Доклады Академии наук СССР 1973. Том 210. № 3

УДК 545.5 ± 537.322

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. И. КАЗАНДЖАН, А. А. ЦУРИКОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ОДНОГО ЗНАКА В РАСПЛАВЕ Tl₂Se

(Представлено академиком И.В. Тананаевым 17 III 1972)

Вопрос о возможности изменения концентрации носителей одного знака в жидких полупроводниках с помощью примесей в настоящее время остается нерешенным. Различные точки зрения по этому вопросу рассмотрены в (1-11). Повышенная чувствительность к примесям наблюдается у тех полупроводниковых соединений, которые остаются устойчивыми в жидком состоянии и находятся на диаграмме состояния вблизи области расслаивания (9). Одним из таких соединений является Tl₂Se.

На рис. 1 представлены полученные в настоящей работе температурные зависимости электропроводности и термо-э.д.с. расплава Tl₂Se с добавлением олова и индия, а на рис. 2 — изотермы в координатах число атомов примесей в 1 см³ — свойство. Полученные зависимости изменения электропроводности и термо-э.д.с. подобны тем, которые наблюдаются обычно при легировании кристаллических полупроводников.

При использовании обычной теории полупроводников концентрация носителей, являющаяся функцией положения уровня Ферми, может быть определена при наличии данных по термо-э.д.с. с точностью до $(m^*/m_0)^{3/2}$, где m_0 — масса свободного электрона, а m^* — эффективная масса носителя. Результаты такого расчета для рассеяния на акустических колебаниях при температуре 750° К приведены в табл. 1, здесь же для сопоставления приведена концептрация атомов примеси в 1 см³ ($N_{\rm In}$ и $N_{\rm Sn}$). Плотность Tl_2 Se для расчета числа атомов примеси взята из (12).

При сопоставлении электропроводности и концентрации примесных атомов обнаруживается, что отношение этих величин во всем диапазоне

Таблица 1

[In], ar.%	$ \left n \left(m^* / m_0 \right)^{-3} / 2 \cdot 10^{-19}, \right _{\text{CM}=3} $	N _{In} ·10 ⁻¹⁹ , cm ⁻³	[Sn], ar.%	$n \left(m^*/m_0\right)^{-3/2} \cdot 10^{-19},$ CM ⁻³	N _{Sn} ·10 ⁻¹⁹ , см ⁻²
0,25	2,39	2,54	0,30	2,08	3,05
0,30	2,67	3,06	0,32	2,35	3,26
0,40	3,14	4,08	0,35	2,48	3,56
0,50	3,62	5,10	0,50	3,25	5,10

исследованных составов меняется слабо. Например, при изменении концентрации олова втрое (от $3.05 \cdot 10^{19}$ до $10.2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$) указанное отношение изменяется лишь от 6.87 до 6.25. Так как $\sigma/n = eu$, где u — подвижность носителей, то отмеченную закономерность можно расценивать как показатель слабой зависимости подвижности от состава. Если принять, что примесные атомы олова и индия полностью ионизованы и дают по два электрона в зону проводимости, то порядковая величина подвижности во всем диапазоне концентраций и температур будет в пределах 1.8-2.5 см 2 /в сек, что для расплава является разумной величиной.

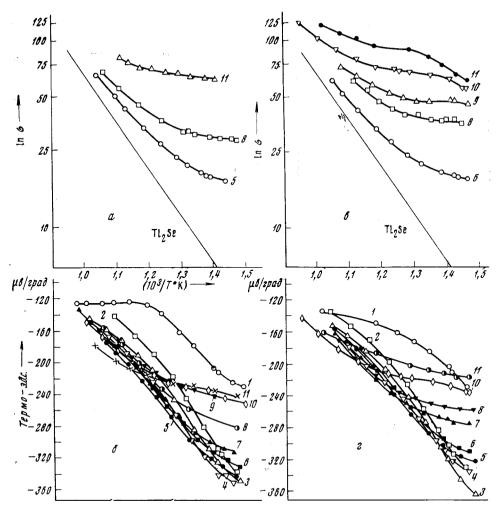


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности и термо-э.д.с. расплавов $\mathrm{Tl}_2\mathrm{Se} + \mathrm{Sn}~(a,~6)$ и $\mathrm{Tl}_2\mathrm{Se} + \mathrm{In}~(s,~s)$. Для a,~6 при различном содержании $\mathrm{Sn}~(\mathrm{ar.\%})$: I-0,12;~2-0,2;~3-0,23;~4-0,25;~5-0,3;~6-0,32;~7-0,35;~8-0,5;~9-0,75;~10-0,85;~11-1,0. Для s,~s при различном содержании $\mathrm{In}~(\mathrm{ar.\%})$: 1-0,12;~2-0,2;~3-0,21;~4-0,23;~5-0,25;~6-0,3;~7-0,4;~8-0,5;~9-0,6;~10-0,75;~11-1,0

В примесном полупроводнике термо-э.д.с. сильно зависит от концентрации примесных носителей. С уменьшением концентрации носителей, термо-э.д.с. увеличивается, но лишь до некоторого экстремального значения, после которого (за счет возбуждения носителей второго знака) начинается ее быстрый спад. Поскольку начало возбуждения собственных носителей определяется энергией их активации, экстремумы на изотермах термо-э.д.с. могут дать информацию о величине этой энергии. Кроме того, положение экстремума по оси концентраций показывает, какое минимальное количество примесных носителей необходимо для подавления возбуждения собственных.

