

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТелЛУРИДА ВИСМУТА, ЛЕГИРОВАННОГО ИНДИЕМ

М. К. Житинская, С. А. Немов, Ю. И. Равич, Т. Г. Абайдулина,
В. В. Компанеев, Г. С. Бушмарина, И. А. Драбкин

Санкт-Петербургский государственный технический университет, 195251, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 марта 1993 г. Принята к печати 24 мая 1993 г.)

Предпринята попытка обнаружения примесных состояний индия в теллуриде висмута с помощью сложного двойного легирования. Обнаружены аномалии в термоэдс и коэффициенте Нернста—Эттингсгаузена при низких температурах в виде глубокого минимума в зависимостях от концентрации дырок. Стабилизация уровня Ферми при дополнительном легировании образцов с индием примесью хлора не наблюдалась, что свидетельствует об отсутствии примесных уровней индия выше вершины валентной зоны.

Теллурид висмута — узкощелевой полупроводниковый материал, широко используемый в термоэлектрических устройствах, поэтому проблема легирования теллурида висмута и твердых растворов на его основе представляет интерес с научной и практической точек зрения. Характер легирования полупроводников существенно зависит от существования и положения примесных энергетических уровней. Такие уровни были обнаружены и детально исследованы в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ [1, 2]. Исследуя характер легирования теллурида висмута индием, Розенберг и Штраус [3] пришли к выводу, что примесные состояния индия расположены внутри зоны проводимости Bi_2Te_3 . Расчеты, выполненные методом сильной связи [4], привели к заключению, что примеси IV группы, замещая Те в Bi_2Te_3 , создают резонансные состояния. Легирование Bi_2Te_3 атомами индия и олова недавно исследовалось экспериментально авторами [5, 6].

Опыт исследования резонансных уровней, связанных с индием и другими элементами III группы в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ [1], показал, что для обнаружения уровней эффективен метод дополнительного легирования электроактивной примесью, которая сама не создает уровней, но изменяет степень заполнения разрешенной зоны и примесной полосы. Признаком существования примесной полосы является стабилизация (пиннинг) химического потенциала при изменяющейся концентрации дополнительной примеси. В теллуриде висмута, легированном индием, такой дополнительной примесью может служить хлор, обладающий глубоким донорным действием.

В связи с этим в настоящей работе проводится комплексное исследование кинетических коэффициентов в теллуриде висмута как при легировании индием, так и при двойном легировании индием и хлором.

Эксперимент

Исследования проводились на монокристаллических образцах, изготовленных методом направленной кристаллизации. Состав образцов соответствовал формуле $(Bi_{1-x}In_x)_2Te_3$ ($x = 0.01$ соответствует $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Часть образцов представляла

с собой блочные кристаллы, состоящие из нескольких монокристаллов, слегка разориентированных друг относительно друга. Для этих образцов полученные результаты корректировались методом, использованным в [7]. Измерялись следующие независимые компоненты кинетических тензоров: коэффициенты Холла R_{123} и R_{321} , термоэдс S_{11} и S_{33} , электропроводности σ_{11} и коэффициенты Нернста-Эттингсгаузена Q_{123} и Q_{321} . Ось 3 в этих обозначениях соответствует направлению тригональной оси кристалла. Индексы при коэффициентах соответствуют в порядке их расположения: первый — направлению измеряемого электрического поля, второй — направлению электрического тока или градиента температуры, третий — направлению магнитного поля.

Измерения в основном производились в интервале температур 77—420 К. Концентрация носителей тока в соответствии с [8] определялась по формуле

$$n, p = |eR_{321}(77 \text{ K})|^{-1}.$$

Основные параметры исследованных образцов приведены в таблице. Температурные зависимости электропроводности, термоэдс и коэффициента Холла при легировании Bi_2Te_3 индием подобны полученным ранее для образцов, в которых соответствующие концентрации носителей тока создавались другими примесями. Температурная зависимость поперечного коэффициента Нернста-Эттингсгаузена изображена на рис. 1. Из рисунка видно, что величина Q изменяет знак при температуре ~ 300 К. Отметим, что оба коэффициента Q_{123} и Q_{321} изменяют знак при близких температурах для каждого образца. Отсюда следует, что температуру смены знака можно определять и успешно использовать при анализе экспериментальных данных как в монокристаллах, так и в блочных кристаллах.

