

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЭДС Bi_2Te_3 И $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 20 ГПА

В.А.Кульбачинский, В.В.Щенников, Я.Горак,
П.Лоитяк

Теллурид висмута имеет сложную фазовую диаграмму, которая исследовалась многими авторами [1-3]. Согласно полученным данным, в нем происходит структурный переход в ромбоэдрической фазе при давлении $P > 6$ ГПа. Сопротивление и термоэдс Bi_2Te_3 измерялись вдоль бинарной оси кристаллов p - и n -типов с концентрацией носителей 10^{19} см^{-3} при гидростатическом давлении до 9 ГПа [2]. Авторами обнаружен скачок сопротивления и термоэдс при давлении $P = 6.7$ ГПа, отвечающий фазовому переходу I-II. Из данных работы [2] следует, что при этом происходит переход полупроводник-металл. В диапазоне давлений 7-9 ГПа теллурид висмута является металлом с отрицательной величиной термоэдс $\alpha \approx 7$ мкВ/К, которая не зависит от типа проводимости исходного образца, так как при фазовом переходе I-II монокристалличность нарушается и концентрация носителей резко возрастает. Сопротивление и термоэдс металлической фазы практически не зависят от давления в диапазоне 7-9 ГПа. При температурах $T > 200$ К происходит переход в фазу III с приблизительно той же величиной термоэдс, что и у фазы II [1,2].

В настоящей работе исследовались сопротивление и термоэдс монокристаллических образцов Bi_2Te_3 p -типа с меньшей исходной концентрацией носителей, чем в работе [2], до существенно больших давлений $P \approx 20$ ГПа. Кроме этого, исследовано влияние давления до 20 ГПа на сопротивление и термоэдс монокристаллов твердых растворов $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.065$) p -типа с исходной концентрацией дырок $p = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

1. Образцы и методика измерений

Монокристаллы исследованных веществ приготавливались из элементов чистоты 99.999. Элементы Bi и Te брались в стехиометрическом соотношении. Для синтеза $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ индий и теллур брались в соотношении 2:3. Далее осуществлялись гомогенизация и синтез соединения. Монокристаллы выращивались методом Бриджмена. После роста монокристаллы отжигались и из заготовок выкальвывались образцы для измерений с характерными размерами $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ мм. Эти образцы помещались в отверстие диаметром 0.24 мм, выверленное в контейнере из катлинита, служившего передающей средой. Измерения проводились при комнатной температуре в камере высокого давления с пуансонами из синтетических алмазов, имеющих диаметр рабочей площадки 0.6 мм. Измерялись барические зависимости сопротивления и термоэдс [4,5]. Токовыми контактами служили пуансоны, потенциальные контакты выполнялись из платиновой ленты толщиной 0.05 мм и шириной 0.1 мм.

Измерения проводились также двухконтактным методом. При этом электрический контакт с образцом осуществлялся с помощью алмазных пуансонов. Учитывалась погрешность, вносимая ими в термоэдс. При измерениях использовался режим дискретного или монотонного изменения давления. В первом случае при фиксированном давлении одновременно измерялись сопротивление и термоэдс исследуемого образца. Во втором случае записывались термоэдс или сопротивление как функция усилия пресса, которое измерялось тензорезистивными датчиками. Давление в камере было проградуировано по фазовым переходам в реперных веществах [1,3,5]. Изменение формы образца в процессе сжатия при анализе данных не учитывалось. Погрешность определения давления $\approx 10\%$, относительная погрешность измерения сопротивления 5%, а термоэдс 20%.

2. Результаты измерений

Зависимости сопротивления и термоэдс у Bi_2Te_3 от давления приведены на рис. 1. До давлений 7 ГПа результаты согласуются с данными [2]. При более высоких давлениях термоэдс меняет знак на положительный. При давлениях более 12 ГПа наблюдается уменьшение термоэдс до ≈ 7 мкВ/К. При уменьшении давления знак термоэдс изменяется на отрицательный. Эксперименты показали, что в образцах после первого цикла сжатия происходят необратимые изменения концентрации носителей тока. Тенденция к смене знака термоэдс наблюдалась и в условиях гидростатического давления [2].

При повторных циклах изменения давления термоэдс достигает того же положительного значения в области высоких давлений, как и в первом цикле сжатия. Величина давления, при котором происходит в первом цикле смена знака термоэдс, зависит от исходной концентрации носителей тока и является характеристикой данного образца.

Зависимости сопротивления от давления в области до 9 ГПа согласуются с данными [1,2]. При $P \approx 7$ ГПа наблюдается изменение барического коэффициента сопротивления. При $P \approx 15$ ГПа наблюдается увеличение сопротивления (рис. 1).

