

УДК 621.315.592

ТЕРМОЭДС МОНОКРИСТАЛЛОВ $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te <In>$

Ю. А. АБРАМЯН, К. З. ПАПАЗЯН

Институт радиофизики и электроники АН АрмССР

(Поступила в редакцию 21 октября 1985 г.)

Исследована температурная зависимость коэффициента термоэдс α монокристаллов $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$, легированных ~ 1 ат. % In . На основе экспериментальных данных и проведенных оценок найдено изменение положения уровня индия и ширины запрещенной зоны в зависимости от состава материала и процентного содержания индия. Дано качественное объяснение наблюдаемым эффектам.

В настоящее время большое внимание как с научной, так и с прикладной точек зрения привлекают исследования твердых растворов $PbTe$ — $SnTe$ — одного из наиболее важных материалов для фотоэлектроники и лазерной техники. Этим и объясняется то, что в основном исследуются их фотоэлектрические свойства и мало внимания уделяется их термоэлектрическим свойствам. Однако ряд исследований [1—3] показали, что этот материал может быть успешно применен в термоэлектричестве. В работе [4] приводится сравнительно высокое значение термоэлектрической добротности, $\sim 1,35 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$.

Введение In в сплавы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $x < 0,2$ приводит к появлению уровня ϵ_0 в зоне проводимости, фиксирующего энергию Ферми ϵ_F , если концентрация In превышает концентрацию других дефектов [5,6]. Уровень ϵ_0 уменьшается как с увеличением температуры [5,6], так и с увеличением x , причем уменьшаясь линейно с ростом x , ϵ_0 может пересечь энергетическую щель и выйти в валентную зону [7] (следует отметить, что пересечение с краями зон ϵ_C и ϵ_V не сопровождается особенностями в зависимости $\epsilon_0(x)$ — уровень движется, как бы не ощущая зонной структуры [7]).

В настоящей работе в диапазоне температур 77—370 К исследуется температурная зависимость коэффициента термоэдс монокристаллов $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ с примесью индия (~ 1 ат. %). Образцы n -типа выращивались методом пар—жидкость—кристалл (ПЖК). Индий вводился в процессе роста. Концентрация носителей при 77К составляла $\sim 5,7 \cdot 10^{15}$, а при 300К — $\sim 4,7 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. Метод ПЖК не обеспечивает равномерного распределения In вдоль выращиваемого слитка, поэтому исследованные образцы имели несколько различное содержание индия.

График зависимости $\alpha(T)$, приведенный на рис. 1, показывает, что максимумы кривых для трех исследованных образцов лежат в пределах ~ 400 —450 мкВ/град в диапазоне температур 90—100 К.

Из исследований эффекта Холла в работах [8, 9, 10] для

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ с различным процентным содержанием индия (N_{In}) следует, что с повышением N_{In} концентрация носителей в области примесной проводимости уменьшается.

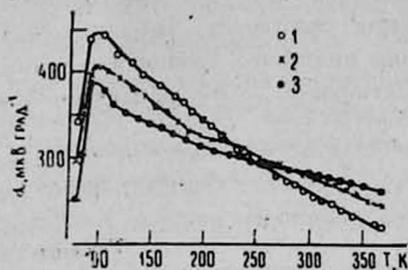


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента термоэдс для монокристаллов $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$, легированных ~ 1 ат. % In

По данным работ [3, 6—14] нами построена таблица, из которой видно, что с увеличением процентного содержания индия энергия активации индиевого уровня $\varepsilon_A = \varepsilon_C - \varepsilon_0$ растет. Этим и объясняется уменьшение концентрации носителей с увеличением N_{In} . С уменьшением концентрации носителей α увеличивается [15]. Следовательно, повышение N_{In} должно привести к росту α в области примесной проводимости. На основе вышесказанного можно предположить, что для трех образцов на рис. 1 $N_{In}(1) > N_{In}(2) > N_{In}(3)$.

Согласно [8—10] в области температур 20—100 К наступает полная ионизация примесей, т. е. концентрация носителей с повышением температуры в этой области почти не изменяется, а при температурах выше 100 К наступает область смешанной проводимости, т. е. концентрация носителей увеличивается. Этим, очевидно, можно объяснить наличие максимума у коэффициента термоэдс наших образцов в области температур 90—100 К, а также падение α при дальнейшем повышении температуры.

