

УДК 621.38; 539.21; 537.322  
PACS number(s): 72.20.My; 73.50.Jt

## ГАЛЬВАНОМАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ І ТОНКИХ ПЛІВОК ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ, ЛЕГОВАНОГО НАТРІЄМ

С. Ольховська, О. Водоріз, Н. Щуркова, О. Рогачова

*Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”  
вул. Фрунзе 21, 61002 Харків, Україна  
e-mail: [rogacheva@kpi.kharkov.ua](mailto:rogacheva@kpi.kharkov.ua)*

Досліджено вплив легування натрієм та відхилю від стехіометрії при легуванні натрієм на гальваномагнітні властивості полікристалів телуриду свинцю в інтервалі температур 77–300 К. Показано, що введення у PbTe як домішкових, так і власних дефектів приводить до значного зниження рухливості носіїв заряду (дірок) внаслідок збільшення внеску розсіювання на дефектах кристалічної структури. Встановлено, що в епітаксціальних тонких плівках, які одержано методом термічного випаровування у вакуумі кристалів PbTe<Na>, можна досягти концентрації дірок до  $p_{77} \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  і значно підвищити рухливість носіїв заряду у порівнянні з масивним кристалом.

*Ключові слова:* телурид свинцю, полікристали, легування, натрій, нестехіометрія, склад, тонка плівка, електропровідність, коефіцієнт Холла, рухливість носіїв заряду, температура.

Кристали телуриду свинцю добре відомі як перспективні матеріали для використання у термоелектричних перетворювачах енергії, ІЧ-техніці, оптоелектроніці та інших галузях науки і техніки [1–3]. Розвиток нанотехнологій привертає увагу до розробки методів одержання низькорозмірних структур на основі PbTe з різними характеристиками та дослідженні їхніх властивостей. Важливим параметром, що дає змогу керувати електрофізичними і термоелектричними властивостями, є концентрація і рухливість носіїв заряду.

Відомо, що однією з основних домішок у PbTe, яка використовується для отримання кристалів телуриду свинцю з дірковим типом провідності, є натрій, введення якого у телурид свинцю дозволяє досягати високих (до  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) концентрацій носіїв заряду [1].

Мета цієї роботи – визначити вплив легування натрієм (1 ат.% Na) і додаткового відхилення від стехіометрії в бік надлишку телуру або свинцю на гальваномагнітні властивості полікристалів PbTe в інтервалі температур 77–300 К і порівняти характеристики кристалів PbTe<Na> і тонких плівок, що одержані з цих кристалів методом термічного випаровування у вакуумі.

Об'єктами дослідження були: 1) полікристали нелегованого стехіометричного телуриду свинцю; 2) полікристали PbTe, легovanого 1 ат.% Na шляхом катіонного заміщення (PbTe<Na>)<sup>1</sup>; 3) кристали PbTe<Na> із надлишком свинцю (0,1–1,0 ат.% Pb); 4) кристали PbTe<Na> з надлишком телуру (0,1–1,0 ат.% Te); 5) тонка плівка товщиною  $d = 340$  нм, що була одержана методом термічного випаровування у вакуумі кристалів PbTe<Na>.

Зразки PbTe<Na> із надлишком Pb і Te виготовляли методом прямого сплавлення PbTe<Na>, Pb і Te у вакуумованих кварцових ампулах. Після витримки розплаву за температури  $1400 \pm 10$  К упродовж 5–6 год під час використання вібраційного перемішування температуру печі знижували до  $820 \pm 10$  К і за цієї температури зразки відпалювали 250 год. із подальшим охолодженням до кімнатної температури. Тонкі плівки PbTe<Na> вирощували методом термічного випаровування у вакуумі кристалів PbTe<Na> на підкладки (001) KCl, які підтримували за температури  $520 \pm 10$  К. Електропровідність  $\sigma$  та коефіцієнт Холла  $R_H$  вимірювали при використанні постійного струму через зразок та постійного магнітного поля з індукцією 1 Тл. Похибка вимірювання  $\sigma$  і  $R_H$  не перевищувала  $\pm 5\%$ . Холлівську концентрацію носіїв заряду (дірок)  $p_H$  розраховували за наявності тільки носіїв заряду одного типу за формулою  $p_H = r/(e \cdot R_H)$ , де холл-фактор  $r = 1$ , а холлівську рухливість носіїв заряду – як  $\mu_H = \sigma \cdot R_H$ . Вимірювання електропровідності  $\sigma$  та коефіцієнта Холла  $R_H$  проводили на зразках розміром  $10 \times 3 \times 2$  мм, у якості контактів використовували індій. Для більшості кристалів і для тонкої плівки було одержано температурні залежності  $\sigma$  і  $R_H$  в інтервалі 77–300 К.