Аналогичные измерения проведены с образцами $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$. На рис. 2 представлены зависимости термоэдс и сопротивления от давления при снятии по точкам и в непрерывном режиме при различных циклах нагружения. После первого цикла изменения давления термоэдс меняет знак и становится отрицательной. После нескольких циклов давления отчетливо проявляется особенность при $P \approx 7$ ГПа. Указанная особенность на зависимости сопротивления от давления также наблюдается только при циклировании давления (рис. 2). В области давлений $P \approx 15$ ГПа в $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ наблюдается особенность на сопротивлении, как и в Bi_2Te_3 .

3. Обсуждение результатов

Зависимость термоэдс от давления для Bi_2Te_3 до $P \approx 7$ ГПа качественно согласуется с данными [2]. Тот факт, что при нескольких циклах изменения давления термоэдс меняет знак и остается отрицательной величиной, свидетельствует о необратимых изменениях концентрации носителей тока в образцах. Изменяются парциальные

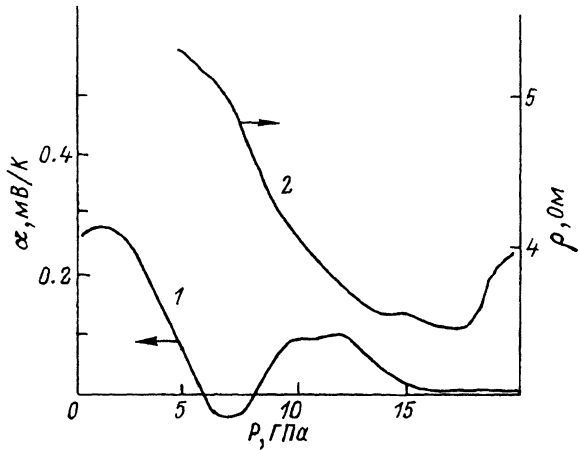


Рис. 1. Зависимости термоэдс (1) и сопротивления (2) образца Bi_2Te_3 от давления.

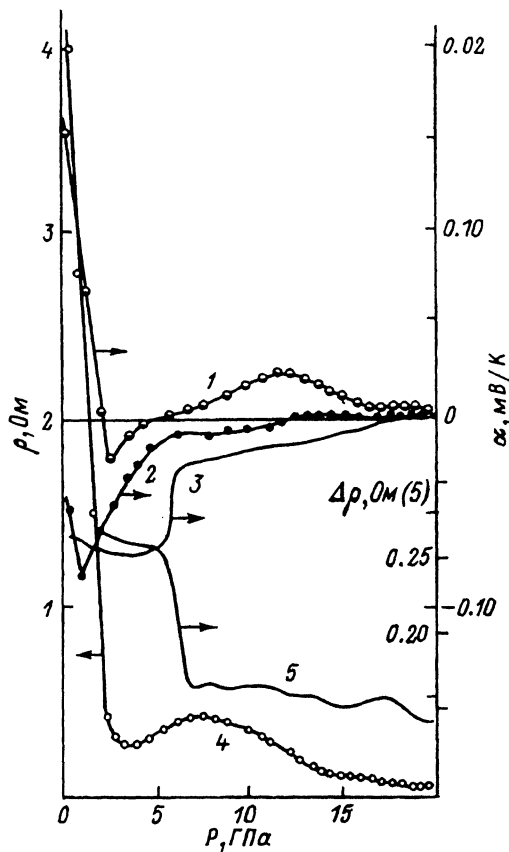


Рис. 2. Зависимости термоэдс (1—3) и сопротивления (4,5) от давления у образцов $\text{In}_{0.065}\text{Bi}_{1.935}\text{Te}_3$. Кривые 3,5 записаны в непрерывном режиме изменения давления. 1,4 — первый цикл создания давления, 2 — второй; 3,5 — вид зависимостей при четвертом и более циклах создания давления.

вклады электронов и дырок в термоэдс. Температурные зависимости термоэдс таких кристаллов имеют максимумы, свидетельствующие о биполярной проводимости [6]. Теллурид висмута имеет p -тип проводимости за счет образования антиструктурных дефектов. Индий препятствует образованию таких дефектов и снижает концентрацию дырок. Необратимые изменения термоэдс под давлением могут быть обусловлены изменением дефектности образца и, следовательно, концентрации носителей тока.

Из полученных данных видно, что термоэдс фазы высокого давления теллурида висмута (II) до 8 ГПа имеет величину ≈ -7 мкВ/К, а при более высоком давлении становится положительной величиной. Положительный знак термоэдс воспроизводится при нескольких пиках повышения давления при $P > 12$ ГПа. После нескольких циклов повышения давления до 20 ГПа зависимости сопротивления и термоэдс совпадают с полученными в условиях гидростатического давления до 9 ГПа [2] на образцах n -типа с высокой концентрацией носителей тока $\approx 10^{19}$ см $^{-3}$. Изломы на зависимостях сопротивления и термоэдс при фазовом переходе I-II проявляются даже более резко, чем в гидростатических условиях.

