

Член-корреспондент АН СССР Н. С. ЛИДОРЕНКО, В. Н. ГАЛЕВ,
З. М. ДАШЕВСКИЙ, Н. В. КОЛОМОЕЦ

О ЗОННОЙ СТРУКТУРЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$

Твердые растворы на основе Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 в настоящее время обла- дают лучшими термоэлектрическими свойствами в интервале температур 200—600° К. Повышение термоэлектрической эффективности полупровод-никовых материалов, а следовательно, и энергетических характеристик термоэлектрических устройств связано с систематическим изучением та-ких фундаментальных свойств вещества, как механизм рассеяния заряда, структура энергетических зон.

Как показано в (^{1, 2}), Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и твердые растворы на их основе имеют сложный характер зонной структуры. Так, в твердых растворах $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ валентная зона состоит из двух неэквивалентных экстремумов (рис. 1), отличающихся значениями эффективных масс. В указанном слу-чае для проведения корректных расчетов изменения ширины запрещенной зоны E_g , параметра рассеяния r , эффективных масс электронов и дырок m_n^* , m_p^* с температурой и давлением необходимо выполнить измерения основных кинетических эффектов на однородных монокристаллах $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ с минимальной концентрацией носителей заряда, для которых уровень Ферми лежал бы вблизи края основного экстремума (рис.1), а вторая подзона была бы почти пустой и не оказывала влияния на явле-ния переноса.

До настоящего времени не получены однородные объемные монокри-сталлы $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ с концентрацией носителей меньше $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Это связано с тем, что объемные материалы системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ кристал-лизуются из расплава со значительным отклонением от стехиометрии. Тех-нология получения пленок $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ позволяет получать образцы с го-раздо меньшей концентрацией носителей заряда, что и определило выбор объекта исследования данной работы.

Нами были проведены измерения коэффициентов электропроводности σ , термо-э.д.с. α , Холла R_H , Нернста — Эттингсгаузена Q_H и магнетосопрот-ивления ρ_H в широком интервале температур (4,2—400° К), а также из-мерения ряда указанных коэффициентов в условиях одноосного сжатия до 35 000 кг/см² при фиксированных температурах $T=77; 140; 300^\circ \text{ К}$ на че-тырех пленочных образцах твердого раствора $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ с холловской концентрацией $p_0^* \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Монокристаллические пленки p -типа про-водимости толщиной 0,1—3 мкм были получены методом «дискретного ис-парения» в вакууме (³) на подложку из слюды и представляли собой блоч-ные монокристаллы с разориентацией блоков до 1°. Тригональная ось пле-ночных образцов была ориентирована перпендикулярно плоскости подложки. Сжатие пленок в направлении тройной оси осуществлялось в устройстве типа наковален Бриджмена, исследования зависимости указан-ных коэффициентов от давления проводились с помощью методики, опи-санной в (⁴). Измерение кинетических коэффициентов в области низких температур осуществлялось в гелиевом криостате. При всех измерениях магнитное поле $\sim 10\text{—}15 \text{ кэ}$ было направлено вдоль тригональной оси пле-ночных образцов, направление тока и градиента температуры совпадало с плоскостью подложки.

На рис. 2а представлены зависимости кинетических коэффициентов от температуры. Поведение кинетических коэффициентов в низкотемпературной области ($T < 200^\circ \text{K}$) вполне описывается моделью одной параболической зоны. Из характера изменения холловской подвижности $R_H \sigma$ и знака поперечного эффекта Нернста — Эттингсгаузена в этой области температур можно сделать вывод о том, что при $T < 40^\circ \text{K}$ преобладающим механизмом рассеяния носителей заряда является рассеяние на дефектах с δ -видным потенциалом (в этом случае при сильном вырождении $R_H \sigma \sim T^0$). В качестве указанных дефектов могут выступать сильно экранированные примесные ионы, границы блоков и т. д. По мере повышения температуры воз-

