

УДК 621.315.592

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, Az-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 20 марта 2012 г. Принята к печати 2 апреля 2012 г.)

Исследовано влияние избыточных атомов Te (до 0.5 ат%) и термической обработки при 473 К в течение 120 ч на электропроводность σ , коэффициенты термоэдс α и Холла R монокристаллов $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Te$ в интервале температур $\sim 77-300$ К. Показано, что избыточные атомы теллура при малых концентрациях в неотожженных образцах в основном действуют как акцепторные примесные центры, а при относительно больших концентрациях (при 0.05 ат% и выше), преимущественно располагаясь в вакансиях подрешетки свинца, образуют антиструктурные дефекты и уменьшают концентрацию дырок. В результате отжига происходит залечивание некоторых структурных дефектов (например, деформационных) и усиливается процесс размещения атомов Te в вакансиях подрешетки свинца. Эти процессы существенно влияют на значения и характер температурных зависимостей электрических параметров, а также на знак коэффициентов термоэдс и Холла образцов.

1. Введение

Халькогениды свинца кристаллизуются со значительными отклонениями от стехиометрии, что обуславливает наличие большого количества электрически активных собственных дефектов (вакансий в подрешетках свинца или халькогена) [1,2]. Поэтому введением избыточных атомов металла или халькогена удастся варьировать концентрацию носителей тока, изменять значения и характер температурных зависимостей электрических параметров, тип проводимости и т.д. [3,4]. Кроме того, в халькогенидах свинца, в том числе в $PbTe$, эффективные массы вблизи L -экстремумов валентной зоны изменяются приблизительно пропорционально ширине запрещенной зоны при вариациях температуры, давления и состава твердого раствора.

Твердые растворы на основе $PbTe$, в частности $Pb_{1-x}Mn_xTe$, являются эффективными материалами для применения в термо- и фотоэлектрических преобразователях, и в них наблюдается ряд интересных явлений [1,5-9]. Однако влияние концентрации собственных дефектов на электрические свойства твердых растворов на основе $PbTe$ изучено недостаточно.

В работе выращены и исследованы электрические свойства монокристаллов твердого раствора $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.04$), содержащего дополнительно введенный избыточный теллур в количестве до 0.5 ат%. Были исследованы образцы, не прошедшие термическую обработку и предварительно прошедшие отжиг при ~ 473 К.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.04$) с избытком теллура (до 0.5 ат%) были выращены методом Бридж-

мена. Режимы синтеза и выращивания монокристаллов соответствовали режимам, приведенным в [10], монокристалличность слитков подтверждена рентгеновским методом. Из монокристаллических слитков на электроэрозионной установке для исследования вырезались образцы в виде прямоугольных параллелепипедов размерами $3 \times 6 \times 12$ мм. Удаление нарушенного слоя, образующегося на поверхности образцов при резке, осуществлялось химическим травлением. Отжиг образцов проводился в среде спектрально-чистого аргона при температуре ~ 473 К в течение 120 ч.

Электрические параметры измеряли вдоль длины образца (слитка) в интервале температур 77–300 К методом, описанным в [11].

3. Результаты и их обсуждение

Результаты измерений для неотожженных образцов представлены на рис. 1. Видно, что электропроводность σ неотожженного образца стехиометрического кристалла $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Te$ (синтезированного из стехиометрической шихты) до ~ 210 К с температурой медленно растет, т.е. $\sigma(T)$ обладает полупроводниковым характером. При $T > 210$ К с ростом температуры σ падает. В области температур, в которой $\sigma(T)$ носит полупроводниковый характер, постоянная Холла $R(T)$ с температурой медленно падает, т.е. также носит полупроводниковый характер. Избыточные атомы теллура до 0.01 ат% приводят к росту значения электропроводности 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 существенным уменьшением значения σ при ~ 77 К (в $\sim 4-5$ раз по сравнению со стехиометрическим образцом) и восстановлением полупроводникового характера $\sigma(T)$ и $R(T)$ в определенном

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

интервале температур. Значение электропроводности образца с 0.5 ат% избыточного Te при 77 К в ~ 2 раза превышает значение σ стехиометрического образца, а характер $\sigma(T)$ этого образца — металлический.

