

## НЕОДНОРОДНОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ PbTe

**З.Ф. АГАЕВ, Г.З. БАГИЕВА, Э.А. АЛЛАХВЕРДИЕВ, Д.Ш. АБДИНОВ**

*Институт Физики НАН Азербайджана  
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида 33*

В области температур  $\sim 80\div 300\text{K}$  исследованы удельная электропроводность, удельная термоэдс и коэффициент Холла монокристаллов PbTe, выращенных методом Бриджмена в различных направлениях относительно их роста. Обнаружена неоднородность электрических свойств в направлении роста кристаллов, что объясняется сдвигом области устойчивости в теллуриде свинца в сторону теллура и выделением при затвердевании, в первую очередь, кристалла с избытком Te. Температурные зависимости электрических параметров кристаллов удовлетворительно объясняются наличием акцепторных уровней и моделью двух валентных зон.

### ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические свойства теллурида свинца были исследованы многократно [1-3]. Это обусловлено, в первую очередь, высокой термоэлектрической добротностью этого материала в области температур  $\sim 300\div 600^\circ\text{C}$ . Однако, в большинстве случаев, исследования проводились на поликристаллических структурах. Трудность выращивания монокристаллов PbTe, близких по составу к стехиометрии [3], затрудняет получение однозначных данных по их электрическим свойствам. Исследование области устойчивости теллурида свинца показывает, что ее расположение, относительно стехиометрического состава, сдвинуто в сторону теллура [3] и при затвердевании из стехиометрического расплава, в первую очередь, выпадает твердая фаза с избытком теллура. Это приводит к тому, что кристаллы PbTe обладают заметным отклонением от стехиометрии и имеют достаточно высокую концентрацию носителей тока.

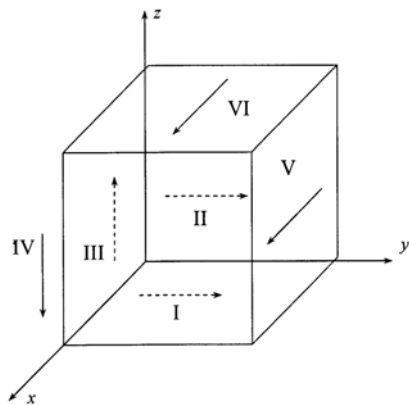
В данной работе исследовались электрические свойства монокристаллов PbTe в интервале температур  $80\div 300\text{K}$  в различных направлениях относительно направления их роста для получения информации о влиянии неоднородности состава, обусловленной спецификой кристаллизации, на электрические свойства.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методики синтеза и выращивания монокристаллов описаны в [4]. Образцы для измерений вырезали из средней части монокристаллических слитков длиной  $\sim 3\text{см}$  на электроискровой установке, и они имели размеры  $(9\times 9\times 9)\text{мм}^3$ . Для удаления нарушенного слоя, образующегося на поверхности образцов при резке, их обрабатывали электрохимическим травлением в растворе  $\text{KOH}+\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6+\text{H}_2\text{O}$  при  $\sim 300\text{K}$  [4].

Значения удельной электропроводности ( $\sigma$ ), удельной термоэдс ( $\alpha$ ) и коэффициента Холла ( $R_x$ ) измеряли при постоянном токе вдоль роста монокристаллических слитков и в двух перпендикулярных к нему направлениях по методике, описанной в [5]. При этом в каждом направлении зонды для измерения холловского напряжения и термоэдс были установлены поочередно на всех

взаимно перпендикулярных гранях куба. Измерительные зонды представляют собой медные проволоки диаметром 0,06мм, которые припаиваются на точечные контакты диаметром 0,10мм. Схема измерения электрических параметров



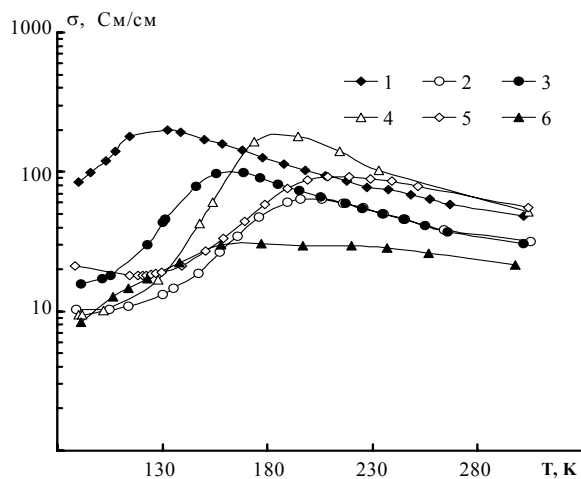
кристалла по различным направлениям представлена на Рис. 1. Направление роста кристалла соответствует направлению оси Z. Стрелками на соответствующих гранях указаны направления измерения  $\sigma$  и  $\alpha$ . Градиент температуры при измерении удельной термоэдс в каждом случае направлен против соответствующей стрелки.

