

Влияние γ -облучения на электрофизические свойства термообработанных монокристаллов $Tb_xSn_{1-x}Se$

© Дж.И. Гусейнов[¶], Т.А. Джафаров

Азербайджанский государственный педагогический университет,
Az-1000 Баку, Азербайджан

(Получена 4 августа 2011 г. Принята к печати 16 августа 2011 г.)

Исследовано влияние γ -облучения на электрофизические свойства термообработанных монокристаллов $Tb_{0.01}Sn_{0.99}Se$ и $Tb_{0.05}Sn_{0.95}Se$. Обнаружено, что после облучения γ -лучами с энергией 1.25 МэВ концентрация носителей заряда уменьшается на 17 и 6.3% соответственно в интервале температур $T = 77-200$ К. Предполагается, что при облучении γ -квантами примеси тербия располагаются между узлами кристаллической решетки и дополнительно возникают дефекты по Френкелю.

1. Введение

В последние десятилетия большой интерес у исследователей вызывают полупроводниковые термоэлектрические материалы типа $A^{IV}B^{VI}$ с внедрением редкоземельных элементов (РЗЭ) для получения высокотемпературных термоэлектрических преобразователей [1,2].

Исследования возможностей применения редкоземельных элементов при легировании термоэлектрических материалов для получения высокоэффективных термоэлектрических преобразователей дают возможность расширить рабочие диапазоны в сторону высоких температур [3,4]. Все преобразователи, особенно работающие при высоких температурах, подвергаются воздействию окружающей среды: влажность, радиация, давление и т.п. Показано, что физические параметры материалов с участием РЗЭ менее подвержены внешним воздействиям, чем другие группы полупроводниковых материалов [3,5,6]. Природа химического взаимодействия РЗЭ с разными халькогенидами не одинакова, однако их сульфиды и селениды имеют высокую механическую прочность и стабильность [7]. Обнаружено, что γ -облучение влияет на электронные свойства полупроводниковых материалов благодаря появлению точечных дефектов [8].

В зависимости от поглощенной дозы γ -квантов механизм электропроводности и теплопроводности всех полупроводниковых материалов заметно изменяется [8–11]. С этой точки зрения представляется интересным исследовать электрофизические свойства термообработанных монокристаллов $Tb_xSn_{1-x}Se$ ($x = 0.01, 0.05$), а также влияние на них γ -облучения.

2. Методика эксперимента

Как известно, исходный моноселенид олова $SnSe$ обладает p -типом проводимости за счет нарушения стехиометрии состава, а также высокой концентрации ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) антиструктурных дефектов [11]. Тербий, как примесь, вводили в $SnSe$, частично заме-

щая олово в $Tb_xSn_{1-x}Se$. Были получены следующие составы: образец 1 — $Tb_{0.01}Sn_{0.99}Se$, образец 2 — $Tb_{0.05}Sn_{0.95}Se$. Соединения были синтезированы ампульным методом из шихты $Sn+Tb+Se$ при температуре $980-1000^\circ\text{C}$ в течение 6 ч, а затем выращивались методом направленной кристаллизации по методу Бриджмена–Стокбаргера [12]. Были измерены их сопротивление, затем проведен отжиг в течение 3 ч при 760°C . Далее, температура уменьшалась до 480°C , при этой температуре в течение 48 ч был проведен дополнительный отжиг [12], после отжига также было измерено сопротивление (см. таблицу). Образец 1 до отжига имел p -тип проводимости; после отжига оба образца обладают n -типом проводимости. При комнатной температуре концентрации носителей заряда в термообработанных образцах имеют значения: образец 1 — $n = 8.3 \cdot 10^{16}$ и 2 — $n = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Для исходного $SnSe$ после отжига удельное сопротивление ρ изменяется незначительно, а в образцах 1 и 2 после отжига ρ увеличилось на ~ 6 и 8% соответственно (см. таблицу).