Халькогениды свинца, в том числе PbTe, характеризуются существованием второй валентной зоны (зоны тяжелых дырок) с относительно большой эффективной массой и тем, что это соединение кристаллизуется со значительным отклонением от стехиометрии. В PbTe, кроме главного L -экстремума валентной зоны, имеется второй дополнительный максимум в точке Σ [9,12]. Энергетический зазор между краями тяжелых и легких дырок при низких температурах равен ~ 0.17 эВ. С ростом температуры ширина запрещенной зоны уменьшается, а зазор между двумя максимумами уменьшается с температурой приблизительно с той же скоростью. При температуре ~ 450 К Σ -экстремум в PbTe имеет ту же энергию, что и L -экстремум, а при более высоких температурах край валентной зоны определяется Σ -экстремумом, энергетическая щель становится не прямой и не зависит от температуры. Поэтому эффективные массы дырок вблизи L -экстремумов изменяются приблизительно пропорционально ширине запрещенной зоны при вариациях температуры, что обуславливает значительную температурную зависимость эффективных масс (от 77 до 400 К в ~ 2 раза) и, вследствие этого, коэффициента термоэдс. Подобная структура валентной зоны сохраняется и в соединениях $Pb_{1-x}Mn_xTe$. При этом концентрация атомов Mn в PbTe влияет на E_g подобно температуре, т.е. с ростом концентрации Mn E_g растет [6,13].

В силу того что PbTe кристаллизуется со значительным отклонением от стехиометрии и вакансии в подрешетках свинца и теллура электрически активные (вакансия халькогена, т.е. избыток атомов свинца дает 2 электрона, а вакансия свинца, т.е. избыток атомов теллура — 2 дырки), концентрация носителей тока в кристаллах PbTe и $Pb_{1-x}Mn_xTe$ в первую очередь определяется отклонением состава от стехиометрии.

Можно принимать, что малые концентрации избыточного теллура (до ~ 0.01 ат%) распределяются в неотожженных образцах $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Te$ равномерно и создают примесные акцепторные центры и новые носители тока (дырки), что приводит к росту электропроводности и металлическому характеру $\sigma(T)$ и $R(T)$. При дальнейшем увеличении концентрации избыточного теллура (выше 0.01 ат%) часть из них располагается в вакансиях подрешетки свинца, т.е. образуются антиструктурные дефекты (атомные радиусы Pb и Te соответственно равны 1.75 и 1.70 Å). Этот процесс приводит к уменьшению концентрации дырок, обусловленных как избыточным теллуrom, так и вакансиями в подрешетке свинца. Вследствие этого σ образцов уменьшается и на кривых зависимостей $\sigma(T)$ и $R(T)$ обнаруживаются участки с полупроводниковым характером, связанные с акцепторными центрами с концентрацией $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [14,15]. Продолжение роста концентрации избыточного теллура

сопровождается дальнейшим уменьшением концентрации дырок, обусловленных вакансиями в подрешетке свинца, превалярованием электронной проводимости и