Параметры исследованных образцов $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Te}_3$

№ образца	x	Структура образца	R_{321} , см ² /Кл (77 К)	R_{33} , см ² /В · с (77 К)	$p, 10^{19}$ см ⁻³	S_{11} мкВ/К (120 К)	$ Q_{123} \frac{e}{k}$ см ² /В · с (120 К)	m_e^*/m_0 (120 К)
1	0.005	Монокристаллические	0.5	545	1.25	74	150	0.485
2	0.005	То же	1.1	2120	0.57	96	290	0.29
3	0.005	» »	0.62	2660	1.0	56	270	0.26
4	0.005	» »	0.63	3060	1.0	70	—	—
5	0.005	» »	0.32	2100	2.6	60	70	0.61
6	0.01	Блочнo-кристаллические	1.16	2300	0.54	64	130	0.38
7	0.02	» »	1.10	22360	0.57	70	350	0.23
8	0.03	То же	1.16	1500	0.65	37	220	0.25
9	0.03	» »	0.97	1500	0.65	37	220	0.25
10	0.04	» »	1.11	—	0.56	70	200	—
11	0.06	» »	0.81	—	0.77	62	170	—

Введение хлора в Bi_2Te_3 , содержащий индий, изменяет тип проводимости с дырочного на электронный, в том числе в образцах, где концентрация хлора значительно меньше, чем индия. При увеличении содержания хлора концентрация электронов плавно увеличивается (рис. 2), отсутствует какая-либо стабилизация химического потенциала. Отсутствие заметной зависимости концентрации электронов от содержания дополнительной примеси в сериях с большим содержанием индия (4—6 ат%) связано с достижением предела растворимости хлора в Bi_2Te_3 .

Зависимости термоэдс и коэффициента Нернста-Эттингсгаузена от концентрации дырок при относительно низкой температуре 120 К имеют ярко выраженный минимум в образцах с индием при концентрации дырок порядка $(0.5—1) \cdot 10^{19}$ см⁻³. Из рис. 3 видно, что термоэдс в твердых растворах $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Te}_3$ снижается в 2—3 раза по сравнению с образцами Bi_2Te_3 без индия с той же