Измерения эффекта Холла и электропроводности исходных и легированных тербием образцов в интервале $77-550$ К проводились по стандартной компенсационной методике в постоянном электрическом и электромагнитном полях [12]. Образцы облучали γ -квантами с энергией квантов 1.25 МэВ (^{60}Co) дозами $D = 0.6$ Гр/с. (В эксперименте показаны наиболее реагирующие дозы γ -облучения). Через день после облучения измерялись электропроводность σ и коэффициент Холла R_H образцов в интервале температур $77-550$ К. По зависимостям $\sigma(T)$, $R_H(T)$ определены концентрации и подвижности носителей заряда.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны температурные зависимости электропроводности σ исходных и облученных образцов. Температурные зависимости электропроводности σ до и после облучения для обоих кристаллов качественно имеют одинаковый ход (хотя в облученном образце значение σ стало меньше в низкотемпературной области при $T = 77-300$ К). Энергия активации носителей

[¶] E-mail: cih_58@mail.ru

Составы	До термообработки				После термообработки				После облучения				
	Тип проводимости	ρ , Ом·см	Концентрация n , см ⁻³	Подвижность μ , см ² /В·с	Тип проводимости	ρ , Ом·см	n , см ⁻³	μ , см ² /В·с	Тип проводимости	ρ , Ом·см	n , см ⁻³	μ , см ² /В·с	ΔE , эВ
SnSe	<i>p</i>	0.056	$7.2 \cdot 10^{17}$	156	<i>p</i>	0.062	$7.0 \cdot 10^{17}$	144	<i>p</i>	0.060	$6.8 \cdot 10^{17}$	153	0.47
Tb _{0.01} Sn _{0.99} Se	<i>p</i>	159	$6 \cdot 10^{15}$	6.5	<i>n</i>	169	$8.3 \cdot 10^{16}$	0.4	<i>n</i>	124	$6.9 \cdot 10^{16}$	1	0.029
Tb _{0.05} Sn _{0.95} Se	<i>n</i>	22	$9.8 \cdot 10^{16}$	3.0	<i>n</i>	23.8	$1.5 \cdot 10^{17}$	2	<i>n</i>	13.08	$1.4 \cdot 10^{17}$	4	0.031

Примечание. $T = 300$ К.

заряда для образцов 1 и 2 на донорные уровни примесей составляла $\Delta E_1 \approx 0.02$ эВ (после облучения — $\Delta E'_1 \approx 0.03$ эВ), т.е. порядок значения энергии активации носителей заряда в зависимости от примесного уровня почти не изменяется до и после облучения для обоих образцов. На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициента Холла. Из рисунка видно,

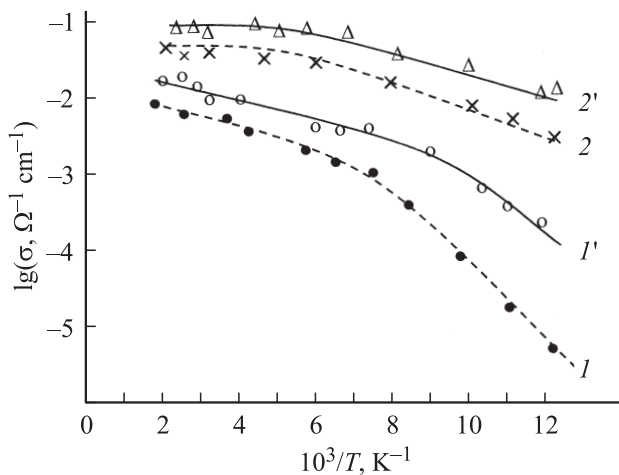


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности: *I, I'* — Tb_{0.01}Sn_{0.99}Se, *2, 2'* — Tb_{0.05}Sn_{0.95}Se. Штриховые линии *I, 2* — до облучения.