Вимірювання  $R_H$  засвідчили, що всі одержані кристали і плівка мали дірковий тип провідності. Спостереження  $p$ -типу провідності у нелегованому стехіометричному телуриді свинцю звичайно пояснюють незначним відхиленням максимуму на кривих ліквідусу та солідусу в системі Pb–Te від стехіометричного складу [1, 2].

Під час переходу від стехіометричного нелегованого PbTe до кристала PbTe<Na>, тобто в разі введення в катіонну підгратку телуриду свинцю 1 ат.% домішки натрію, спостерігається зростання концентрації дірок від  $p_{77} = 3,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для PbTe до  $p_{77} = 2,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  для PbTe<Na>. При цьому рухливість дірок різко зменшується від  $\mu_H^{77} = 11\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  до  $\mu_H^{77} = 160 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  (рис. 1, а).

Аналіз температурних залежностей гальваномагнітних властивостей засвідчив, що, як і у стехіометричному  $p$ -PbTe, у кристалах PbTe<Na> без і з відхиленням від стехіометрії, простежується підвищення  $R_H$  з температурою, причому відносне зростання  $R_H$  з температурою збільшується у разі введення домішки Na (рис. 1, б). Ріст коефіцієнта Холла з температурою звичайно пов'язують зі складною структурою валентної зони PbTe, яка містить легку та важку підзони із різною щільністю дозволених електронних станів [1, 2].

Що стосується рухливості дірок, то під час введення Na у PbTe не лише зменшується  $\mu_H$ , але змінюється і характер температурних залежностей  $\mu_H(T)$ . У стехіометричному PbTe рухливість дірок знижується в разі підвищення температури (рис. 1, а), що притаманне виродженим напівпровідникам, і степеневий коефіцієнт  $\nu$  у температурній залежності  $\mu_H \sim T^{-\nu}$ , який було визначено через побудову логарифмічних залежностей  $\ln \mu_H (\ln T)$ , дорівнює  $\nu = 2,75 \pm 0,15$ . Це значення добре узгоджується з

<sup>1</sup> Зразки (PbTe<Na>) були виготовлені в НВП “Квант” (м. Москва, Росія)

відомими науковими даними [1] і свідчить про те, що переважним механізмом розсіяння носіїв заряду є розсіяння на акустичних коливаннях кристалічної ґратки.

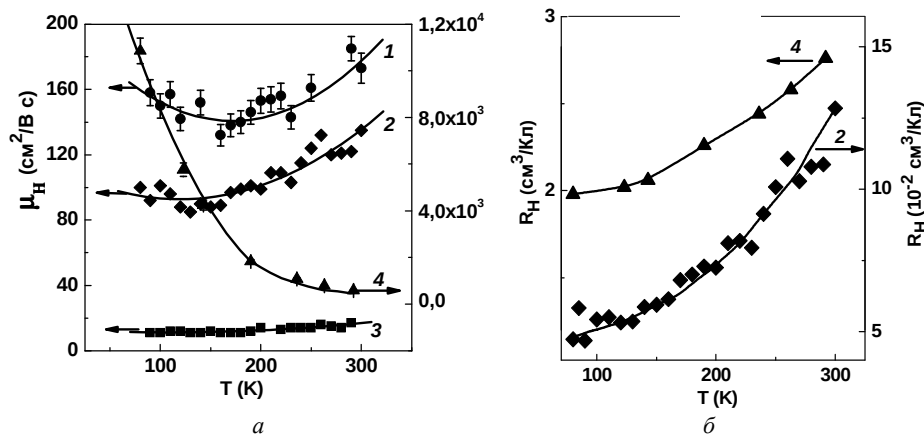


Рис.1. Температурні залежності коефіцієнта Холла  $R_H$  (а) та рухливості носіїв заряду  $\mu_H$  (б): 1 – кристал  $\text{PbTe}<\text{Na}>$ ; 2 –  $\text{PbTe}<\text{Na}> + 0,1 \text{ ат.}\% \text{ Te}$ ; 3 –  $\text{PbTe}<\text{Na}> + 1 \text{ ат.}\% \text{ Te}$ ; 4 –  $\text{PbTe}$  нелегований