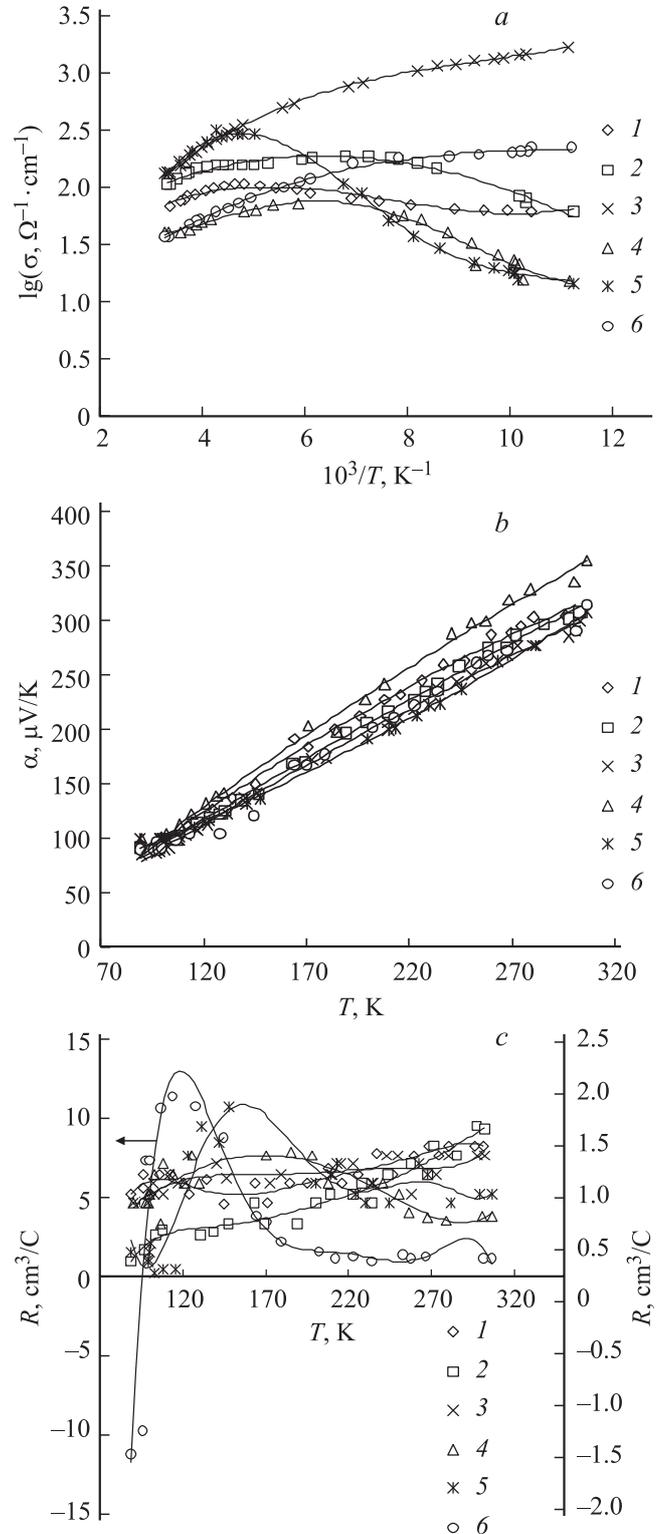


Рис. 1. Неотожженные образцы. Температурные зависимости: *a* — электропроводности, *b* — термоэдс, *c* — коэффициента Холла. Концентрация избыточного теллура, ат%: 1 — 0, 2 — 0.005, 3 — 0.01, 4 — 0.05, 5 — 0.1, 6 — 0.5.

