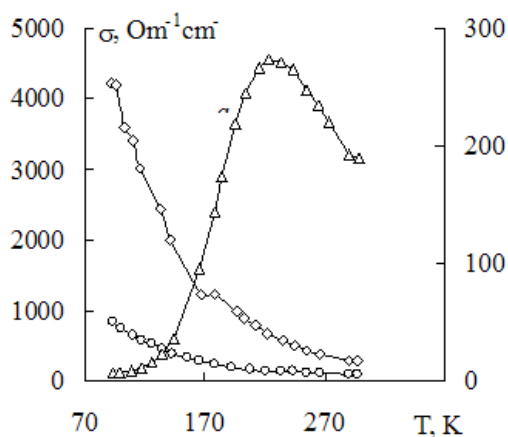


Рис.2. Температурные зависимости электропроводности для монокристаллов РьТе. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Для всех неотожженных образцов термо-э.д.с. с ростом температуры растет во всей исследованной области температур (рис. 1, а). Отжиг не изменяет характер температурной зависимости α , однако, термо-

э.д.с. по абсолютной величине несколько растет. Лишь для образца с избытком 0,1 ат. % Рь с ростом температуры α при низких температурах (80-170 К) уменьшается, затем растет (рис. 1, б).

Температурная зависимость электропроводности образцов приведена на рис. 2.

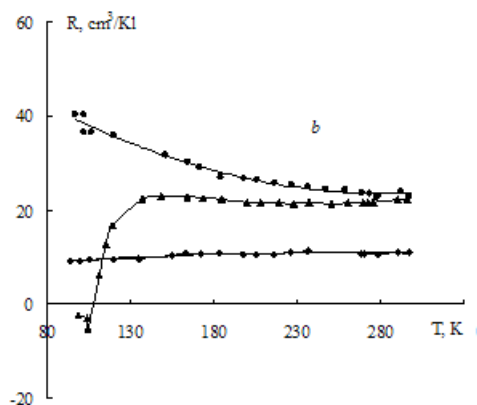
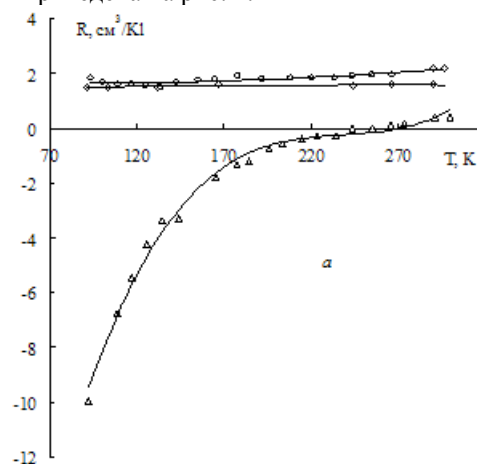


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Холла для монокристаллов РьТе. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Как следует из рисунка, для неотожженных образцов РьТе с избытком 0,005 ат. % Рь и 0,1 ат. % Рь температурная зависимость σ имеет металлический характер, т.е. с ростом температуры σ уменьшается (рис. 2, а). Причем с ростом концентрации избыточных атомов свинца значения σ заметно уменьшаются. Для образца РьТе с избытком 0,5 ат. % Рь электропроводность σ с ростом температуры растет, т.е. имеет полупроводниковый ход, проходит через максимум (при ~220 К), а затем падает.

После отжига характер температурной зависимости σ для всех образцов почти не изменяется. Однако, значения σ значительно уменьшаются по сравнению с образцами, не прошедшими термическую обработку. Причем температура максимума σ для образца РьТе с избытком 0,5 ат. % Рь сдвигается в область низких температур.

Температурная зависимость коэффициента Холла исследованных образцов РьТе приведена на рис. 3.

Для образцов с избытком 0,005 ат. % Pb и 0,1 ат. % Pb, не прошедших термическую обработку, R_x почти не зависит от температуры. Рост содержания концентрации избыточных атомов Pb приводит к незначительному росту R_x и соответствующему уменьшению концентрации носителей заряда. Характер температурной зависимости коэффициента Холла для образца с избытком 0,5 ат. % Pb существенно отличается. С ростом температуры R_x для этого образца при ~ 270 К происходит смена типа проводимости с электронного на дырочный (рис. 3, а). После термической обработки температура смены типа проводимости для этого образца смещается в область более низких температур (~ 100 К) (рис. 3, б). Для остальных образцов, значение R_x после термообработки растет и соответственно концентрация носителей заряда уменьшается.