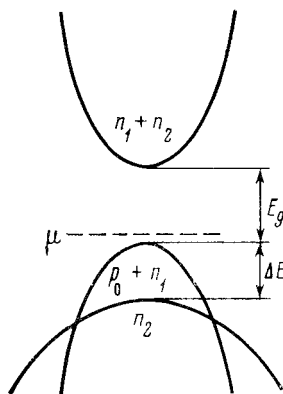


Рис. 1

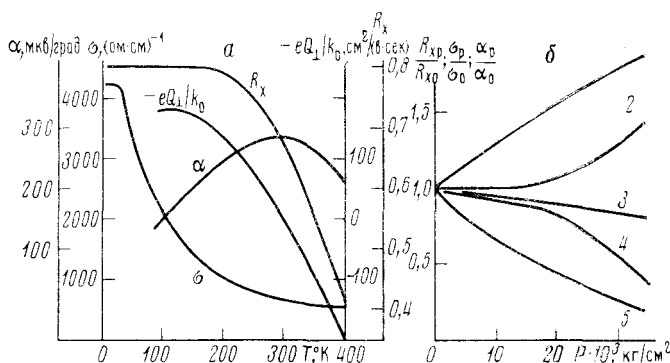


Рис. 2

Рис. 1. Модель структуры энергетических зон монокристаллических пленок твердых растворов $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$

Рис. 2. Коэффициенты электропроводности σ , Холла R_H ($\text{см}^3/\text{К}$) термо-э.д.с. α , Нернста — Эттингсгаузена $Q_\perp$ в монокристаллических пленках твердых растворов $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$. а — зависимости от температуры; б — зависимости от давления при температуре 77° (2, 4) и 300°K (1, 3, 5): 1, 2 — σ_p/σ_0 ; 3 — α_p/α_0 ; 4, 5 — $R_{H,p}/R_{H,0}$

растает вклад рассеяния на акустических колебаниях решетки, и при $T > 80^\circ \text{K}$ этот механизм становится преобладающим. При $T = 4,2^\circ \text{K}$ проведена оценка фактора анизотропии эллипсоидов постоянной энергии $B_\perp$

$$\frac{1}{\beta B_\perp} = 1 + \frac{\rho_H}{R_x^2 \sigma^2}, \quad (1)$$

входящего в выражение для коэффициента Холла и позволяющего определить истинную концентрацию носителей заряда p_0 из выражения

$$R_{H,\perp} = \frac{AB_\perp}{en}, \quad (2)$$

где β и A — параметры, зависящие от степени вырождения и механизма рассеяния (в случае сильного вырождения $\beta = A = 1$). Для монокристаллических пленок $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ $B_\perp \sim 0,5$ при $T = 4,2^\circ \text{K}$.

Поведение кинетических коэффициентов при $T > 200^\circ \text{K}$ обнаруживает ряд особенностей, характерных для собственной проводимости: падение коэффициента Холла с ростом температуры, быстрое уменьшение абсолютной величины коэффициента поперечного эффекта Нернста — Эттингсгаузена и смена знака $Q_\perp$ на плюс, насыщение и начало убывания коэффициента термо-э.д.с. α . В области смешанной проводимости выражения для

кинетических коэффициентов имеют вид

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_n; \quad (3)$$

$$\alpha = \alpha_p \left(\frac{\sigma_p}{\sigma} \right) + \alpha_n \left(\frac{\sigma_n}{\sigma} \right); \quad (4)$$

$$R_x = R_{xp} \left(\frac{\sigma_p}{\sigma} \right)^2 + R_{xn} \left(\frac{\sigma_n}{\sigma} \right)^2; \quad (5)$$

$$Q = Q_p \left(\frac{\sigma_p}{\sigma} \right) + Q_n \left(\frac{\sigma_n}{\sigma} \right) + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma^2} (\alpha_p - \alpha_n) (R_{xp} \sigma_p + R_{xn} \sigma_n), \quad (6)$$

где индексы p и n относятся к дыркам и электронам соответственно; при этом значение концентрации в валентной зоне $p = p_0 + n_i$ (p_0 — примесная концентрация). Значения $\gamma = n/p_0$ и $b = u_n/u_p$ (u_n и u_p — подвижности электронов и дырок соответственно) вычислялись из выражений (3) и (5). Для исследованных пленок $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ $\gamma \sim 0,05$, $b = 3$ при $T = 400^\circ \text{K}$.

Для $T > 300^\circ \text{K}$ при определении коэффициента термо-э.д.с. можно воспользоваться формулами для невырожденного полупроводника

$$\alpha_n = -\frac{k_0}{e} \left[r + 2 + \ln \frac{2(2\pi m_n^* k_0 T)^{3/2}}{h^3 n} \right]; \quad (7)$$

$$\alpha_p = \frac{k_0}{e} \left[r + 2 + \ln \frac{2(2\pi m_p^* k_0 T)^{3/2}}{h^3 n} \right], \quad (8)$$

где k_0 — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, e — заряд электрона. Значение α_p $_{400^\circ \text{K}}$ получено из экстраполяции α_p $_{250^\circ \text{K}}$ с учетом того обстоятельства, что при 250°K коэффициент термо-э.д.с. определяется практически только основными носителями (дырками).