**Рис. 1.**

Схематическое изображение образца PbTe. Направление роста кристалла соответствует направлению оси Z. Стрелками на соответствующих гранях указаны направления измерения  $\sigma$  и  $\alpha$ .

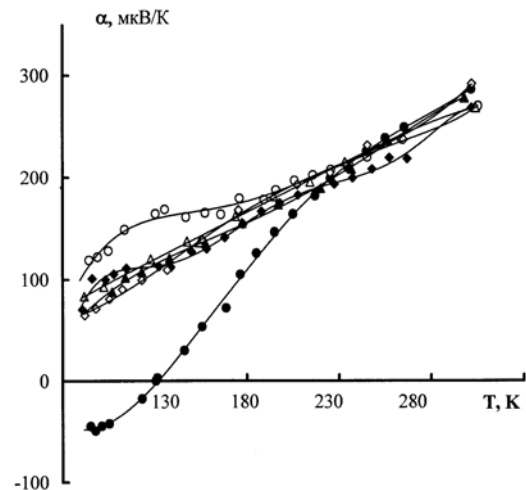
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты измерений представлены на Рис.2-Рис.4. Видно, что характер температурной зависимости  $\sigma$  во всех направлениях измерений одинаковый:  $\sigma$  с ростом температуры растет, в интервале ~140-180К достигает максимума, а затем несколько падает. Значения и температурная зависимость  $\sigma$  при установлении измерительных зондов вдоль роста кристалла (кривые 3 и 4) на смежных гранях III, IV и перпендикулярно направлению роста (кривые 2, 5) на смежных гранях II, V близки друг к другу. Значительно отличаются значения  $\sigma$  (особенно при низких температурах) в случае, когда зонды установлены на противоположных гранях I и VI (кривые 1 и 6), перпендикулярных направлению роста кристаллов.



**Рис.2.**

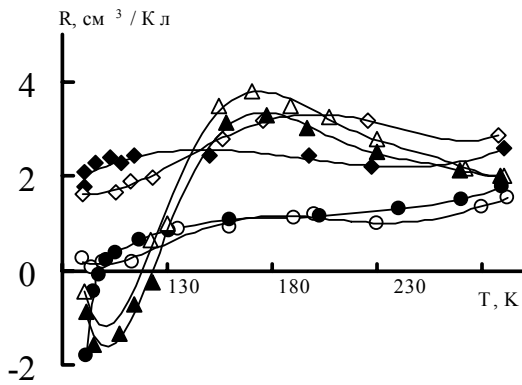
Температурная зависимость коэффициента электропроводности монокристаллов PbTe. Номера кривых соответствуют номерам грани образца приведенного на Рис. 1.



**Рис.3.**

Температурная зависимость коэффициента термоэдс монокристаллов PbTe. Обозначения те же, что и на Рис.2.

Значения удельной термоэдс во всех случаях (кроме крив. 3) близки друг к другу, с уменьшением температуры уменьшаются, а их знак - положительный. В случае, когда градиент температуры  $\Delta T$  направлен противоположно направлению роста кристалла, т.е. противоположно оси Z, удельная термоэдс при температурах ниже ~130К меняет знак и становится отрицательной.



Знак коэффициента Холла при температурах выше  $\sim 120\text{K}$  во всех случаях положителен и его значение слабо зависит от температуры. В случае же направлений III, IV, VI при температурах ниже  $\sim 100, 110, 120\text{K}$ , соответственно, знак коэффициента Холла отрицательный (кривые 3, 4, 6).

**Рис.4.**

Температурная зависимость коэффициента Холла монокристаллов PbTe. Обозначения те же, что и на Рис.2.

Для объяснения полученных результатов используется представление о специфике кристаллизации PbTe и предложенная в [6] модель двух валентных зон.