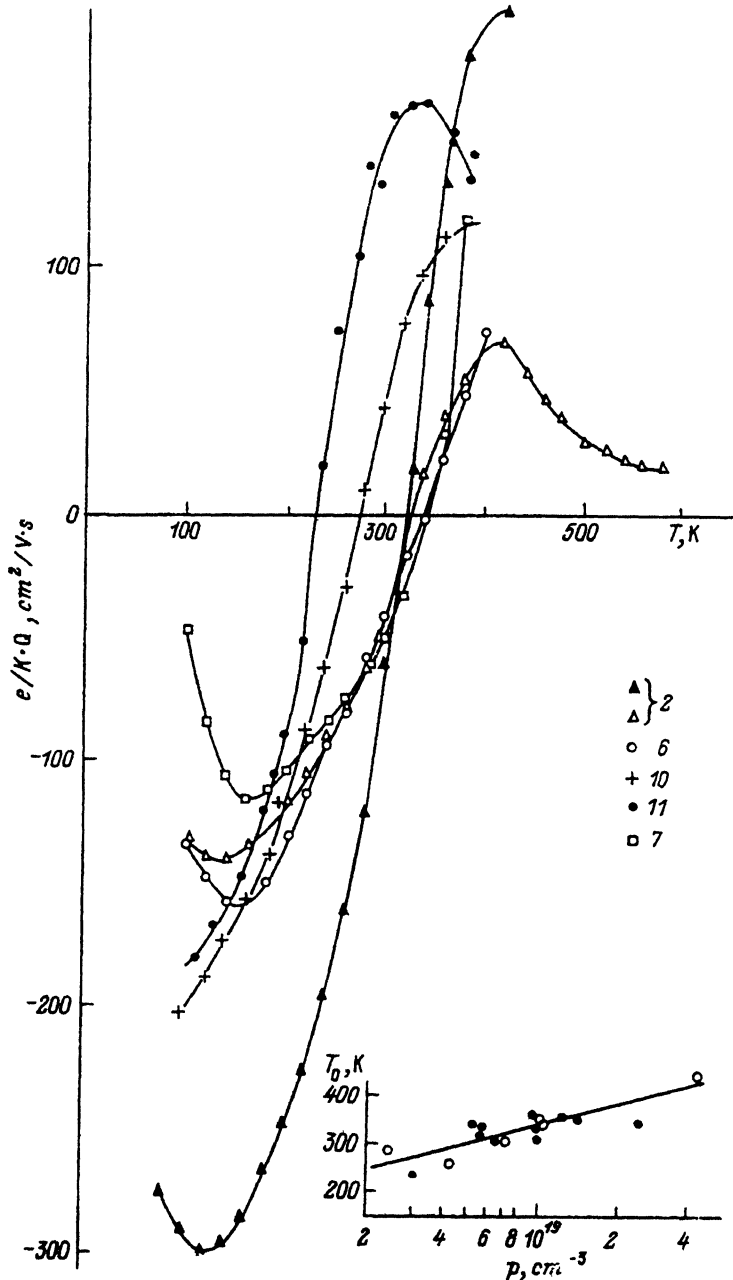


Рис. 1. Температурные зависимости Q_k для образцов $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Te}_3$ с различным содержанием индия. Номера образцов соответствуют номерам образцов в таблице. Для монокристалла № 2 представлены две компоненты Q : Q_{123} — черные треугольники; Q_{132} — треугольники. На вставке — зависимость температуры смены знака коэффициента Нернста-Эттингсгаузена T_0 от концентрации дырок p для тех же образцов.

концентрацией дырок. При тех же концентрациях дырок наблюдается снижение холловской подвижности при 77 К в 2—3 раза.

Полученные экспериментальные данные позволяют определить параметры зонной структуры твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Te}_3$ с концентрациями дырок менее $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При этих концентрациях в области температур ниже 160 К можно использовать однозонную модель [9]. Вычисления эффективной массы плотности состояний дырок в сильно вырожденных образцах производились по формуле [10]

$$\frac{m_d^*}{m_0} = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{T} n^{2/3} \frac{e}{k} \left(S_{11} - \frac{Q_{123}}{R_{123}\sigma_{11}}\right).$$

Результаты расчета m_d^* приведены в таблице. Значение эффективной массы $m_d^* = 0.45m_0$, полученное при относительно малом содержании индия (~ 1 ат%) и при концентрации дырок $\sim (1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, т. е. за пределами описанной раньше и обсуждаемой далее особенности в термоэдс и других эффектах, согласуется с полученными ранее данными для образцов Bi_2Te_3 без индия.

Ширина запрещенной зоны ε_g определялась путем анализа экспериментальных данных по эффекту Нернста-Эттингсгаузена в области смешанной электронно-дырочной проводимости как по температурной зависимости коэффициента Q_{123} , так и по концентрационной зависимости температуры смены знака эффекта. При содержаниях индия $x \leq 0.01$ было получено значение ε_g , экстраполированное к $T = 0 \text{ К}$: $\varepsilon_g \approx 0.2 \text{ эВ}$, как в нелегированном Bi_2Te_3 [9].

Полученные значения m_d^* и ε_g свидетельствуют о том, что введение индия до 1 ат% не влияет на параметры зонной структуры заметным образом.

Отсутствие стабилизации химического потенциала при введении дополнительной примеси хлора в образцы, содержащие индий, приводит к выводу, что в теллуриде висмута выше вершины валентной зоны нет примесных состояний индия, подобных обнаруженным в полупроводниках типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$.

Переходя к обсуждению минимума в зависимости термоэдс от концентрации дырок, отметим, что отсутствие заметной анизотропии термоэдс и высокая точность ее измерения ($\sim 5\%$) делают термоэдс особенно удобной при исследовании свойств материала. Минимум термоэдс и коэффициента Нернста-Эттингсгаузена наблюдаются при тех же концентрациях дырок, при которых в явлениях переноса начинает проявляться вклад дополнительных экстремумов валентной зоны [11]. Поэтому появление минимума может быть объяснено межзонным рассеянием носителей тока. В таком случае следует учесть, что участие примеси индия существенно облегчает изменение волнового вектора электрона при переходе в другой экстремум и тем самым увеличивает

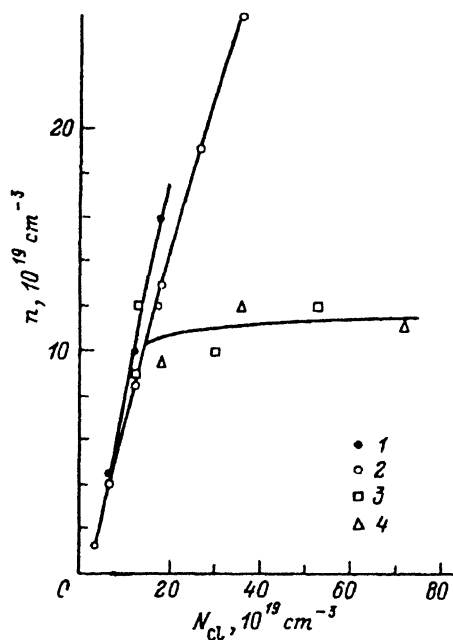


Рис. 2. Концентрация электронов n в образцах теллурида висмута, легированного атомами индия, в зависимости от количества дополнительно введенной примеси хлора N_{Cl} . N_{In} , ат%: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4.

