

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЗАВИСИМОСТТА НА КИНЕТИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИ НА PbTe ОТ ПРИМЕСНАТА КОНЦЕНТРАЦИЯ НА Bi

ЗАХАРИ ЗЛАТАНОВ

*Катедра „Обща физика“
Физически факултет, Софийски университет “Св. Климент Охридски”*

Захари Златанов. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЗАВИСИМОСТТА НА КИНЕТИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИ НА PbTe ОТ ПРИМЕСНАТА КОНЦЕНТРАЦИЯ НА Bi

В настоящата работа се представена концентрационната зависимост на кинетичните свойства на пресовани образци PbTe с различно съдържание на Bi и се допуска съществуването на примесни нива в проводимата зона на PbTe. Когато *p*-тип PbTe е легиран с Bi в количества, по-големи от 0,1 at.%. Пресметнато е нивото на Ферми от експерименталните стойности на коефициента на Хол. Нивото на Ферми на тези образци е около и над ръба на проводимата зона за различните концентрации на примесна бисмут при стайна температура. Изчислена е ефективната маса на плътността на състоянията. Може да се направи изводът, че в проводимата зона на PbTe наистина има примесни нива на бисмут.

Zahari Zlatanov. STUDY OF THE DEPENDENCES OF THE KINETICAL PARAMETERS OF PbTe FROM Bi IMPURITY CONCENTRATION

In the present work were reported concentration dependences of the kinetic properties of pressed PbTe samples with different amounts of Bi it was supposed that impurity levels are present in the PbTe conduction band. When *p*-type PbTe is doped with Bi in amounts larger than 0.1at.%. In the present study is calculated the Fermi level from experimental values of the Hall coefficient. The Fermi energy for the studied samples is about and above the edge of the conduction band for the different concentrations at room temperature. The effective mass of the density of states has been calculated. Can be used to conclude that bismutium impurity states are really present in the PbTe conduction band.

Keywords: semiconductors, kinetic parameters, conductivity, impurity states

PACS number: 61.72 - Y

За контакти: Захари Златанов, Катедра “Обща физика”, Физически факултет, Софийски университет “Св. Климент Охридски”, бул. “Джеймс Баучер” 5, 1164 София, България, тел.: 359 2 8161 632, E-mail: zaho@phys.uni-sofia.bg

1. ВЛИЯНИЕ НА БИСМУТА ВЪРХУ КИНЕТИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИ НА ОЛОВНИЯ ТЕЛУРИД

Теснозонните полупроводници на основата на оловните халкогениди, легирани с различни примеси, представляват голям интерес за науката и практиката във връзка с приложението им за създаване на термо-електрични устройства, приемници на светлина в инфрачервената област и пренастройваеми лазери за ИЧ спектроскопия [1]. Това, както и

възможността за създаване на активни и приконтактни области на лазерни структури на основата на $Pb\langle Bi \rangle Te$, обуславя интересът към изучаване на свойствата на тези материали [2].

От изследване на свойствата на твърди разтвори в системата $PbTe\langle Bi \rangle$ е установено донорно действие на бисмута [3, 4]. Той може да се внася в оловния телурид в чист вид или под формата на съединение $BiTe$ или Bi_2Te_3 [5], като разтворимостта на първото съединение е до 1 at.% , а на второто съединение – до 5at.% [3, 5, 6].

Представените в литературата изследвания на електричните и термоелектричните свойства на системата $PbTe\langle Bi \rangle$ се отнасят предимно за състави с голямо съдържание на бисмут [7-11], като редица въпроси, отнасящи се до промяната на кинетичните параметри и механизма на разсейване на носителите на заряд при изменение на състава, не са достатъчно изяснени.

В тази статия се изследва влиянието на малки количества бисмут, внасян под формата на съединението $BiTe$, върху кинетичните параметри и механизма на разсейване на токовите носители на оловния телурид.