Особенности фазовой диаграммы PbTe [3] затрудняют получение кристаллов близких по составу к стехиометрии. При затвердевании PbTe, у которого максимальная температура плавления смещена в сторону теллура, в первую очередь, выпадают кристаллы с избытком теллура, затем состав кристалла меняется в сторону увеличения содержания свинца. В специально нелегированных кристаллах PbTe концентрация носителей тока определяется имеющимся отклонением состава от стехиометрического. Избыток Pb в кристалле приводит к n-типу, а избыток Te – к p-типу проводимости. По данным [1] каждый избыточный атом Pb дает один свободный электрон в зоне проводимости, а каждый избыточный атом Te дает одну дырку в валентной зоне, а по данным [7] собственные точечные дефекты структуры как донорного, так и акцепторного типа являются двукратно заряженными. В нашем случае направление роста кристаллов соответствует направлению оси Z. Поэтому можно считать, что грань I и близкие к ней сечения, перпендикулярные оси Z, имеют избыток атомов Te, и по направлению оси Z происходит постепенное уменьшение избытка Te, и состав кристалла меняется в сторону увеличения содержания Pb.

Исследование области устойчивости теллурида свинца показывает, что область устойчивости, в основном, сдвинута в сторону теллура [3]. Поэтому кристаллы, полученные нами в ампулах, загруженных шихтой соответствующей стехиометрическому составу, будут иметь избыток теллура и обладать, в основном, p – типом проводимости. Действительно, данные Рис.2 подтверждают сказанное. Только в случае, когда градиент температуры направлен от грани VI образца, соответствующей наименьшему содержанию теллура (т.е. наибольшему содержанию Pb), при температурах ниже  $\sim 130\text{K}$  наблюдается n-тип проводимости. Это, по-видимому, обусловлено тем, что при температурах ниже  $\sim 130\text{K}$  в сечениях образца, расположенных ближе к грани VI,  $n_e\mu_e > n_p\mu_p$  (где  $n_e$ ,  $n_p$  и  $\mu_e$ ,  $\mu_p$  – концентрации и подвижности электронов и дырок, соответственно). С ростом температуры за счет ионизации акцепторных центров созданных избыточными атомами теллура удовлетворяется соотношение  $n_p\mu_p > n_e\mu_e$ , и знак  $\alpha$  становится положительным. Об этом свидетельствуют и температурные зависимости коэффициента Холла, измеренные в различных направлениях. Знак  $R_x$ , когда зонды для измерения холловского падения напряжения установлены ближе к грани VI (в области, где избыток Te мал), при температурах ниже  $100\text{-}120\text{K}$ , отрицательный. С ростом температуры знак  $R_x$  становится положительным, и в области температур  $\sim 130\text{-}300\text{K}$   $R_x$  слабо зависит от температуры. Концентрация дырок, вычисленная из

коэффициента Холла, в области температур выше  $\sim 180\text{K}$  составляет  $(2,2 \div 4,1) \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ .

Температурные зависимости  $\sigma$  показывают, что при  $\sim 80\text{K}$  в кристаллах РbTe существуют не полностью ионизированные акцепторные центры (вероятно, обусловленные избытком Te). С ростом температуры эти центры, ионизируясь, приводят к росту  $\sigma$ .

Параллельно происходит и изменение в структуре валентной зоны кристалла РbTe [3,6,8]. Так, анализ концентрационной и температурной зависимостей электрических и оптических свойств указывает на существование в РbTe второй валентной зоны (зоны тяжелых дырок) с относительно большой эффективной массой (около  $1,2m_0$ ). Энергетический зазор между краями тяжелых и легких дырок при низких температурах равен  $\sim 0,17\text{эВ}$  и с ростом температуры уменьшается со скоростью  $-4 \times 10^{-4} \text{эВ/К}$ , так что расстояние между краями зоны проводимости и зоной тяжелых дырок остается неизменным. Энергетический зазор между двумя валентными зонами при 0, 150 и 300 К соответственно равен 0,17; 0,14 и 0,04 эВ. Это приводит к росту относительной концентрации тяжелых дырок с повышением температуры, в результате чего увеличивается средняя эффективная масса дырок.

