

Термо-ЭДС и удельная электропроводность твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$

М. К. Шаров

Исследованы зависимости удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС от содержания кадмия в монокристаллах твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ при комнатной температуре. Установлено, что удельная электропроводность падает от $240,6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для исходного нелегированного $PbTe$, до $90,9 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ на границе растворимости кадмия при величине $x = 0,08$. В интервале составов $x = 0,010 - 0,015$ происходит инверсия типа проводимости от дырочного к электронному. Коэффициент термо-ЭДС в обеих областях имеет величину около $250 - 270 \text{ мкВ/К}$. В твердых растворах $Pb_{1-x}Cd_xTe$ при любом типе проводимости и содержании кадмия вырождение газа свободных носителей заряда слабое.

Ключевые слова: теллурид свинца, твердые растворы, легирование кадмием, термо-ЭДС, удельная электропроводность, уровень Ферми, концентрация свободных носителей заряда.

The dependence of conductivity and thermo-electromotive force on the concentration of Cd atoms in the single crystals of $Pb_{1-x}Cd_xTe$ solid solutions at the room temperature has been studied. It has been established that conductivity increases from $240.6 \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ for undoped $PbTe$ to $90.9 \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ for $Pb_{1-x}Cd_xTe$ solid solutions under $x = 0.08$. In the composition range of $x = 0.010 - 0.015$ happens the inversion of conductivity type from the hole to the electronic. Thermo-electromotive force in both fields has a value of about $250 - 270 \text{ }\mu\text{V/K}$. In $Pb_{1-x}Cd_xTe$ solid solutions with any type of conductivity and the content of Cd degeneration of the free carriers is weak.

Key words: lead telluride, solid solutions, cadmium doping, thermo-electromotive force, conductivity, Fermi level, free carrier concentration.

Введение

Использование твердых растворов на основе $PbTe$ в качестве термоэлектрических преобразователей заставляет продолжать поиск легирующих примесей, введение которых оптимальным образом изменяет электрофизические свойства материала, повышая его термоэлектрическую эффективность.

Многие гетеровалентные примеси в $PbTe$ проявляют ярко выраженные акцепторные свойства (щелочные металлы, серебро, таллий) [1 – 3], или донорные свойства (галогены) [4 – 8]. При их введении достигаются высокие значения концентрации электронов или дырок, однако величина коэффициента термо-ЭДС становится очень низкой [8]. Обычно такие примеси имеют очень малую растворимость. В этой связи представляет интерес исследование поведения примесей, близких по физико-химической природе к собственным элементам $PbTe$ — напри-

мер кадмий, поскольку он проявляет такую же степень окисления, как и свинец в $PbTe$. Кроме того, $CdTe$ обладает, как и $PbTe$, кубической решеткой с очень близким параметром: $a_{PbTe} = 0,6462 \text{ нм}$ (тип $NaCl$), $a_{CdTe} = 0,6481 \text{ нм}$ (тип сфалерит). При высоком давлении тип решетки $CdTe$ меняется на тип $NaCl$ с периодом $0,582 \text{ нм}$ [9]. Довольно значительная растворимость кадмия в $PbTe$ [10, 11] по сравнению с гетеровалентными элементами [12 – 14] также указывает на достаточную близость физико-химических свойств кадмия со свинцом. Можно предположить, что введение кадмия в $PbTe$ позволит плавно и надежно регулировать электрофизические свойства данного материала.

Методика эксперимента

Выращивание монокристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ проводили в кварцевых вакуиро-

ванных ампулах по методу Бриджмена-Стокбаргера из шихты, состоящей из металлического свинца, кадмия и теллура. В качестве исходных компонентов использовали реактивы корпорации Sigma-Aldrich высокой степени чистоты. После выращивания кристалла проводили отжиг продолжительностью 12 ч при температуре 670°C. Для закалки использовали смесь воды со льдом.

Измерения удельной электропроводности и термо-ЭДС проводили при комнатной температуре с использованием прижимных контактов. Удельную электропроводность определяли четырехзондовым методом с линейным расположением зондов. Число измерений на каждом образце на разных участках поверхности — 10.