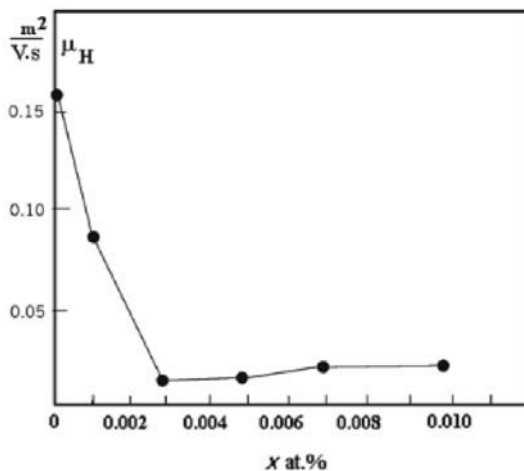
2. ТЕХНОЛОГИЯ НА ПОЛУЧАВАНЕ

По метода на прекия ампулен еднотемпературен синтез са получени поликристални образци от оловен телури, легиран с малки количества бисмут (от 0 до 1 at.% $BiTe$). Прекият синтез на изследваните твърди разтвори е извършен при температура 1300 К. За хомогенизиране на материалите образците са темперирани при температура 875 К в продължение на 150 часа, след което са охладени рязко в ледена баня.

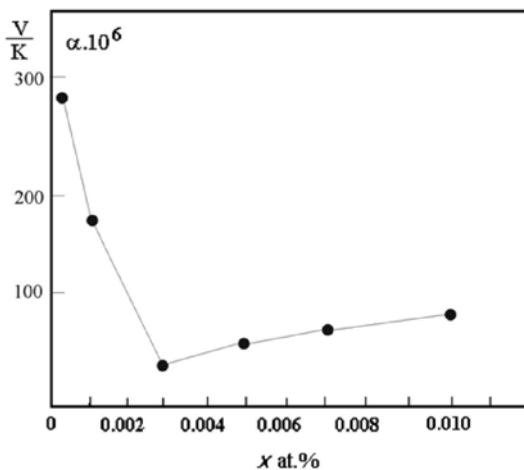
На поликристални образци от получените състави са измерени електропроводимостта, коефициентът на Хол и коефициентът на термо-е.д.н. при 300 К. Измерванията са проведени с помощта на автоматизирана система за измерване на термоелектричните параметри на полу-проводникови материали, като са използвани постояннотоковият метод на Ван-дер-Пау и класически методи с точност 5% и 2% съответно.

3. ИЗСЛЕДВАНЕ НА КИНЕТИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИ В ЗАВИСИМОСТ ОТ СЪСТАВА

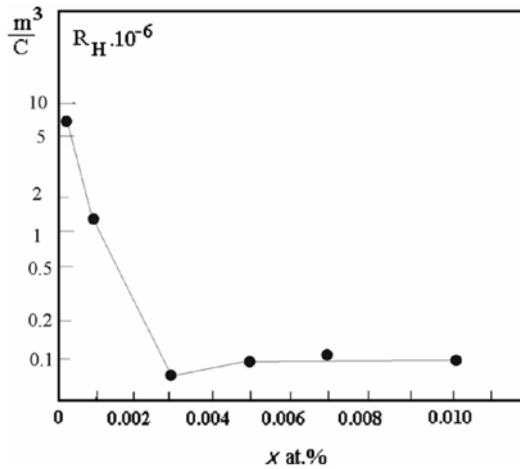
На фиг. 1, 2 и 3 са представени съответно зависимостите на подвижността, коефициента на термо-е.д.н. и коефициента на Хол от количеството на внесената примес. Тъй като бисмутът е внесен като съединение BiTe , параметърът x , изразяващ състава във формулата $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{BiTe})_x$, характеризира и количеството на внесените бисмутови атоми.



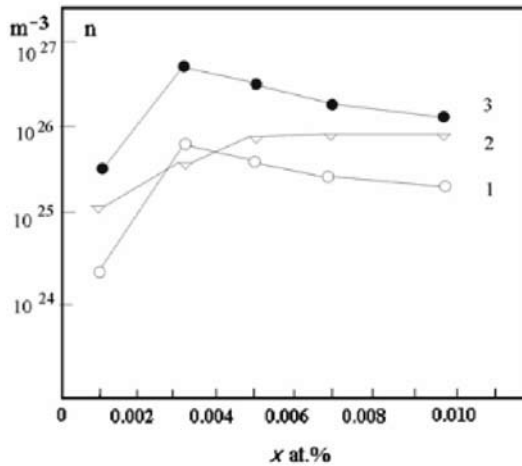
Фиг. 1. Зависимост на подвижността от състава