Температурні залежності  $\mu_H$  для легованих кристалів  $\text{PbTe}<\text{Na}>$ , а також для кристалів  $\text{PbTe}<\text{Na}>$ , що містять додатково 0,1–1 % надлишкового телуру або свинцю, свідчать про те, що переважним механізмом розсіяння носіїв заряду стає розсіяння на домішках та структурних дефектах кристалічної ґратки (рис. 1, а).

На рис. 2 наведено залежності  $R_H$  і  $\mu_H$  від надлишків телуру та свинцю у легованому натрієм телуриді свинцю ( $\text{PbTe}<\text{Na}>$ ) за кімнатної температури. Видно, що введення  $\sim 0,1 \text{ ат.}\% \text{ Pb}$  та  $\sim 0,2 \text{ ат.}\% \text{ Te}$  приводить до зниження  $R_H$  і  $\mu_H$ , але в разі подальшого відхилення від стехіометрії як у бік Pb, так і у бік Te, коефіцієнт Холла та рухливість дірок майже не змінюються. Як наслідок на обох залежностях простежується чітко визначений максимум.

Із наведених на рис. 2 даних можна, по-перше, зробити висновок, що введення Na спричинює розширення області гомогенності  $\text{PbTe}$  від  $\sim 0,01\text{--}0,02 \text{ ат.}\%$  у системі Pb–Te [1, 2] до  $\sim 0,3 \text{ ат.}\%$  у системі Pb–Na–Te. По-друге, бачимо, що відхилення від стехіометрії приводить до додаткового зниження рухливості дірок, що є результатом введення у телурид свинцю додаткових структурних дефектів. Найімовірнішими дефектами, що створюються при відхиленні від стехіометрії у бік надлишку Te, є катіонні вакансії, які відіграють роль акцепторної домішки, що постачає додаткові дірки, збільшуючи концентрацію носіїв заряду  $p$ -типу. Під час відхилення від стехіометрії у бік надлишку свинцю найімовірніше створення аніонних вакансій або розташування атомів Pb у міжвузловинах. В обох випадках повинні з'явитися носії  $n$ -типу, які будуть частково компенсувати дію дірок. У разі розрахування концентрацій та рухливостей дірок і електронів потрібно використовувати формули для двох типів носіїв заряду.

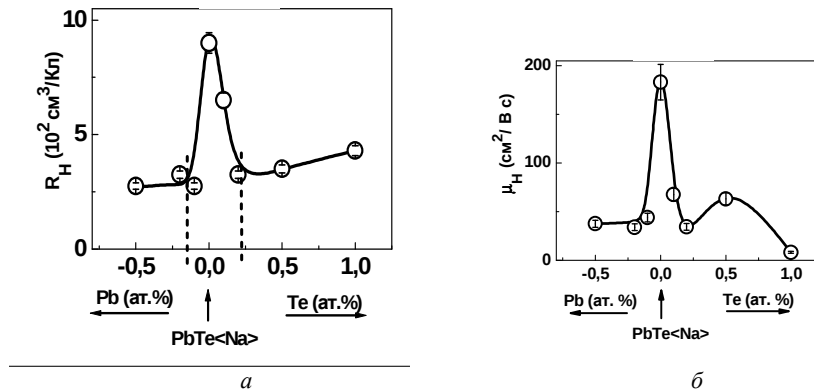


Рис. 2. Залежність коефіцієнта Холла  $R_H$  (а) і рухливості дірок (б) телуриду свинцю, легованого натрієм ( $\text{PbTe}<\text{Na}>$ ), від концентрації надлишкових телуру Те та свинцю Pb за кімнатної температури