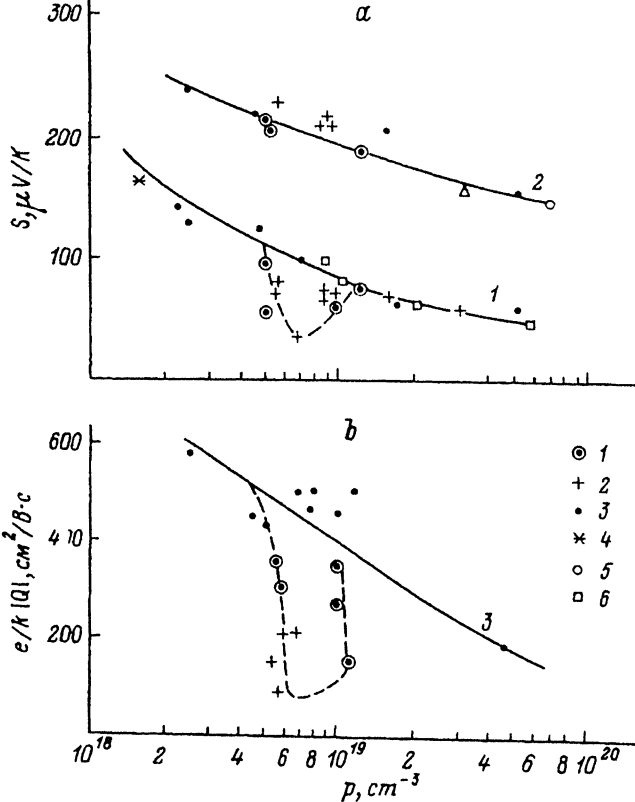


Рис. 3. Зависимости термоэдса S (а) и коэффициента Нернста-Эттингсгаузена $|Q \frac{e}{k}|$ (б) в теллуриде висмута с индием от концентрации дырок p . Сплошные линии — усредненные литературные данные для $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, не содержащего примеси In . T, K : зависимости 1, 3 — 120; 2 — 300. Точки: 1, 2 — наши данные для $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{In}$ (1 — монокристаллы, 2 — блочные кристаллы); данные для $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$: 3 — [9], 4 — [12], 5 — [11], 6 — [13].

интенсивность межзонного рассеяния и глубину минимума. При таком объяснении наблюдаемой особенности введение в заметном количестве других примесей и дефектов может также углубить минимум.

Вместе с тем возможно альтернативное объяснение обнаруженной особенности существованием примесной полосы вблизи края второй валентной зоны и резонансным рассеянием дырок на соответствующих примесных атомах или дефектах. Учитывая опыты по дополнительному легированию хлором, следует тогда предположить, что примесные состояния связаны с какими-либо собственными дефектами или атомами индия в положениях, отличающихся от занимаемых в исследованных образцах с хлором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В. И. Кайданов, Ю. И. Равич. УФН, 145, 51 (1985).
- [2] В. И. Кайданов, С. А. Немов, Ю. И. Равич. ФТП, 26, 201 (1992).
- [3] A. I. Rosenberg, A. J. Strauss. J. Phys. Chem. Sol., 19, 105 (1961).
- [4] P. Pecheur, G. Toussaint. Proc. 8th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion, 176. Nancy (1989).
- [5] С. А. Азоу, В. А. Кульбачинский, Г. А. Миронова, С. Я. Скипидаров. ФТП, 24, 283 (1990).
- [6] В. А. Кульбачинский, Н. А. Клокова, Я. Горак, П. Лоштяк, С. А. Азоу, Г. А. Миронова. ФТТ, 31, 205 (1989).

- [7] D. J. Ryden. J. Phys. C, 4, 1193 (1971).
- [8] В. В. Сологуб, А. Д. Голецкая, И. Г. Ланг, С. Т. Павлов. ФТТ, 15, 850 (1973).
- [9] М. К. Житинская, В. И. Кайданов, С. А. Немов. Деп. № 3628-76, 23.
- [10] Пленочные термоэлементы: физика и применение. М. (1985).
- [11] Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов. «Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 » (1972).
- [12] А. Д. Голецкая, В. В. Сологуб, С. С. Шалыт. ФТП, 5, 477 (1971).
- [13] G. Bergmann. Z. Naturforsch. 18a, 1169 (1963).
-

Редактор Т. А. Полянская