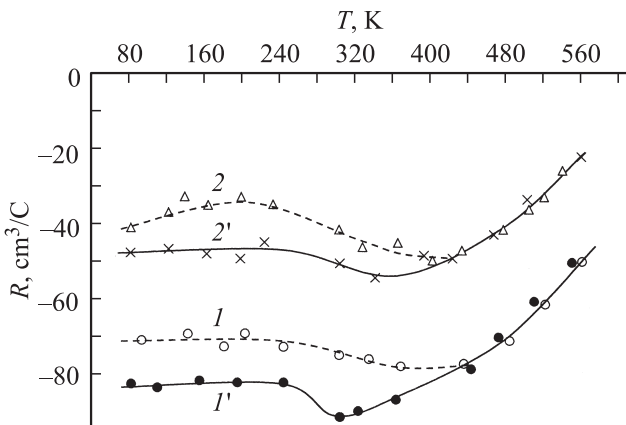


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла: *I, I'* — Tb_{0.01}Sn_{0.99}Se, *2, 2'* — Tb_{0.05}Sn_{0.95}Se. Штриховые линии *I, 2* — до облучения.

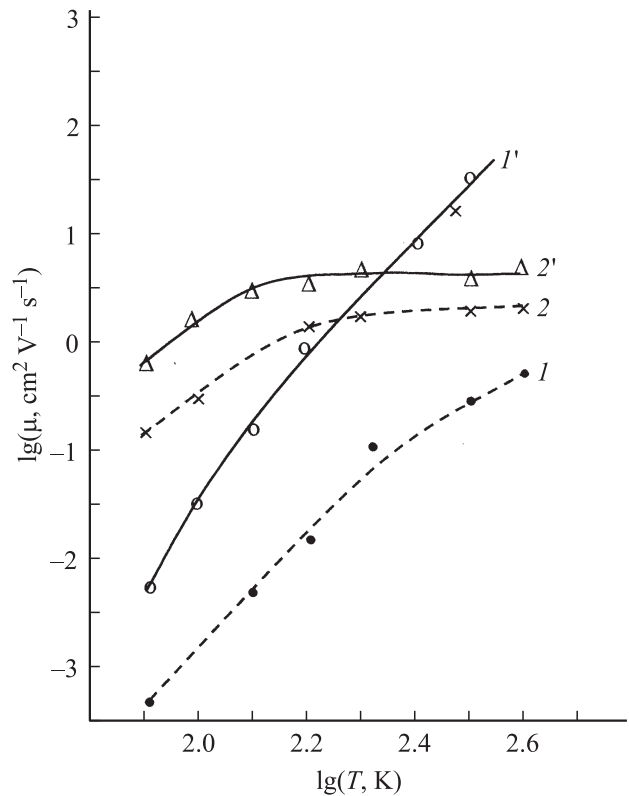


Рис. 3. Температурные зависимости холловской подвижности: *I, I'* — Tb_{0.01}Sn_{0.99}Se, *2, 2'* — Tb_{0.05}Sn_{0.95}Se. Штриховые линии *I, 2* — до облучения.

что после облучения в обоих образцах коэффициент Холла заметно увеличился. Это особенно характерно для образца 1 в интервале температур 77–200 К. При 80 К в образце 1 до облучения концентрация носителей заряда была $n \approx 8.3 \cdot 10^{16}$, а после облучения стала $n \approx 6.9 \cdot 10^{16}$ см⁻³, т.е. концентрация уменьшилась на 17%, а в образце 2 на 6.3% (рис. 2). Это означает, что состав Tb_{0.05}Sn_{0.95}Se относительно устойчив до этих поглощенных доз γ -квантов. Это, по-видимому, связано с тем, что атомы тербия, располагающиеся между узлами кристаллической решетки и вакансии при облучении γ -квантами восстанавливают более устойчивое состояние с появлением дефектов по Френкелю, в результате чего уменьшается примесная концентрация

носителей. В обоих образцах при температурах выше $T \geq 400$ К электропроводность заметно увеличивается с ростом T , а энергия активации носителей заряда одинакова ($\Delta E = 0.45$ эВ, на рисунке не показано). Но остается спорным вопрос о том, связаны ли электроактивные центры, возникающие после термической обработки, со структурными дефектами кристалла или же они обусловлены атомами быстро диффундирующих примесей, проникающих в кристалл в ходе отжига (см. таблицу). По-видимому, влияние термической обработки на электрические свойства монокристаллов $Tb_{0.01}Sn_{0.99}Se$ и $Tb_{0.05}Sn_{0.95}Se$ связано с созданием дополнительных уровней в запрещенной зоне и взаимодействием с близлежащими акцепторными центрами, после чего они переходят в наиболее устойчивые локализованные состояния.