Тонка плівка товщиною  $d = 340 \text{ нм}$ , що була вирощена методом термічного випаровування у вакуумі кристалів  $\text{PbTe}<\text{Na}>$ , мала дірковий тип провідності, на відміну від плівок, що виготовлялися раніше зі стехіометричного нелегованого  $\text{PbTe}$  і мали електронну провідність (наприклад [4, 5]). Порівняння значень концентрації дірок  $p$  у масивному кристалі  $\text{PbTe}<\text{Na}>$ , що використовувався як шихта, і в тонкій плівці товщиною  $d = 340 \text{ нм}$  показало, що концентрація дірок у цій плівці дорівнювала  $p_{77} = 4,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , тобто була нижчою, ніж у масивному кристалі, що використовувався як шихта. Крім того, рухливість носіїв заряду у тонкій плівці була вищою, ніж у масивному кристалі:  $\mu_H^{77} = 160 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  у кристалі  $\text{PbTe}<\text{Na}>$  і  $\mu_H^{77} = 1220 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  у тонкій плівці. Дослідження температурної залежності  $\mu_H$  тонкої плівки (рис. 3) засвідчило, що в інтервалі 77–300 К рухливість носіїв заряду знижується в разі підвищення температури (на відміну від масивного кристала  $\text{PbTe}<\text{Na}>$ ) і степеневий коефіцієнт у температурній залежності  $\mu_H$  становить  $\nu = 1,5 \pm 0,1$ . Це свідчить про те, що переважним механізмом розсіяння у плівці є розсіяння на акустичних коливаннях кристалічної ґратки, а не на структурних дефектах, як у кристалі  $\text{PbTe}<\text{Na}>$ , і причиною цього є висока структурна досконалість епітаксialьної плівки. Зменшення величини степеневого коефіцієнта  $\nu$  порівняно з нелегованим кристалом  $\text{PbTe}$  свідчить про збільшення внеску розсіяння на об'ємних дефектах і на поверхні внаслідок легування натрієм та переходу у тонкоплівковий стан.

Введення 1 ат. % Na у стехіометричний  $p$ - $\text{PbTe}$  збільшує концентрацію дірок до  $p_{77} = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  та різко зменшує рухливість дірок.

Легування  $\text{PbTe}$  натрієм зумовлює збільшення області гомогенності  $\text{PbTe}$  (до  $\sim 0,3 \text{ ат. \%}$  при 300 К). Відхилення від стехіометрії у бік надлишку Pb та Te зменшує коефіцієнт Холла та рухливість дірок.

Введення у телурид свинцю Na та надлишкових Pb та Te змінює переважний механізм розсіяння носіїв заряду з розсіяння на акустичних фонах на домішкове (дефектне) розсіяння.

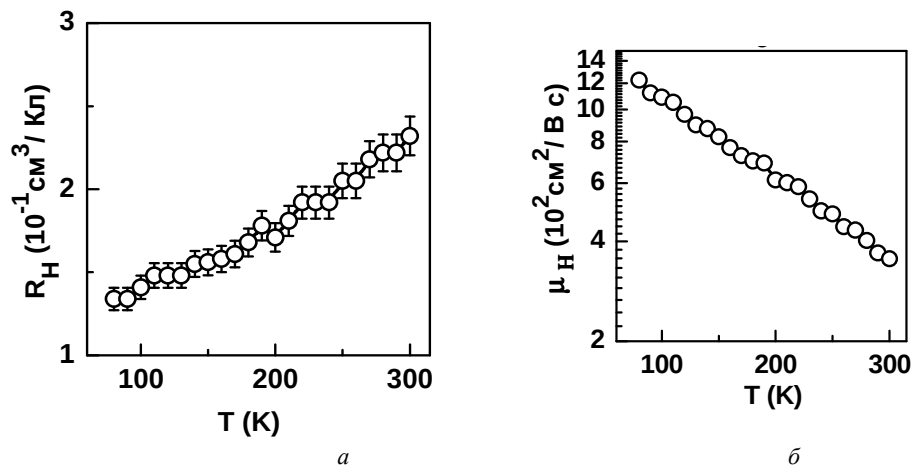


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнта Холла  $R_H$  (а) та рухливості дірок (б) тонкої плівки товщиною  $d = 340$  нм, вирощеної методом термічного випаровування у вакуумі кристалів телуриду свинцю, легованого натрієм (PbTe<Na>)

У PbTe<Na> без і з відхиленням від стехіометрії, як і в  $p$ -PbTe, простежують зростання  $R_H$  з температурою, що пов'язане зі складною структурою валентної зони PbTe. Швидкість зростання  $R_H$  з температурою збільшується під час введення домішок (Na, Pb, Te).