Фиг. 2. Зависимост на коефициента на термо-е.д.н. от състава



Фиг. 3. Зависимост на коефициента на Хол от състава



Фиг. 4. Зависимост на концентрацията на свободните токови носители от състава. Концентрацията е определена при стайна температура ($T = 300 \text{ K}$)

Зависимостта на концентрацията на токовите носители от състава е представена на фиг. 4. Крива 1 представлява холвата концентрация, пресметнатата от експерименталните стойности на коефициента на Хол R_H съгласно зависимостта

$$n = \frac{r_H}{e \cdot R_H}, \quad (1)$$

където Хол-факторът r_H се приема за равен на единица.

Концентрацията на свободните токови носители в легиран PbTe се определя от съотношението между броя на оловните и телуровите ваканции и примесните атоми бисмут, вграждащи се във възлите на оловото в катионната подрешетка. Тези величини са свързани с уравнението за електронеутралност на кристала [12] :

$$n + n + V_{Pb}^{2-} = p + V_{Te}^{2+} + Bi_{Pb}^{3+}, \quad (2)$$

където n е концентрацията на свободните електрони, а p е концентрацията на p -носителите. Ваканциите на оловото V_{Pb}^{2-} и на телура V_{Te}^{2+} са двукратно йонизирани, а с Bi_{Pb}^{3+} е означена концентрацията на положителните йони на бисмута във възлите на оловото. Крива 2 на фиг. 4 представлява зависимостта на пресметнатите стойности на концентрацията на токовите носители от състава съгласно (2) при предположение за бездефектна кристална решетка, вграждане на всички внесени бисмутови атоми в нея и получаване на един свободен електрон от всеки атом в зоната на проводимостта.

От стойностите за нивото на Ферми, определено от коефициента на термо-е.д.н., при предположение, че ефективната маса на плътността на състоянията е еднаква с масата на свободния електрон m_o , използвайки (4), е пресметната съответстващата концентрация на токовите носители за различните състави. Резултатите са представени на фиг. 4, крива 3.

Положението на приведеното ниво на Ферми F е определено от експерименталните данни за коефициента на термо-е.д.н. съгласно зависимостта

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{{}^oL_1^{r+1/2}(F, \beta)}{{}^oL_o^{r+1/2}(F, \beta)} - F \right]. \quad (3)$$

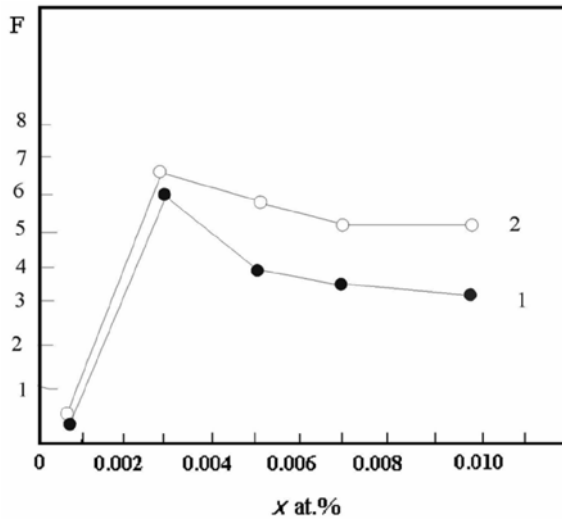
Тук $F = F^*/k.T$ (е нивото на Ферми), а r е параметър, характеризиращ механизма на разсейване на токовите носители, $\beta = k.T/E_g$ е коефициент на непараболичност, ${}^mL_k^n(E_F^*, \beta)$ (${}^oL_1^r$) са двупараметричните интеграли на Ферми. Пресмятанията са извършени съгласно модела на Кейн.

Предвид малкото съдържание на примеса предполагаме, че ширината на забранената зона е същата, както за оловен телурид $-E_g = 0.32$ eV. Данните от тези пресмятания са представени на фиг. 5, крива 1.

Резултатите от пресмятането на нивото на Ферми от експерименталните стойности на коефициента на Хол при $m_d^* = \text{const} = 0.25m_o$, съгласно уравнение (4), са представени на фиг. 5, крива 2.

