ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ PbTe С ИЗБЫТКОМ СВИНЦА

Бархалов Б.Ш.[1], Нуруллаев Ю.Г.[2], Исмаилов Р.М.[3], Исмаилова Х.И.[4], Байрамов Д.Д.[5] Email: Barkhalov1163@scientifictext.ru

[1]Бархалов Бархал Шабан оглу - доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник,
лаборатория твердотельной электроники,
Институт физики
Национальная Академия Наук Азербайджана, г. Баку,
кафедра физики твердого тела и полупроводников,
Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит;
[2]Нуруллаев Юсиф Гушу оглу - доктор физико-математических наук, профессор,
кафедра общей физики и методики преподавания физики,
Бакинский Государственный Университет, г. Баку,
[3]Исмаилов Рамиз Мазахир оглу – доктор философии по физике, доцент,
кафедра физики твердого тела и полупроводников;
[4]Исмаилова Хадиджа Ислам гызы – тьютор,
факультет физики и электроэнергетики;
[5]Байрамов Джошгун Джумшуд оглу – доктор философии по физике, доцент,
кафедра физики твердого тела и полупроводников,
Сумгаитский государственный университет,
г. Сумгаит,
Республика Азербайджан

Аннотация: *с целью выяснения влияния отклонения от стехиометрии на термоэлектрические свойства монокристаллов PbTe с избытком свинца исследованы в них коэффициенты электропроводности (σ), термо-э.д.с. (α) в области температур 80 ÷ 300 К. Монокристаллы PbTe были получены методом Бриджмена и прошли гомогенизирующий отжиг при температуре 473 К. 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. Для всех неотожженных образцов с ростом температуры термо-э.д.с. растет. 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. Отжиг не изменяет характер температурной зависимости α, однако, термо-э.д.с. по абсолютной величине возрастает. Показано, что для объяснения характера и значений исследованных кинетических коэффициентов необходимо учесть роль структурных (антиструктурных) дефектов, особенности зонной структуры PbTe и характер рассеяния носителей заряда.*

Ключевые слова: *монокристалл, стехиометрия, избыточный свинец, твердая фаза, электропроводность, термо-э.д.с., дефект, вакансия.*

ELECTRICAL PROPERTIES OF PbTe SINGLE CRYSTALS WITH EXCESS LEAD

Barkhalov B.Sh.[1], Nurullayev Yu.G.[2], Ismailov R.M.[3], Ismailova H.I.[4], Bayramov D.D.[5]

[1]Barkhalov Barkhal Shaban - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher,
LABORATORY OF SOLID STATE ELECTRONICS,
INSTITUTE OF PHYSICS
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF AZERBAIJAN, BAKU,
DEPARTMENT OF SOLID STATE AND SEMICONDUCTOR PHYSICS,
SUMGAIT STATE UNIVERSITY, SUMGAIT;
[2]Nurullayev Yusif Gushu - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,
DEPARTMENT OF GENERAL PHYSICS AND METHODS OF TEACHING PHYSICS,
BAKU STATE UNIVERSITY, BAKU,
[3]Ismailov Ramiz Mazahir - PhD on Physics, Associate-Professor,
DEPARTMENT OF SOLID STATE AND SEMICONDUCTOR PHYSICS;
[4]Ismailova Hadija Islam - Tutor, Master,
FACULTY OF PHYSICS AND ELECTROENERGETICS;,
[5]Bayramov Djoshgun Djumshud - PhD on Physics, Associate-Professor,
DEPARTMENT OF SOLID STATE AND SEMICONDUCTOR PHYSICS,
SUMGAIT STATE UNIVERSITY,
SUMGAIT,
REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: *in order to elucidate the influence of deviations from stoichiometry on the thermoelectric properties of PbTe single crystals with excess lead, the coefficients of conductivity (σ) and thermoelectric power have been studied. (α) in the temperature range of 80 to 300 K. PbTe single crystals were obtained by the Bridgman method and were subjected tohomogenizing annealing at a temperature of 473 K. In non-annealed PbTe samples with an excess of 0.005 at.% Pb and 0.1 at.% Pb, the temperature dependence of electrical conductivity is determined mainly by the temperature dependence of the mobility of charge carriers. For all non-annealed samples with increasing temperature, the thermo-e.m.f. is growing. After annealing, the character of the temperature dependence of σ for all samples remains almost unchanged, however, the values of σ decrease significantly in comparison with samples that have not undergone heat treatment. Annealing does not change the nature of the temperature dependence of α, however, thermo-e.m.f. in absolute value increases. It is shown, that in order to explain the nature and values of the kinetic coefficients studied, it is necessary to take into account the role of structural (anti-structural) defects, the features of the PbTe band structure and the nature of carrier scattering.*
Keywords: *single crystal, stoichiometry, excess lead, solid phase, electrical conductivity, thermo-e.m.f., defect, vacancy.*

УДК 621.362

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 теллура [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. 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 явлении 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) в области температур 80 ÷ 300 К.

Синтез кристаллов PbTe проводился совместным сплавлением исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре ~ 1300 К 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 Pb: 0,005; 0,1 и 0,5 ат. % по отношению к стехиометрии.

Монокристаллы PbTe были получены методом Бриджмена 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 3x5x12 мм.

Измерения кинетических коэффициентов проводились в направлении роста кристаллов, зондовым методом на постоянном токе [5].

Полученные экспериментальные результаты приведены на рисунках 1 и 2.