В случае квадратичного приближения зависимости энергии свободных носителей заряда от квазиимпульса и степенной зависимости времени релаксации в полупроводнике с примесной проводимостью, коэффициент термо-ЭДС α_0 связан с приведенным уровнем Ферми ξ следующим выражением [15]:

$$\alpha_0 = \frac{k}{e} \left[\frac{(r+5/2)F_{r+3/2}(\xi)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\xi)} - \xi \right], \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, r — параметр, зависящий от механизма рассеяния, $F_n(\xi)$ — интеграл Ферми-Дирака порядка n .

Определив из (1) приведенный уровень Ферми, можно найти концентрацию основных носителей заряда [15]:

$$n = N_C (m_n^*, T) \cdot F_{1/2}(\xi), \quad (2)$$

$$p = N_V (m_p^*, T) \cdot F_{1/2}(-\xi - \epsilon), \quad (3)$$

где $N_C (m_n^*, T)$ и $N_V (m_p^*, T)$ — эффективная плотность состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, соответственно; m_n^* и m_p^* — эффективные массы электронов и дырок; $\epsilon = E_g/kT$ — приведенная ширина запрещенной зоны E_g .

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений удельной электропроводности приведены на рис. 1. В пределах области растворимости кадмия в PbTe [10, 11] удельная электропроводность падает от 240,6 Ом⁻¹·см⁻¹ для исходного нелегированного PbTe, до 90,9 Ом⁻¹·см⁻¹ на границе растворимости кадмия при величине $x = 0,08$. Причем наиболее резкое падение электропроводности наблюдается в интервале составов $x = 0 - 0,02$ и далее существенно замедляется.

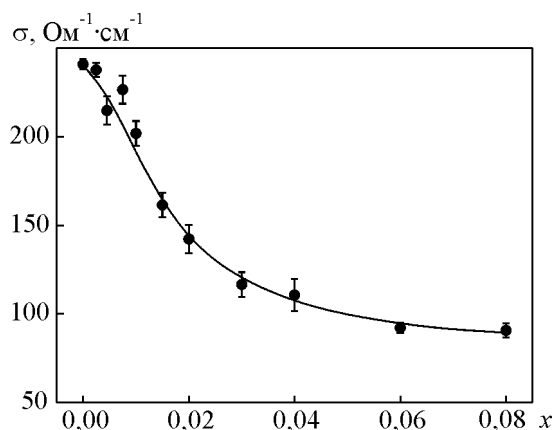


Рис. 1. Удельная электропроводность σ твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ в зависимости от содержания кадмия x .

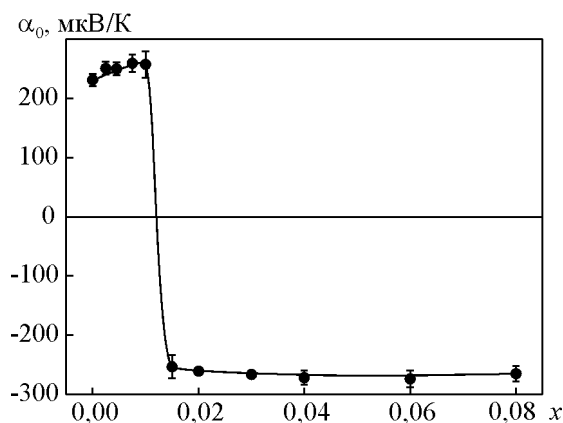


Рис. 2. Зависимость коэффициента термо-ЭДС α_0 твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ от содержания кадмия x .

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента термо-ЭДС для твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ от содержания кадмия в пределах области его растворимости. Исходный материал PbTe имел дырочный тип проводимости. При концентрациях кадмия до $x = 0,010$ твердые растворы продолжают сохранять дырочный тип проводимости. При этом значение термо-ЭДС немного возрастает, что свидетельствует об уменьшении концентрации дырок за счет слабого донорного действия кадмия. При значениях $x \geq 0,015$ твердые растворы $Pb_{1-x}Cd_xTe$ приобретают n -тип проводимости. При дальнейшем увеличении концентрации кадмия термо-ЭДС практически не меняется вплоть до границы растворимости легирующей примеси. Следует отметить, что величины термо-ЭДС в области электронной проводимости остаются довольно значительными. Можно заключить, что кадмий в PbTe проявляет слабое донорное действие.