Для объяснения характера и значений исследованных кинетических коэффициентов необходимо учесть, роль структурных (антиструктурных) дефектов, особенности зонной структуры PbTe и характер рассеяния носителей заряда.

Как уже отмечалось выше, при выращивании монокристаллов PbTe стехиометрического состава, в первую очередь, выпадает твердая фаза с избытком теллура. В связи с этим часть узлов в подрешетке Pb пустуют, образуя структурные дефекты. Эти вакансии Pb (пустые узлы) создают акцепторные уровни и являются центрами рассеивания для носителей заряда. В неотожженных образцах PbTe с избытком 0,005 ат.% Pb и 0,1 ат.% Pb температурная зависимость электропроводности определяется, в основном, температурной зависимостью подвижности носителей заряда, так как в них с ростом температуры концентрация носителей заряда почти не меняется. В образцах PbTe, в исследованной области температур носители заряда, в основном, рассеиваются на акустических фононах. Зависимость подвижности носителей заряда от температуры происходит по степенному закону $\mu \sim T^{-\nu}$.

Поэтому, в этих образцах с ростом температуры σ падает. Температурная зависимость $\sigma(T)$ для образца PbTe с избытком 0,5 ат. % Pb показывает, что в этом образце существуют не полностью ионизированные акцепторные центры. С ростом температуры эти акцепторные центры ионизируются, приводят к росту σ . Видимо, рост концентрации избыточных атомов Pb приводит к частичному заполнению пустых узлов в подрешетке свинца, что приводит к уменьшению концентрации дырок. Отрицательный знак R_x при низких температурах свидетельствуют в пользу того, что в образцах существуют также и донорные уровни. В общем случае знак R_x определяется знаком величины

$$1 - x^2 - b^2 = 1 - \frac{n}{p} \cdot \frac{\mu_n^2}{\mu_p^2}$$

где $x = \frac{n}{p}$; $\frac{\mu_n}{\mu_p} = -b$; n, p, μ_n, μ_p - соответственно,

концентрация и подвижность электронов и дырок [9]. Это обуславливает отрицательный знак коэффициента Холла для этого образца.

Отжиг приводит к уменьшению концентрации структурных дефектов. Поэтому после отжига значения R_x для образцов с избытком 0,005 ат. % Pb и 0,1 ат. % Pb растут, и соответственно, уменьшается концентрация дырок. Температура, соответствующая максимуму в зависимости $\sigma(T)$ и температура смены типа проводимости для образца 0,5 ат. % Pb смещается в область низких температур. В PbTe существует вторая валентная зона с относительно большой эффективной массой ($m^* \approx 1,2 m_0$). С ростом температуры в образцах PbTe растет вклад в проводимость зоны тяжелых дырок. Поэтому с ростом температуры растет и относительная концентрация тяжелых дырок, что обуславливает рост коэффициента термо-э.д.с.

-
- [1]. *Е. Патли* Сульфид, селенид и теллурид свинца // В сб. *Материалы, используемые в полупроводниковых приборах*. Под ред. Хогарта М.: Мир, 1968, с. 99-143.
- [2]. *Ю.И. Равич* О свойствах халькогенидов свинца. // В сб. *Материалы, используемые в полупроводниковых приборах*. Под ред. Хогарта М.: Мир, 1968, с. 273-301.
- [3]. *Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов*. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам PbTe, PbSe, PbS М.: Наука, 1968, 384 с.
- [4]. *Н.П. Гавалешко, П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский*. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. Киев: Наукова думка, 1984, 287 с.
- [5]. *С.А. Немов, Ю.И. Равич* Примесь таллия в халькогенидах свинца. Методы исследования и особенности // УФН, 1998, т. 145, в.1, с.51-86.
- [6]. *В.И. Кайданов, Ю.И. Равич* Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ // УФН, 1985, т. 168, № 8, с. 817-841.
- [7]. *З.Ф. Агаев, Э.А. Аллахвердиев, Г.М. Муртузов, Д.Ш. Абдинов*. Выращивание и электрические свойства кристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ // Неорган. Материалы. 2003, т. 39, № 5, с. 543-545.
- [8]. *А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, Р.П. Боровиков, В.С. Симагов*. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М.: Наука, 1974, 168 с.
- [9]. *П.С. Киреев*. Физика полупроводников. М.: Высшая школа. 1975, 584 с.