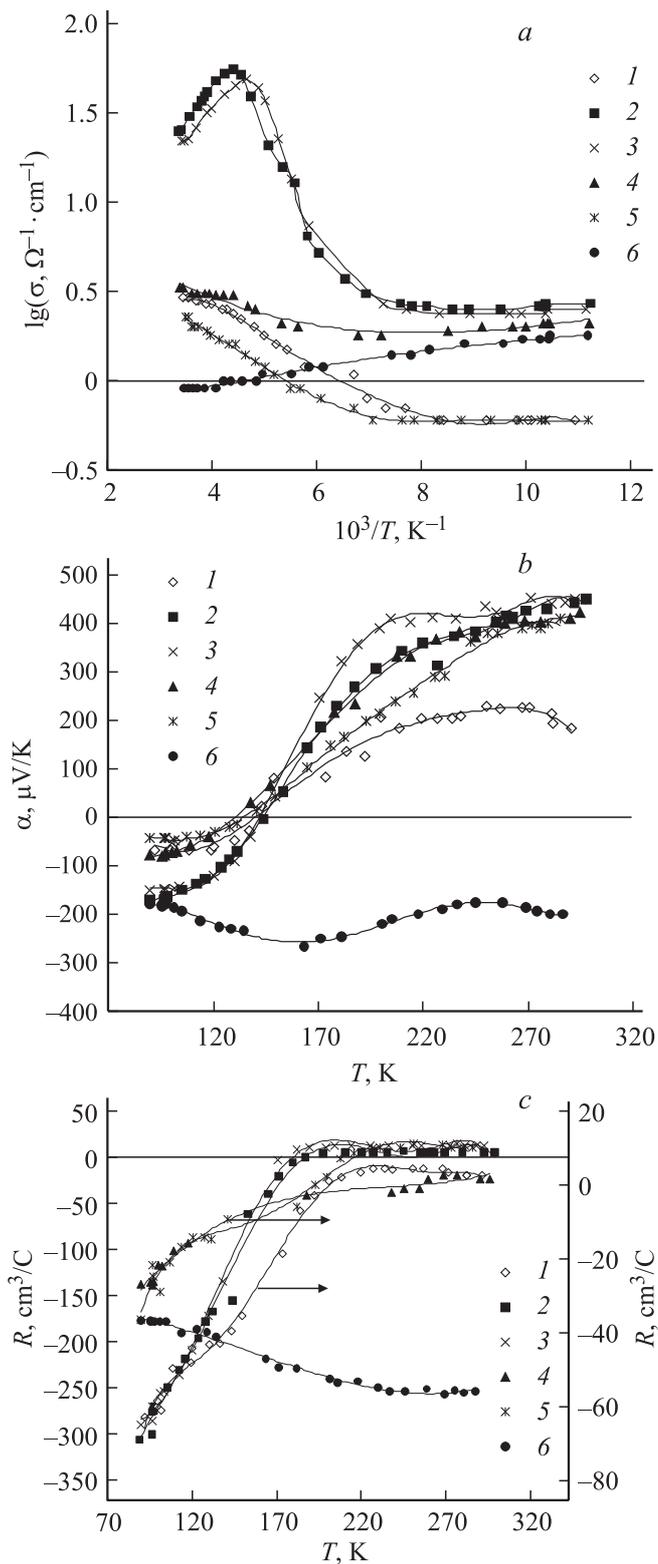


Рис. 2. Отожженные при 473 К образцы. Обозначения те же, что и на рис. 1.

инверсией знака коэффициента Холла при ~ 77 К в случае образца с 0.5 ат% Те. С ростом температуры происходят ионизация вышеуказанных акцепторных цен-

тров, превалирование дырочной проводимости, изменение знака коэффициента Холла от отрицательного к положительному.

Отжиг при 473 К в течение 120 ч существенно изменяет электрические параметры кристаллов с избытком теллура по сравнению с неотожженными образцами (рис. 2). После отжига значения σ образцов во всем интервале температур значительно падают (до ~ 800 раз). 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, прошедших 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.

Предполагается, что, как и в случае кристаллов $PbTe$ [4], при отжиге образцов параллельно с залечиванием структурных деформационных дефектов [15] происходит и процесс некоторого размещения атомов избыточного теллура в вакансиях подрешетки свинца, т.е. образование антиструктурных дефектов. Эти процессы заканчиваются уменьшением концентрации дырок, обусловленных как деформационными дефектами, так и избыточными атомами теллура и вакансиями в подрешетке свинца. Поэтому значения σ образцов существенно уменьшаются, наблюдаются превалирование электронной проводимости и перемена знаков α и R с положительного к отрицательному. Концентрация электронов, вычисленная из значений коэффициента Холла при ~ 77 К в случае отоженных образцов с $x = 0.005$ и 0.01, составляет $\sim 2.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

В [14] показано, что в неотожженных образцах монокристаллов $PbTe$ существуют акцепторные уровни с энергией активации $E_A \approx 0.08-0.10$ эВ. Ионизация этих уровней с температурой приводит к полупроводниковому характеру $\sigma(T)$ в определенном интервале температур.

По-видимому, эти акцепторные уровни сохраняются и в твердом растворе $Pb_{1-x}Mn_xTe$. Однако введение Mn в $PbTe$ приводит к значительному изменению ширины запрещенной зоны E_g и E_A [6]. Энергии активации акцепторных уровней, вычисленные из полупроводниковой части $\sigma(T)$ для образцов с 0, 0.005, 0.01, 0.5, 0.1 ат% Те, составляют соответственно 35, 95, 90, 30, 33 мэВ.

Малые концентрации избыточного теллура, располагаясь в вакансиях подрешетки свинца (в результате отжига), приводят к существенному уменьшению концентрации дырок, превалированию электронной проводимости (т.е. к отрицательному знаку α и R) при низких

температурах. С ростом концентрации избыточного теллура растет и концентрация антиструктурных дефектов, однако часть атомов теллура остаются свободными и создают новые дырки, что приводит к уменьшению абсолютных значений α и R при низких температурах.