В работах [10, 13] сообщалось об увеличении ширины запрещенной зоны у $Pb_{1-x}Sn_xTe < In >$ с ростом процентного содержания индия. По нашему мнению это явление можно объяснить следующим образом. С повышением процентного содержания индия растет число локализованных электронов на уровне ε_0 , что увеличивает локальную перестройку решетки (смещение атомов) вокруг примесного центра. Вместе с тем при увеличении концентрации примесных центров взаимодействие их посредством полей упругих деформаций становится настолько большим, что изменение зарядового состояния примесных центров приобретает корреляционный характер, так как перестройка одного из центров повышает вероятность перестройки соседних [16—18]. Естественно, что при этом свойства образцов должны качественно измениться.

Из вышесказанного следует, что введение индия в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при $N_{In} \geq 0,5$ ат. % приводит к деформации решетки. Следовательно, можно провести аналогию между деформацией, вызванной введением индия, и деформацией, которая возникает при внешних давлениях. Согласно [11], уровень индия при внешних давлениях закреплен относительно середины запрещенной зоны. Поэтому можно предположить, что с повышением N_{In} энергия активации индиевого уровня растет за счет увеличения ширины запрещенной зоны, т. е. повышение процентного содержания индия

приводит к раздвижению L -зон (дна зоны проводимости и потолка валентной зоны), а уровень индия по отношению к середине запрещенной зоны не меняется. Из этого следует, что $\Delta \varepsilon_g = 2 \Delta \varepsilon_A$. Именно такая оценка в расчетах ширины запрещенной зоны ε_g использовалась нами при составлении таблицы. На основе этой таблицы была построена энергетическая диаграмма (рис. 2) зависимости положения индиевого уровня и ширины запрещенной зоны от x при различных значениях N_{In} , откуда следует, что

Энергетическое положение уровня индия ε_0 относительно дна зоны проводимости и ширина запрещенной зоны для $Pb_{1-x}Sn_xTe <In>$ при разных значениях x и N_{In} ($T = 77K$).

Таблица

x , ат. %	N_{In} , ат. %	ε_0 , мэВ	ε_g , мэВ	Примечание
0,1	—	—	154	При составлении таблицы использовались: скорость изменения ε_g с температурой $-4 \cdot 10^{-4}$ эВ·град $^{-1}$ [6];
0,1	0,5	+53 [3]	166	
0,1	1	+41	190	
0,1	2,7	+27	218	
0,2	—	—	99	скорость изменения уровня индия ε_0 с температурой $-(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ эВ·град $^{-1}$ [22];
0,2	0,5	-4	111	
0,2	1	-16	135	
0,2	2,7	-30	163	
0,22	—	—	89	зависимость ε_g от состава x при различных температурах T [14]:
0,22	0,7	-16 [9,10]	110	
0,22	1	-23 [9,10]	124	
0,22	2,7	-37 [9,10]	152	
0,25	—	—	72	$\varepsilon_g = 0,187 - 0,543x + \frac{4,5 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 50}$ эВ.
0,25	0,5	-33 [3,7]	84 [7]	
0,25	1	-45	108	
0,25	2,7	-59	136	

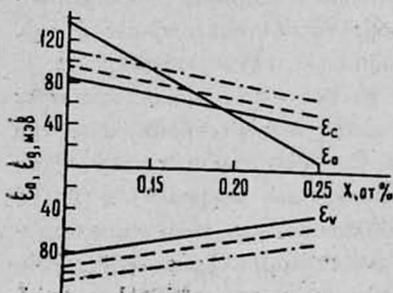


Рис. 2. Энергетическая диаграмма зависимости положения уровня индия ε_0 и ширины запрещенной зоны ε_g от состава x при разных значениях процентного содержания индия ($T = 77 K$)
 $N_{In} = 0,5$ (—); 1 (---);
2,7 ат. % (-.-.-).

скорость увеличения ε_A с повышением x равна $\partial \varepsilon_A / \partial x \approx 575$ мэВ/ат.%, а скорость увеличения ε_A с ростом N_{In} неравномерна: в диапазоне концентраций индия 0,5 — 1 ат.%, в среднем $\partial \varepsilon_A / \partial N_{In} \approx 24$ мэВ/ат.%, а в области 1 — 2,7 ат.%, $\partial \varepsilon_A / \partial N_{In} \approx 8,2$ мэВ/ат.%. Соответственно скорость увеличения ε_g с ростом N_{In} при $N_{In} = 0,5 - 1$ ат.%, в среднем будет $\partial \varepsilon_g / \partial N_{In} \approx 48$ мэВ/ат.%, а при $N_{In} = 1 - 2,7$ ат.%, $\partial \varepsilon_g / \partial N_{In} \approx 17$ мэВ/ат.%