Методом термічного випаровування кристалів PbTe<Na> одержано тонку плівку ( $d=340$  нм) з концентрацією дірок  $p_{77}=4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  та з рухливістю значно більшою, ніж у масиві. Переважним механізмом розсіювання у плівці є розсіювання на акустичних коливаннях ґратки.

Робота виконувалась за грантом № Ф25.2/189-2008 Державного Фонду Фундаментальних Досліджень України.

1. Равич Ю. И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS / Ю. И. Равич, Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов. – М. : Наука, 1968. – 384 с.
2. Abrikosov N. Kh. Semiconductor Materials Based on  $A^4B^6$  Compounds. / N.Kh. Abrikosov. – М. : Nauka, 1975. – 192 p.
3. CRC Handbook of Thermoelectrics / [ed. by D. M. Rowe]. – Florida: Boca Raton, 1995. – 701 p.
4. Rogacheva E. Oscillatory behavior of the transport properties in PbTe quantum wells / Rogacheva E., Nashchekina O., Grigorov S. et al. // Nanotechnology. – 2003. – Vol. 14, N 1. – P. 53–59.
5. Rogacheva E. Effect of non-stoichiometry on oxidation processes in n-PbTe thin films / Rogacheva E., Tavrina T., Nashchekina O. et al. // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 423, N 2. – P. 257–261.

**GALVANOMAGNETIC PROPERTIES OF CRYSTALS AND THIN FILMS OF LEAD  
TELLURIDE DOPED WITH SODIUM****S. Ol'hovskaya, O. Vodoriz, N. Schurkova, O. Rogachova**

*National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute"  
Frunze Str., 21, 61002 Kharkov, Ukraine  
e-mail: [rogacheva@kpi.kharkov.ua](mailto:rogacheva@kpi.kharkov.ua)*

The influence of doping with sodium and deviation from stoichiometry under doping with sodium on the galvanomagnetic properties of lead telluride polycrystals was studied in the temperature range 77-300 K. It was shown that the introduction of both impurity and native defects into PbTe leads to a significant decrease in charge carrier (hole) mobility due to an increased contribution of scattering by defects of the crystal structure. It was established that in epitaxial thin films prepared by thermal evaporation of PbTe<Na> crystals in vacuum, one can attain hole concentration up to  $p_{77} \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  and substantially increase charge carrier mobility in comparison with bulk crystals.

**Key words:** lead telluride, polycrystals, doping, sodium, nonstoichiometry, composition, thin film, electrical conductivity, Hall coefficient, charge carrier mobility, temperature.

**ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ И ТОНКИХ ПЛЕНОК  
ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА, ЛЕГИРОВАННОГО НАТРИЕМ****С. Ольховская, О. Водорез, Н. Щуркова, Е. Рогачева**

*Национальный Технический Университет  
"Харьковский политехнический институт"  
ул. Фрунзе 21, 61002 Харьков, Украина  
e-mail: [rogacheva@kpi.kharkov.ua](mailto:rogacheva@kpi.kharkov.ua)*

Исследовано влияние легирования натрием и отклонения от стехиометрии при легировании натрием на гальваномагнитные свойства поликристаллов теллурида свинца в интервале температур 77–300 К. Показано, что введение в PbTe как примесных, так и собственных дефектов приводит к значительному снижению подвижности носителей заряда (дырок) вследствие увеличения вклада рассеяния на дефектах кристаллической структуры. Установлено, что в эпитаксиальных тонких пленках, полученных методом термического испарения в вакууме кристаллов PbTe<Na>, можно получать концентрацию дырок  $p_{77} \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и значительно увеличивать подвижность носителей заряда по сравнению с массивным кристаллом.

**Ключевые слова:** теллурид свинца, поликристаллы, легирование, натрий, нестехиометрия, состав, тонкая пленка, электропроводность, коэффициент Холла, подвижность носителей заряда, температура.

Стаття надійшла до редколегії 21.05.2009  
Прийнята до друку 07.06.2010