С ростом температуры происходит ионизация акцепторных уровней, что приводит к уменьшению абсолютных значений α и R , в некоторых случаях — к инверсии их знака от отрицательного к положительному. Повидимому, при 0.5 ат% избыточного теллура почти все вакансии в подрешетке свинца заполняются, образец во всем интервале температур обладает электронным типом проводимости и металлическим характером $\sigma(T)$.

4. Заключение

Выяснено, что механизм действия избыточных атомов теллура и отжига на электрические свойства монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ подобен таковому для монокристаллов $PbTe$ [4]. Избыточные атомы теллура при малых концентрациях в неотожженных образцах в основном действуют как акцепторные примесные центры, а при относительно больших концентрациях (при 0.5 ат% и выше), преимущественно располагаясь в вакансиях подрешетки свинца, образуют антиструктурные дефекты и уменьшают концентрацию дырок. В результате отжига происходит залечивание некоторых структурных дефектов (например, деформационных) и усиливается процесс размещения атомов Te в вакансиях подрешетки свинца. Эти процессы существенно влияют на значения и характер температурных зависимостей электрических параметров, а также на знак коэффициентов термоэдс и Холла образцов.

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] Г.З. Багиева, Н.Б. Мустафаев, С.З. Джафарова, Г.Д. Абдинова. Thans. Nat. Acad. Sci. Azerb. Ser. Phys.-Techn. and Math. Sci., **30** (2), 106 (2010).
- [4] Г.З. Багиева, Н.Б. Мустафаев, Г.Д. Абдинова, Д.Ш. Абдинов. ФТП, **45** (11), 1446 (2011).
- [5] Б.А. Акимов, А.В. Никорич, Л.И. Рябова, Н.А. Широкова. ФТП, **23** (6), 1019 (1989).
- [6] Б.А. Акимов, С.А. Белоконь, З.М. Дашевский. ФТП, **25** (2), 250 (1991).
- [7] Б.А. Акимов, Н.А. Львова, Л.И. Рябова. ФТП, **30** (9), 1647 (1996).
- [8] J. Newodniczanska-Zawadzka, A. Szczerbakow. Sol. St. Commun., **34** (11), 887 (1980).
- [9] Д.Г. Адрианов, С.А. Белоконь, С.О. Климонский, В.М. Лакеенков. ФТП, **22** (4), 670 (1988).
- [10] З.Ф. Агаев, Э.А. Аллахвердиев, Г.М. Муртузов, Д.Ш. Абдинов. Неорг. матер., **39** (5), 543 (2003).
- [11] А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, Р.П. Боровикова, В.А. Симонов. *Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей* (М., Наука, 1974).
- [12] P. Lin, L. Kleinman. Phys. Rev., **142** (2), 478 (1966).
- [13] И.И. Засавицкий, Л. Ковальчик, Б.Н. Мацонашвили, А.В. Сазонов. ФТП, **32** (12), 2118 (1988).
- [14] Н.Б. Мустафаев, Г.З. Багиева, Г.А. Ахмедова, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов. ФТП **43** (2), 149 (2009).
- [15] Г.А. Ахмедова, Г.З. Багиева, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов. ФТП, **43** (11), 1456 (2009).

Редактор Л.В. Беляков

Electrical properties of $Pb_{1-x}Mn_xTe$ containing excess tellurium atoms

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

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

Abstract Influence of excess Te atoms (up to 0.5 at%) and thermal treatment at 473 K during 120 hours on electrical conductivity σ , thermo-e.m.f. α and Hall R factors of $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Te$ single crystals in the temperature range $\sim 77-300$ K have been investigated. It is shown that excess tellurium atoms at small concentrations in non-annealed samples basically act as acceptor impurity centers while at rather greater concentrations (at and above 0.05 at.%) mainly locating in vacancies of lead sub-lattice form antistructural defects and reduce hole concentration. As a result of annealing a curing of some structural defects (for example, deformation defects) occurs and process accommodation of Te atoms in vacancies of lead sub-lattice intensifies. These processes essentially influence on values and character of temperature dependences of electric parameters, as well as on a sign of thermo-e.m.f. and Hall factors of the samples.