От данните за нивото на Ферми (фиг. 5, крива 1) и за концентрацията на носителите, определена от коефициента на Хол, е пресметната ефективната маса на плътността на състоянията (фиг. 6). Концентрационната и темпера-

турна зависимости на ефективната маса на плътността на състоянията дават информация за дисперсионния закон $E(k)$, определящ вида на изоенергетичните повърхнини около ръба на зоните.



Фиг. 5. Зависимост на нивото на Ферми от състава

Съгласно модела на Кейн при наличие на непараболичност на зоните, еластично разсейване, слабо магнитно поле, примесна проводимост и произволно израждане ефективната маса на плътността на състоянията се дава с израза [1]

$$m_d^* = \frac{h^2(3 \times n^2)^{2/3}}{2k_0T} \left[\frac{n}{oL_0^{3/2}} \right]^{2/3}. \quad (4)$$

Тук k_0 е константата на Болцман, T – температурата, а n – концентрацията на токовите носители.

От фиг. 1 се вижда, че внасянето на малки количества бисмут ($0 < x < 0,003$) силно изменя подвижността, докато по-нататъшното увеличение на съдържанието на примеса води до сравнително по-слаби изменения. Данните за коефициента на термо-е.д.н. (фиг. 2) и коефициента на Хол (фиг. 3) показват, че всички състави имат n -тип проводимост, което доказва донорното действие на бисмута, потвърждаващо се и от литературните данни [1–4]. И при тези два коефициента се наблюдава поведение, подобно на концентрационния ход на подвижността. Измененията на трите параметъра по своя характер корелират помежду си.

Подобно поведение (в изменението на стойностите) на изброените кинетични параметри от състава се наблюдава и при изследване на металокерамични образци от оловен телурид легиран с Bi_2Te_3 .

От фиг. 4, крива 1, се вижда, че холовата концентрация нараства с увеличаване на x и след като премине през максимум при $x = 0,003$, слабо намалява. Съгласно уравнението за електронеутралност (2) нарастването на концентрацията на токовите носители би могло да се обясни с донорното действие на бисмута. Понеже бисмутът е от пета валентност, от всеки добавен атом бисмут се получава по един излишен електрон, което води до нарастване на концентрацията на свободните носители. Но при това предположение не се получава добро съответствие между пресметнатите и измерени стойности на концентрацията – измерените стойности са по-малки от пресметнатите (фиг. 4, криви 1 и 2). Изключение прави съставът с $x = 0,003$.

Едно възможно обяснение на това разминаване между двете криви е следното. При легиране с бисмут в оловния телурид областта на хомогенност се измества към страната на телура [6], т. е. в равновесната фаза трябва да има повече телур (или при новия състав, където има и бисмут, трябва да има нова равновесна фаза, в която да се увеличи количеството телур – в тегловни %). Тъй като изследваните състави се отнасят за стехиометрични количества Pb и Te, то за да се запази равновесието, би трябвало излишното олово да създаде допълнителен брой ваканции на телура. Понеже последните са положително заредени, концентрацията на електроните ще надвишава концентрацията на атомите на бисмута, което обяснява наблюдаваното отклонение за състава с $x = 0,003$ (фиг. 4, криви 1 и 2).

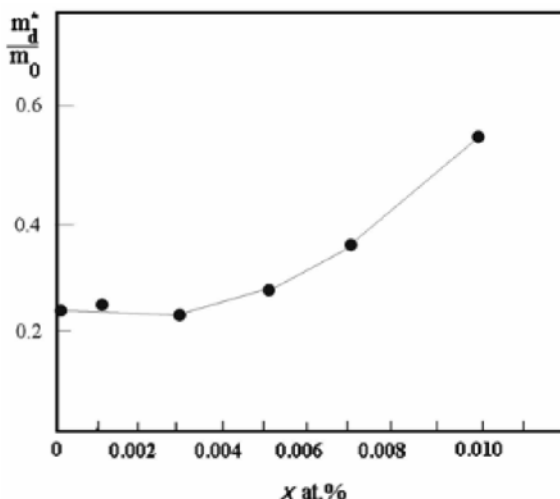
По такъв начин би могло да се каже, че при малки съдържания на примеса, примесните атоми се вграждат като заместващи основните атоми в кристалната решетка на PbTe . При големи съдържания на примеса, особено при излишък на едната от компонентите, вграждането им зависи от съотношението и вида на другите дефекти и може да не съответсва на образуването на единични ваканции, водещи до увеличаване на концентрацията на свободните носители [12]. В някои случаи [4, 7] даже е енергетично по-изгодно образуването на комплекси от дефекти между ваканциите на основното вещество и йоните на примеса. Така при $x > 0,003$ е възможно образуването на електронеутрални комплекси от вида Bi_2Te_3 или PbBi_4Te_2 , при което концентрацията на носителите може да остане постоянна или да намалява при нарастване на x (фиг. 4).