При $P > 15$ ГПа изменяется знак барического коэффициента сопротивления и сопротивление растет с ростом давления. Это можно трактовать как фазовый переход II-III, который наблюдался в [1,2] при повышении температуры. То обстоятельство, что этот переход не отражается практически на термоэдс, можно объяснить тем, что термоэдс двух металлических фаз II и III приблизительно одинаковы. К тому же термоэдс металлических фаз вообще менее чувствительны к наличию включений других фаз по сравнению с сопротивлением [6,7]. Что касается знака термоэдс металлической фазы, то можно отметить, что фазы высокого давления тетраэдрических полупроводников Ge, Si, GaP, HgTe, HgSe и др. обладают, как правило, положительными значениями термоэдс [5]. Например, в [8] положительный знак термоэдс объясняется тем, что под давлением растет число электронов, участвующих в образовании химической связи, что приводит к росту эффективной дырочной концентрации. Начальное же значение термоэдс согласуется с данными [9], измеренными для тех же образцов.

Сложное поведение термоэдс в наших экспериментах в условиях квазигидростатического давления (как и в [1,10]) показывает, что концентрация носителей заряда изменяется в первом цикле. Причем это изменение происходит не только у кристаллов Bi_2Te_3 , но и у твердых растворов $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 93-02-2832.

Список литературы

- [1] Верещагин Л.Ф., Атабаева Э.Я., Бенделиани Н.А. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 8. С. 2452-2454.
- [2] Khvostansev L.G., Orlov A.I., Abrikosov T.E., Chizhevskaya S.N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1982. V. 71. N 1. P. 49-53.
- [3] Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. М.: Металлургия, 1988. Т. 1. 464 с.

- [4] Пидильковский И.М., Шенников В.В., Глузман Н.Г. // ФТП. 1983. Т. 16. № 5. С. 958-960.
- [5] Шенников В.В. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 2. С. 33-40.
- [6] Шенников В.В. // ФММ. 1989. Т. 67. № 1. С. 93-96.
- [7] Шенников В.В., Штрапенин Г.Л. // Расплавы. 1990. № 6. С. 103-106.
- [8] Narita S., Egawa M., Suiro K., Katayama M., Mizukami S. // J. Appl. Phys. 1973. V. 2. N 3. P. 151-156.
- [9] Азоу С.А., Кульбачинский В.А., Миронова Г.А., Скипидаров С.Я. // ФТП. 1990. Т. 24. № 2. С. 283-286.
- [10] Ильина М.А., Ицкевич Е.С. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 8. С. 2496-2499.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
9 августа 1993 г.

УДК 535.375

© Физика твердого тела, том 36, № 2, 1994
Solid State Physics, vol. 36, N 2, 1994

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА 6H-SiC, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ

В.Н.Макаров, Д.А.Плоткин, А.В.Суворов

Возможность исследования структурного разупорядочения и фазовых трансформаций в имплантированных ионами материалах методом комбинационного рассеяния света (КРС) показана во многих работах, например [1-2]. В ряде случаев удается характеризовать не только качественные изменения в имплантированных слоях, но и дать некоторые количественные оценки [3].

Алюминий является важной акцепторной примесью для SiC, и легирование, в частности, осуществляется методом ионной имплантации. Условия имплантации оказывают большое влияние на свойства слоев, поэтому в настоящей работе методом КРС были исследованы структурные особенности 6H-SiC, имплантированного Al⁺ при различных температурах мишени T_M ($300 \leq T_M \leq 1800$ К). Имплантация проводилась в С грань (0001) пластин 6H-SiC с эпитаксиальными слоями *n*-типа проводимости, легированными азотом ($N_d - N_a \sim 10^{18}$ см⁻³), толщиной порядка 10 мкм. Энергия ионов Al⁺ составляла 90 кэВ, доза $\Phi = 5 \cdot 10^{16}$ см⁻².

Спектры КРС снимались при комнатной температуре на спектрометре ДФС-24 с возбуждением линией $\lambda_0 = 514.5$ нм Ar⁺ лазера. 6H-SiC является широкозонным материалом с $E_g = 3.06$ эВ ($T = 300$ К), прозрачным для видимого света. Однако в имплантированном SiC коэффициент поглощения света возрастает вследствие разупорядочения решетки и в аморфном SiC достигает значения $4 \cdot 10^4$ см⁻¹ для $\lambda = 514.5$ нм [4].

Спектр КРС исходного 6H-SiC приведен на рис. 1 (спектр 1). Полосы первого порядка имеют частоты 768, 791, 797 и 967 см⁻¹. В диапазоне 1450-1700 см⁻¹ наблюдается ряд полос, обусловленных процессами второго порядка (спектр 1а). На рис. 1 приведены также спектры имплантированных слоев (2-5).