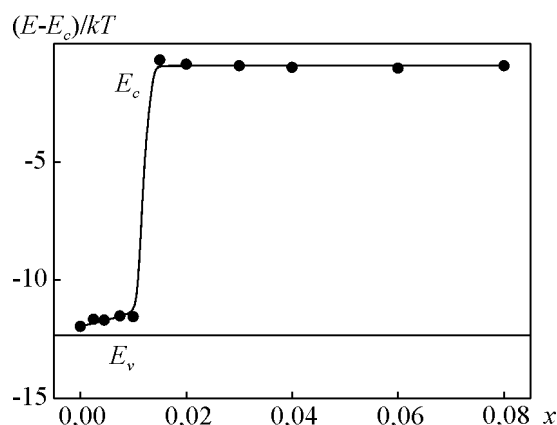


Рис. 3. Положение приведенного уровня Ферми в зависимости от содержания кадмия x в твердых растворах $Pb_{1-x}Cd_xTe$. E_c — уровень дна зоны проводимости; E_v — уровень потолка валентной зоны.

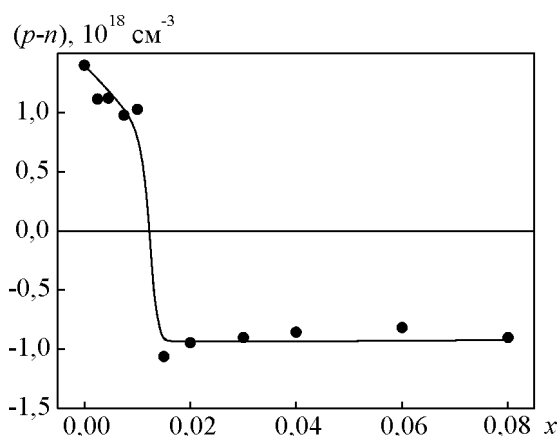


Рис. 4. Зависимость концентрации свободных носителей заряда в твердых растворах $Pb_{1-x}Cd_xTe$ от содержания кадмия.

На рис. 3 приведены результаты расчета положения приведенного уровня Ферми по уравнению (1) в твердых растворах $Pb_{1-x}Cd_xTe$ в зависимости от содержания кадмия для случая рассеяния свободных носителей заряда на акустических фононах ($r = -1/2$). Из анализа рис. 3 видно, что в твердых растворах $Pb_{1-x}Cd_xTe$ при любом типе проводимости и содержании кадмия имеет место лишь слабое вырождение газа дырок и электронов, поскольку уровень Ферми находится в запрещенной зоне на расстоянии, не более чем kT от краев разрешенных зон. В области p -проводимости наблюдается некоторый подъем уровня Ферми, что, видимо, связано с уменьшением концентрации дырок, в то время как после инверсии проводимости уровень Ферми остается практически стабильным.

Результаты расчета концентрации свободных носителей заряда по уравнениям (2) и (3) пред-

ставлены на рис. 4. Эффективные массы электронов и дырок считали равными величине $0,22m_0$ [15].

При малых концентрациях кадмия ($x \leq 0,010$) происходит небольшое уменьшение концентрации дырок, а после инверсии типа проводимости концентрация электронов остается практически постоянной на уровне $9,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Интересно отметить, что по сравнению с твердыми растворами галогенов, типа $PbTe_{1-x}Br_x$ [8], легирование кадмием не приводит к резкому изменению электрофизических свойств. Все образцы твердых растворов $PbTe_{1-x}Br_x$ уже при $x \geq 0,003$ имели n -тип проводимости, а твердые растворы $Pb_{1-x}Cd_xTe$ приобретают электронную проводимость только при $x \geq 0,015$, то есть при концентрации примеси в 5 раз больше. При увеличении содержания брома коэффициент термо-ЭДС падал до $-17,5$ мкВ/К и далее почти не менялся, а для твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ n -типа коэффициент термо-ЭДС стабилизируется на существенно большей величине, около -270 мкВ/К. Причина в различном поведении этих донорных примесей, возможно, заключается как в различной физико-химической природе атомов брома и кадмия, так и в том, что размещение легирующих атомов происходит в разных подрешетках. Кроме того, несмотря на сохранение равного соотношения количества атомов катинообразователей и анионообразователей в твердых растворах $PbTe_{1-x}Br_x$, имеет место избыток свинца по сравнению с теллуром, а в твердых растворах $Pb_{1-x}Cd_xTe$, наоборот, избыток теллура. Возможно, это играет существенную роль в механизмах дефектообразования и влияет на электрофизические свойства данных материалов.