По-ниските стойности на холовата концентрация от концентрацията на бисмутовите атоми, при малки съдържания на примеса, вероятно е резултат на компенсация, тъй като броят на собствените ваканции на оловото е все още по-голям от този на телуровите ваканции.

От данните за нивото на Ферми (фиг. 5, крива 1) се вижда, че съставите с

$x = 0$ и $x = 0,001$ са неизродени или слабо изродени, а останалите се намират в смесената област, като клонят към напълно изроден полупроводник. От изменението на нивото на Ферми при увеличаване на количеството на примеса може да се съди за зависимостта на концентрацията n на носителите от състава (фиг. 4, крива 3). Както се вижда, тези стойности на n са значително по-високи от измерените за всички състави, но видът на зависимостите е един и същ. Това означава, че ефективната маса на плътността на състоянията би трябвало да е по-малка от масата на свободния електрон (който не е в полето на кристалната решетка или свързан с примесния атом).

От представената на фиг. 6 зависимост на ефективната маса от състава се вижда, че за x от 0 до 0,003 тя е постоянна и стойностите съвпадат в границите на грешката с публикуваните в литературата данни за нелегиран РbТе. За $x > 0,003$ ефективната маса на плътността на състоянията нараства до около $0,5m_0$. Ако този ход е действително такъв, това би означавало, че зонната структура на тези състави е значително променена, което е малко вероятно при такова малко количество на внесенния примес.



Фиг. 6. Зависимост на ефективната маса на плътността на състоянията от състава

Последният резултат дава възможност, да се пресметне нивото на Ферми при $m_d^* = \text{const} = 0,25m_0$ (фиг. 5, крива 2). С така получените стойности за нивото на Ферми F изчислената и измерената концентрация съвпадат, поради което се приема, че тези данни са по-близки до действителните.

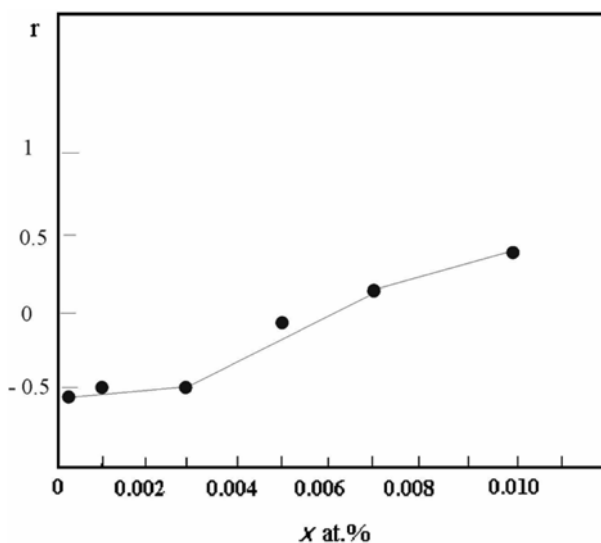
При легиране на оловния телурид с примеси подвижността на токовите носители се обуславя главно от разсейването от акустични фонони, примесни атоми, свободни токови носители и др. Наблюдаваната силна зависимост

на подвижността от състава (фиг. 1) не би могла да се обясни само с разсейването от акустичните фонони, тъй като с изменение на x решетката се изменя несъществено [9].

Намаляването на подвижността при внасянето на бисмут е свързано с увеличаването на броя на разсейващите примесни центрове. Но в следствие на голямата диелектрична проникваемост на тези вещества се получава екраниране на примесите атоми и те имат поведение на електронеутрални, поради което намаляването на подвижността би трябвало да бъде по-плавно и момотонно.