Очевидно, что при большом содержании индия наступает насыщение деформации решетки, что можно связать с достижением предела упругости

материала при больших деформациях, выше которого начинается область остаточных деформаций. Этим, вероятно, можно объяснить ухудшение структурного совершенства кристалла при больших концентрациях индия [19] и неустойчивость сопротивления, наблюдаемую во многих работах. Уменьшением скорости $\partial \varepsilon_A / \partial N_{In}$ (при $N_{In} \geq 1$ ат. %) можно объяснить зависимость концентрации носителей тока от содержания индия, приведенную в работе [20]. Вместе с тем уменьшение влияния количества введенного индия на ε_g и ε_A и, соответственно, на концентрацию носителей n можно объяснить также изоструктурным фазовым переходом к четверному соединению $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}In_yTe$, как это предлагается в [21].

В заключение следует отметить, что увеличение ширины запрещенной зоны, т. е. эффективной массы носителей, также может сказаться на росте α [15] с повышением процентного содержания индия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полистанский Ю. Г. и др. Электронная техника, Материалы, 11 (196), 76 (1984).
2. Александрова Е. А. и др. Электронная техника, Материалы, 12 (197), 67 (1984).
3. Грузинов Б. Ф. и др. ФТП, 13, 330 (1979).
4. Охотин А. С. и др. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. Изд. Наука, М., 1974.
5. Аверкин А. А. и др. ФТП, 5, 91 (1971).
6. Андреев Ю. В. и др. ФТП, 9, 1873 (1975).
7. Акимов Б. А. и др. ФТП, 13, 752 (1979).
8. Гейман К. И. и др. ФТП, 11, 946 (1977).
9. Вул Б. М. и др. Письма в ЖЭТФ, 29, 21 (1979).
10. Виноградов В. С. и др. Письма в ЖЭТФ, 32, 22 (1980).
11. Дашевский Э. М., Котельников В. А. ФТП, 16, 533 (1982).
12. Акимов Б. А. и др. Письма в ЖЭТФ, 29, 11 (1979).
13. Акимов Б. А. и др. ФТП, 15, 2232 (1981).
14. Kasemset D., Fonstad C. G., IEEE, QE — 15, 1266 (1979).
15. Равич Ю. И., Ефимов Е. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца. Изд. Наука, М., 1968.
16. Казан Ю., Кикоин К. А. Письма в ЖЭТФ, 31, 367 (1980).
17. Волков Б. А., Осипов В. В., Панкратов О. П. ФТП, 14, 1387 (1980).
18. Акимов Б. А. и др. Письма в ЖЭТФ, 39, 222 (1984).
19. Александров О. В., Киселев К. В. Краткие сообщения по физике, ФИАН СССР, Экспериментальная и теоретическая физика, № 5, 22 (1984).
20. Калюжная Г. А. и др. Краткие сообщения по физике, ФИАН СССР. Экспериментальная и теоретическая физика, № 6, 21 (1981).
21. Александров О. В. и др. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 14, 1277 (1978).
22. Вейс А. Н. и др. ФТП, 10, 104 (1976).

$Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te \langle In \rangle$ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՔԵՐՄՈՒՆԻՇՈՒՆ

ՅՈՒ. Ա. ԱՐԲՆԱՄՅԱՆ, Կ. Չ. ՓԱՓԱՋՅԱՆ

Հետազոտված են ~1տո. % ինդիումով ներդրված $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ բյուրեղների թերմո-էլեկտրական հատկությունները: Փորձի տվյալների և արված զննատուրանների

Տիման վրա գտնված է ինդիումի մակարդակի դիրքի և արգելված գոտու լայնության փոփոխությունը կախված նյութի բաղադրությունից և ինդիումի տոկոսային պարունակությունից: Բերված է դիտարկված էֆեկտների որակական բացատրությունը:

THE THERMOELECTROMOTIVE FORCE $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te < In >$ SINGLE CRYSTALS

YU. A. ABRAMYAN, K. Z. PAPAZYAN

The temperature dependence of the thermoelectromotive force of $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te < In >$ single crystals ($\sim 1\%$ In) was investigated. Based on experimental data and qualitative estimates both the indium level position variation and the forbidden energy gap width were obtained in dependence of crystal composition and In percentage. A qualitative interpretation of the observed effects is given.