Выводы

В монокристаллах твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ с увеличением содержания кадмия наблюдается инверсия типа проводимости от дырочной к электронной при $x = 0,010 - 0,015$. Концентрация свободных носителей заряда в области p -типа проводимости составляет около $1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а в области n -типа около $0,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В твердых растворах $Pb_{1-x}Cd_xTe$ вырождение газа свободных носителей заряда слабое.

Удельная электропроводность падает при увеличении содержания кадмия, что возможно связано с увеличением рассеяния на ионизированных атомах примеси и собственных дефектах.

Литература

1. Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И., Зайцев А.М. Влияние резонансных состояний на эффект Холла и

- электропроводность в PbTe при одновременном легировании галлием и натрием. Физика и техника полупроводников. 1983, т. 17, вып. 9. с. 1613 – 1616.
2. Алексеева Г.Т., Земсков Б.Г., Константинов П.П., Прокофьева Л.В., Уразбаева К.Т. Роль дефектов в акцепторном легировании полупроводников типа PbTe элементами I группы. Физика и техника полупроводников. 1992, т. 26, вып. 2. с. 358 – 367.
 3. Житинская М. К., Колодка С. В., Немов С. А. Явления переноса в p-PbTe(Ag,Na). Физика и техника полупроводников. 1990, т. 24, вып. 2, с. 292 – 294.
 4. Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И., Дереза А.Ю. Особенности самокомпенсации донорного действия галогенов в теллуриде свинца. Физика и техника полупроводников. 1985, т. 19, вып. 10. с. 1857 – 1860.
 5. Шаров М.К. Электрофизические свойства твердых растворов $PbTe_{1-x}I_x$, исследованные методом инфракрасного отражения. Перспективные материалы. 2008, № 2, с. 39 – 42.
 6. Шаров М.К. Концентрация свободных электронов и удельная электропроводность теллурида свинца, легированного хлором. Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009, № 12, с. 37 – 39.
 7. Шаров М.К. ИК-спектры отражения в области плазменного резонанса твердых растворов $PbTe_{1-x}Br_x$. Неорганические материалы. 2009, т. 45, № 8, с. 1021 – 1024.
 8. Шаров М.К., Яценко О.Б., Самойлов А.М. Электрофизические свойства монокристаллов теллурида свинца, легированного бромом. Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010, № 7, с. 77 – 79.
 9. Чижиков Д. М., Счастливым В. П. Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966, 280 с.
 10. Rosenberg A.J., Grierson R., Woolley J.C., Nicolic P. Solid solutions of CdTe and InTe in PbTe and SnTe. Trans. Met. Soc. AIME. 1964, v. 230, no. 2, p. 342 – 349.
 11. Шаров М.К. Растворимость кадмия в теллуриде свинца. Журнал неорганической химии. 2010, т. 55, № 7, с. 1190 – 1193.
 12. Шаров М.К., Яценко О.Б., Угай Я.А. Микротвердость и плотность твердых растворов $PbTe_{1-x}X_x$ (X — Cl, Br, I). Неорганические материалы. 2006, т. 42, № 7, с. 800 – 802.
 13. Шаров М.К. Растворимость серебра в PbTe. Неорганические материалы. 2008, т. 44, № 6, с. 659 – 661.
 14. Беленко С. В., Долгополова Э. А., Самойлов А. М., Сыдоров Ю. В., Шаров М.К. Область растворимости галлия в пленках теллурида свинца, выращенных на кремниевых подложках. Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010, № 2, с. 99 – 108.
 15. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968, 383 с.

Шаров Михаил Константинович — Воронежский государственный университет, химический факультет, кандидат химических наук, доцент. Специалист в области неорганической химии и химии твердого тела. E-mail: Sharov-mk@mail.ru.