Увеличаването на подвижността на токовите носители за $x > 0,003$ може да се обясни, ако се предположи наличие на значително разсейване от свободните носители. Тъй като за тези състави концентрацията на носителите е сравнително висока, в този случай подвижността се определя от концентрацията, т.е. наблюдаваното намаление на концентрацията (фиг. 3, 4) ще води до увеличаване на подвижността.

При разсейване от свободните токови носители зависимостта на вълновия вектор от енергията не може да се представи със степенна функция с показател r . Това се проявява в ефективно увеличаване на параметъра r характеризиращ механизма на разсейване на токовите носители. За проверка на последното предположение, от уравнение (3) и данните за нивото на Ферми получени от коефициента на Хол (фиг. 5 крива 2) е определен параметърът r , (фиг. 7). За $0 < x < 0,003$ се получава $r = -0,5$, т.е. преобладаващо е разсей-



Фиг. 7. Зависимост на параметъра на разсейване от състава

ването от акустични фонони, точкови дефекти и електронеутрални примеси. Увеличението на параметъра r при $x > 0,003$ показва, че в разсейването се намесва и друг механизъм, който най-вероятно е разсейване от свободните токови носители.

По такъв начин анализът на резултатите от изследването на кинетичните параметри на системата $PbTe_{1-x}Bi_xTe_x$ като функция на състава показва, че границата на разтворимост на бисмута в този случай е около $x = 0,003$ ат.% и механизмът на вграждане на примесните атоми е доста сложен.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В резултат от проведените изследвания могат да се направят следните изводи:

1. Данните от експерименталните измервания на кинетичните параметри потвърждават ефективното и стабилно донорно действие на бисмута в $PbTe$, дължащо се на голямото сходство в характеристиките на атомите на бисмута и оловото – подобна електронна конфигурация, близки стойности на атомните радиуси и електроотрицателността, както и на подобната електронна структура на бисмута и оловото, като граничната разтворимост в оловния телурид е около $x = 0,003$.

2. Малките количества бисмут влияят силно върху кинетичните параметри на $PbTe$, докато при по-големи съдържания ($x > 0,003$) влиянието е малко вероятно поради образуването на електронеутрални комплекси.

3. Изменението на концентрацията на токовите носители при промяна на състава е свързано с вграждането на бисмута в кристалната решетка на оловния телурид.

4. Основните механизми, обуславящи подвижността на токовите носители, са разсейване от акустични фонони, примесни атоми и свободни (n - и p -тип) токови носители.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Равич, Ю. И., Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов. Методы исследования полупроводников и применении к халкогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$, PbS . Москва, Наука, 1968.
- [2] Горина, Ю. И., Г. А. Каложная. *ФТП*, 1979, **13**, 2, 305.
- [3] Ефимова, Б. А., Г. Ф. Захарюгина. *Изв. АН СССР, Неорг. Материали*, 1968, **4**, 1, 32.
- [4] Кайданов, В.И., Р.Б. Мельник. *ФТП*, 1972, **6**, 1, 2140.
- [5] Рогачева, Е.Н., С.А. Лаптев. *Изв. АН СССР Неорг. Материали*, 1984, **20**, 8, 1350.
- [6] Абрикосов, Н.Х., Е.В. Скоднова, Л.В. Порецкая, Т. Осипова. *Изв. АН СССР Неорг. Материали*, 1969, **5**, 10, 1682.

- [7] Айткеева, Т. Д., Н. С. Голованова, В. П. Зломанов, А. И. Лебедев, О. И. Тананаева. *ФТП*, 1986, **20**, 1, 44.
- [8] Битенский, Л. И., В. И. Кайданов, Р. Б. Макеенко, Р.Б. Мельник, С. А. Немов. *ФТП*, 1984, **18**, 3, 489.
- [9] Schenk, M., H. Berger, C. Kieint, O. I. Tananaewa, V. P. Zlomanov. *Phys. Stat. sol. (a)*, 1985, **81**, K35.
- [10] Голованова, Н. С., В. П. Зломанов, О. И. Тананаева. *Изв. АН СССР, Неорг. Материали*, 1984, **20**, 4, 574.
- [11] Елагина, Е. И., Н. Х. Абрикосов. *Журнал Неорг. Химии*, 1986, **4**, 7, 1638.
- [12] Креггер, Ф. Химия несовершенных кристаллов. Москва, Мир, 1969.