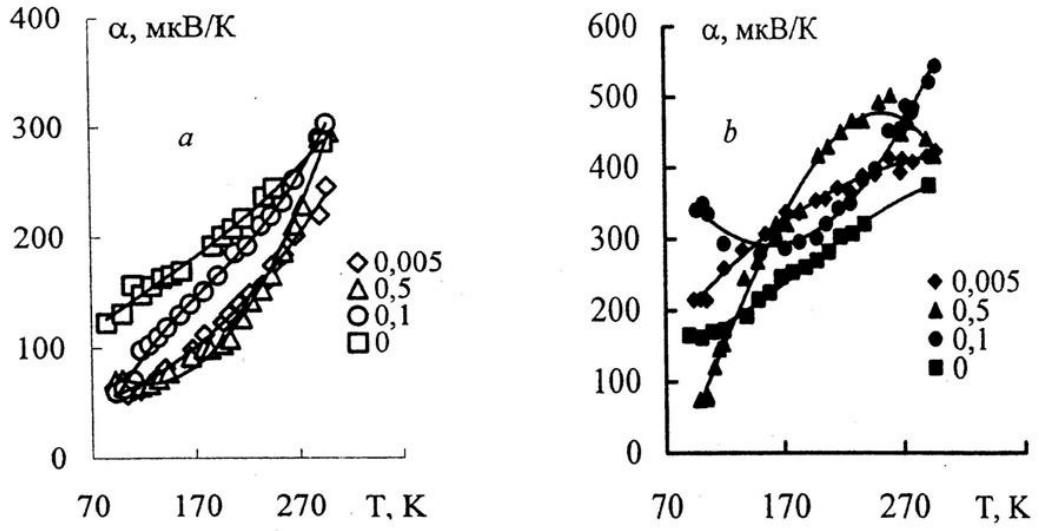

Рис. 1. Температурная зависимость термо-э.д.с. монокристаллов PbTe с избытком свинца: а - до отжига, б - после отжига

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 возрастает. Лишь для образца с избытком 0,1 ат. % Pb с ростом температуры а при низких температурах (80-170 К) уменьшается, а затем растет (рис. 1, *б*).

Температурная зависимость электропроводности образцов приведена на рис. 2.

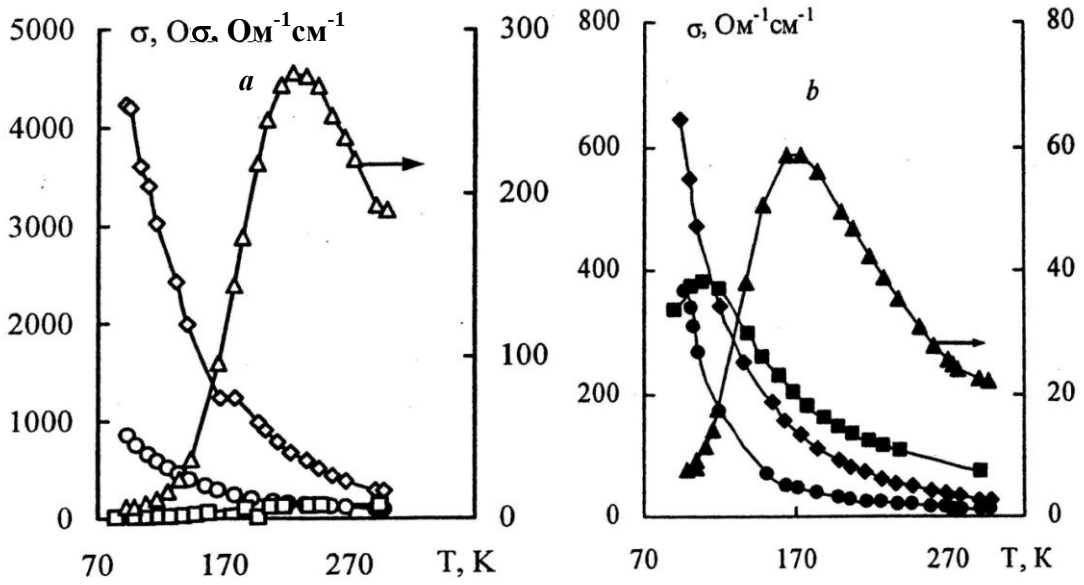

Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов PbTe с избытком свинца:
а - *до отжига,* б - *после отжига*

Как следует из рисунка 2, для неотожженных образцов PbTe с избытком 0,005 ат. % Pb и 0,1 ат. % Pb 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 PbTe с избытком 0,5 ат. % Pb электропроводность а 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 PbTe с избытком 0,5 ат. % Pb сдвигается в область низких температур.

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, ионизируясь, 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.

Температура, соответствующая максимуму в зависимости $\sigma(T)$ и температура смены типа проводимости для образца, содержащего 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.

Список литературы / References

1. *Патли Е.* Сульфид, селенид и теллурид свинца // Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. Под ред. Хогарта М.: Мир, 1968. С. 99-143.
2. *Равич Ю.И.* О свойствах халькогенидов свинца. // Материалы, используемые полупроводниковых приборах. Под ред. Хогарта М.: Мир, 1968. С. 273-301.
3. *Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А.* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
4. *Гавалешко Н.П., Горлей П.Н., Шендеровский В.А*. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. Киев: Наукова думка, 1984. 287 с.
5. *Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровиков Р.П., Симагов В.А.* Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М.: Наука, 1974. 168 с.