Ниже приведены результаты расчета энергии активации, проведенные по методике (13) для случая рассеяния на акустических колебаниях.

T, °K	750	800	850	900
$\Delta E_{T}^{ m Sn}$, эв	0,52	0,48	0,44	0,41
$\Delta E_T^{ m In}$, эв	0.51	0,47	0,44	0.42

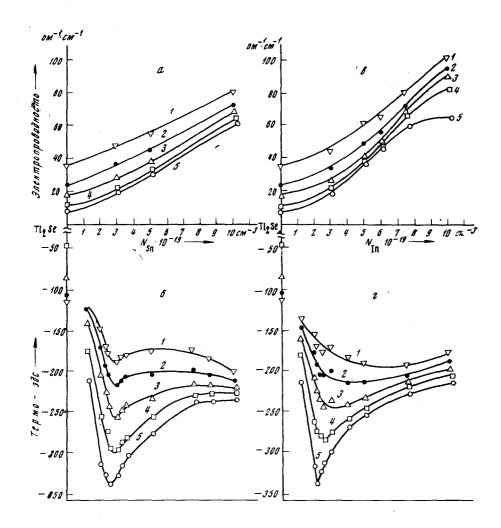


Рис. 2. Изотермы электропроводности (ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) и термо-э.д.с. (µв/град.) расплавов Tl₂Se + Sn (a, b) и Tl₂Se + ln (a, b). $1-900^{\circ}$; $2-850^{\circ}$; $3-800^{\circ}$; $4-750^{\circ}$; $5-700^{\circ}$ К

Экстремальные значения термо-э.д.с. в области отрицательных значений взяты по результатам настоящей работы в области положительных значений из (14), где $\Delta E_T^{\rm Sn}$ и $\Delta E_T^{\rm In}$ энергия активации собственных носителей в расплаве ${\rm Tl}_2{\rm Se}$, определенная с использованием изотерм термо-э.д.с. полученных при легировании его соответственно оловом и индием. Коэффициент температурной зависимости энергии активации γ , полученный по начальным участкам графиков $\Delta E_T^{\rm Sn} = f(T)$ и $\Delta E_T^{\rm In} = f(T)$ оказался около $-8,2\cdot 10^{-4}$ эв/град. По этим данным может быть вычислена поправка на изменение энергии активации с температурой γT и энергия активации ΔE_0 при 0° К. При использовании изотерм термо-э.д.с., полученных для случая легирования ${\rm Tl}_2{\rm Se}$ оловом, ΔE_0 составляет $\sim 1,14$ эв, при легировании индием -1,13 эв. Энергия активации ΔE_0 , полученная по тангенсу угла наклона температурной зависимости электропроводности ${\rm Tl}_2{\rm Se}$ в полулогарифмических координатах, соответствует 1,01 эв (14).

Таким образом, полученная экспериментально общая качественная картина и проведенные расчеты согласуются с предположением, что при введении примесей в расплав Tl_2 Se содержание носителей одного знака становится преобладающим. Факт удовлетворительного использования в настоящей работе обычной зонной теории, по нашему мнению, заслужи-

вает внимания и может означать, что в некоторых случаях электронные свойства расплавов и кристаллов оказываются весьма близкими.

В заключение авторы выражают признательность Н. М. Добриной за участие в подготовке и проведении экспериментов.

Московский энергетический институт

Поступило 10 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. З. Фишер, ФТТ, 1, № 2 (1955). ² А. И. Губанов, Квантово-электронная теория аморфных проводников, М, 1963. ³ М. Сutler, С. Е. Mallon, Phys. Rev., 144, № 2, 642 (1966). ⁴ N. F. Mott, Adv. Phys., 16, 49 (1967). ⁵ М. Cutler, М. В. Field, Phys. Rev., 169, № 3, 632 (1968). ⁶ J. Nakamura, M. Shimoji, Trans. Soc., 65, № 6, 1508 (1969). ⁷ J. E. Enderby, C. J. Simmons, Phyl. Mag., 20, № 463, 125, (1969). ⁸ Б. И. Казанджан, ФТП, 2, № 3, 400 (1968). ⁹ Б. И. Казанджан, А. А. Цуриков, ДАН, 206, № 2, 323 (1972). ¹¹ Б. И. Казанджан, А. А. Лобановидри, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 7, № 6, 1061 (1971). ¹² Т. Н. Андрианова, А. А. Александрови пр., Сборн. тр. Московск. энергетич. инст., в. 111, Теоретич. основы теплотехники, 1972, стр. 82. ¹³ С. В. Айрапетянц, Б. А. Ефимова, ЖТФ, 28, в. 8, 1768 (1958). ¹⁴ Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов и др., Электронная техника, сер. 6, Материалы, в. 2 (1972).