Таким образом, температурная зависимость  $\sigma$  будет определяться как увеличением концентрации носителей тока за счет ионизации акцепторных центров, так и уменьшением подвижности ( $\mu$ ) за счет увеличения эффективной массы дырок. Кроме этого, при температурах выше  $\sim 80\text{K}$  носители, в основном, рассеиваются на колебаниях решетки [3, 8, 9], что также приводит к уменьшению  $\mu$  и  $\sigma$  с ростом температуры.

По-видимому, до  $\sim 180\text{K}$  в температурной зависимости  $\sigma$  преобладающим является первый фактор и при  $180\text{K}$  акцепторные центры истощаются. Рост же удельной термоэдс во всей измеренной области температур обусловлен, видимо, ростом средней эффективной массы дырок с температурой.

Таким образом, данные, представленные на Рис.2-Рис.4., показывают, что электрические параметры монокристаллов РbTe, выращенные методом Бриджмена, вдоль роста кристаллов неоднородны, что обусловлено спецификой роста кристаллов. В направлении роста кристаллов концентрация избыточных, относительно стехиометрии, атомов Te уменьшается, что приводит к изменению электрических параметров вдоль кристаллов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в монокристаллах РbTe, полученных методом Бриджмена из стехиометрического состава, наблюдаются неоднородности электрических параметров в направлении роста кристаллов. Это объясняется сдвигом области устойчивости в РbTe в сторону теллура и выделением при затвердевании, в первую очередь, кристалла с избытком Te.

Наблюдаемые температурные зависимости электрических параметров удовлетворительно объясняются существованием в кристаллах акцепторных центров Te и моделью двух валентных зон.

1. Е Патли, *Материалы, используемые в полупроводниковых приборах*, М., Мир, (1968) 97.
2. Ю.И.Равич, *Материалы, используемые в полупроводниковых приборах*, М., Мир, (1968) 271.

3. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М., Наука, (1968) 382.*
4. З.Ф.Агаев, Э.А.Аллахвердиев, Г.М.Муртузов, Д.Ш.Абдинов, *Неорган. Материалы, 39 (2003) 543.*
5. А.С.Охотин, П. А.С.ушкарский, Р.П.Боровиков, В.А.Симонов, *Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М., Наука, (1974)168.*
6. R.N.Tauber, A.A.Machonis, B.J.Cadof, *J. Appl. Phys., 37 (1966) 4855.*
7. Д.Б.Чеснокова, М.И.Камчатка, *Неорган. Материалы, 37 (2001) 157.*
8. Е.И.Рогачева, И.М.Кривулькин, *ФТП, 36 (2002) 1040 .*
9. Д.М.Заячук, *ФТП, 31(1997) 217.*

### **PbTe MONOKRİSTALLARININ ELEKTRİK XASSƏLƏRİNİN QEYRİ – BİRCİNSLİLİYİ**

**Z.F. AĞAYEV, G.Z. BAĞIYEVA, E.Ə. ALLAHVERDİYEV, C.Ş. ABDİNOV**

Bridgman metodu ilə göyərdilmiş PbTe monokristallarının termoeçiq, elektrikeçirmə və Hall əmsalları 80÷300K temperatur intervalında, göyərmə istiqamətinə nəzərən müxtəlif istiqamətlərdə tədqiq edilmişdir. Qurğuşun telluriddə tarazlıq oblastının tellur tərəfə sürüşməsi və bərkimə zamanı ilk növbədə tellur artıqlığı olan kristalların əmələ gəlməsi nəticəsində, kristalın göyərmə istiqamətində elektrik xassələrinin qeyri - bircinsliliyi aşkar edilmişdir. Kristalların elektrik parametrlərinin temperatur asılılıqları akseptor səviyyələri və iki valent zonanın mövcud olması əsasında izah edilmişdir.

### **NON-HOMOGENITY OF ELECTRICAL PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS PbTe**

**Z.F. AGAYEV, G.Z. BAGIYEVA, E.A. ALLAHVERDIYEV, J.Sh. ABDINOV**

In the 80÷300K temperature range specific electric conductivity, thermo-e.m.f. and Hall factors have been investigated for PbTe single crystals grown by Bridgman method in various directions of their growth. Heterogeneity of electric properties in a direction of growth of crystals was found out, that explained by shift of the stability area in lead telluride to tellurium and allocation at hardening, first of all, a crystal with excess Te. Temperature dependences of electric parameters of crystals were good explained by presence of acceptor levels and the model of two valence zones.

Редактор: Дж.Абдинов