На рис. 3 представлены температурные зависимости холловской подвижности носителей заряда. Из рисунка видно, что в образце 1 подвижность носителей заряда до облучения с ростом температур увеличивается по закону $\mu \propto T^{1.5}$, а после облучения — $\mu \propto T^{2.0}$ в исследованном интервале температур. Это означает, что основным механизмом рассеяния носителей заряда является рассеяние на заряженных примесных центрах, после облучения рассеяние усиливается. В образце 2, где содержание тербия больше, до и после облучения зависимости $\mu(T)$ одинаковы и изменяются по закону $\mu \propto T^{0.8}$, что соответствует рассеянию на слабо заряженных примесных центрах. С повышением температуры их влияние ослабевает и нейтральные примеси начинают играть основную роль с усилением френкелевских дефектов.

Из полученных экспериментальных данных следует, что концентрация электронов уменьшается под влиянием γ -облучения, но с увеличением содержания тербия в составе эти изменения концентрации электронов ослабевают за счет усиления френкелевских дефектов. При низких температурах 80–200 К рассеяние носителей заряда в основном происходит на слабо ионизованных центрах, а с повышением температуры до 300 К преобладающую роль начинают играть нейтральные примеси.

Список литературы

- [1] Г.Г. Гаджиев. В сб.: *Актуальные вопросы физики и химии редкоземельных полупроводников* (Махачкала, 1988) с. 24.
- [2] К.П. Белов. *Магнито-тепловые явления в редкоземельных магнетиках* (М., Наука, 1990) с. 96.
- [3] *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*, под ред. В.П. Жузе (Л., Наука, 1973).
- [4] Г.Г. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.П. Равич. *ФТП*, **32** (7), 806 (1998).
- [5] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях* (М., Наука, 2011).
- [6] В.Я. Шевченко, В.Ф. Дворякин и др. В сб.: *Кристаллохимические проблемы материаловедения полупроводников* (М., Наука, 1975).
- [7] *Конфигурационная модель вещества*, под ред. Г.Б. Самсонова, И.Ф. Прядко, Л.Ф. Прядко (Киев, Наук. думка, 1975).
- [8] В.С. Вавилов, Н.П. Кокелидзе, Л.С. Смирнов. *Действие излучений на полупроводники* (М., Наука, 1988).
- [9] Д.И. Гусейнов, М.И. Мургузов, Ш.С. Исмаилов. *Изв. РАН. Неорг. матер.*, **44** (5), 542 (2008).
- [10] Х.А. Адгезалова, М.И. Мургузов, О.М. Гасанов, Ш.С. Исмаилов. *Изв. РАН. Неорг. матер.*, **47** (1), 21 (2011).
- [11] И. Касумоглу, Т.Г. Керимова, И.А. Мамедова. *ФТП*, **45** (1), 32 (2011).
- [12] Е.И. Ярембаш, А.А. Елисеев. *Халькогениды редкоземельных элементов* (М., Наука, 1975).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of γ -radiation on electrophysical properties of $Tb_xSn_{1-x}Se$ heat-treated single crystals

J.I. Huseynov, T.A. Jafarov

Azerbaijan State Pedagogical University,
Az-1000 Baku, Azerbaijan

Abstract The effect of γ -radiation on electrophysical properties of $Tb_{0.01}Sn_{0.99}Se$ and $Tb_{0.05}Sn_{0.95}Se$ heat-treated single crystals were researched. It was found that after γ -rays radiation with the power of 1.25 MeV the concentration of charge carriers decreased on 17 and 6.3% respectively in the temperature range of $T = 77-200$ K. It is assumed that during γ -quanta radiation the terbium impurities are placed between lattice sites — vacancies in a more stable state restoring by Frenkel defect.