Из значений α_p $_{400^\circ \text{K}}$ и α_n $_{400^\circ \text{K}}$, определенных из формул (3) и (4), вычисляли эффективные массы плотности состояний носителей заряда согласно (7) и (8):

$$m_p^* \approx 0,78 m_0, \quad m_n^* \approx 0,21 m_0.$$

Расчет ширины запрещенной зоны проводили по закону действующих масс

$$E_g = k_0 T \ln \left[\frac{4 \cdot (2\pi k T / h^2)^3 (m_n^* m_p^*)^{3/2}}{p_0^2 \gamma (1 + \gamma)} \right], \quad (9)$$

и при указанных значениях эффективных масс плотности состояний E_g $_{400^\circ \text{K}} \approx 0,165$ эв.

Из температурной зависимости R_x в области смешанной проводимости в предположении независимости от температуры m_n^* , m_p^* и b можно рассчитать зависимость $E_g(T)$. Относительное изменение в области собственной проводимости

$$\frac{R_{xT}}{R_{x0}} = \frac{1 + \gamma - \gamma b^2}{(1 + \gamma + \gamma b)^2} \frac{(1 + \gamma_0 + \gamma_0 b)^2}{1 + \gamma_0 - \gamma_0 b^2} \quad (10)$$

где индекс «0» относится к $T = 400^\circ \text{K}$.

Используя значение γ из (10), рассчитывали значение E_g (рис. 3а). Величину E_g при 300°K определяли также по смене знака $Q_\perp$ согласно методике, изложенной в (5). Значение E_g при $T = 0^\circ \text{K}$ получали также из наклона

$$\ln \left(1 - \frac{R_x \sigma^2}{R_{x0} \sigma_p^2} \right) / T^3 (b^2 - 1) = f \left(\frac{1}{T} \right)$$

(треугольник на рис. 3),

$$\ln Q_{\text{пр}}/T^3 R_X \sigma_p (b^2 + 1) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

(квадрат на рис. 3) ($Q_{\text{пр}}$ — смешанный член в правой части (6)). Результаты этих расчетов представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, значения E_g , определенные различными способами, отличаются не более чем на 10%.

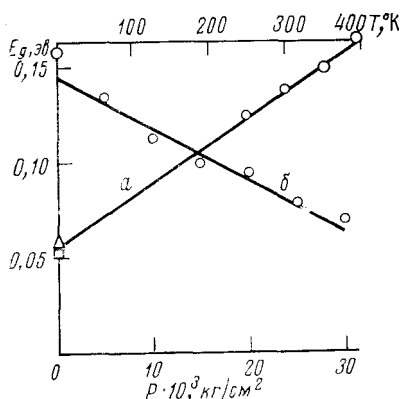


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны в монокристаллических пленках твердых растворов $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ от температуры (а) и давления (б)

С учетом того, что валентная зона $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ состоит из двух подзон, при $T > 300^\circ \text{K}$ происходит термический заброс электронов в зону проводимости как из основного, так и из дополнительного экстремума, $n = n_1 + n_2$ (рис. 1). В этом случае указанный метод определения γ дает величину $\gamma_1 + \gamma_2 = n_1/p_0 + n_2/p_0$, и E_g , определенное из закона действующих масс, принимает большее значение. В предположении $m_{p1}^* \sim 0,5 m_{pII}^*$ и значении ΔE из (2) $E_g = 0,17$ эв.

Необходимо отметить, что полученная температурная зависимость $E_g(T)$ не согласуется с результатами оптических измерений $E_g(T)$ на массивных кристаллах с большей концентрацией носителей (6). Одной из возможных причин такого несоответствия может быть то, что авторы указанных работ не

учитывали сложный характер валентной зоны и степени вырождения основных носителей при низких температурах.

На рис. 2б представлены зависимости кинетических коэффициентов исследованных пленочных образцов от давления. При $T = 300^\circ \text{K}$ увеличение электропроводности, падение коэффициента Холла с ростом давления может быть объяснено уменьшением ширины запрещенной зоны, а следовательно, вкладом неосновных носителей. По изменению $R_X(p)$ по формуле (9), где индекс «0» относится к значению R_X при $T = 300^\circ \text{K}$ и $P = 1$ атм., рассчитывали изменение ширины запрещенной зоны с давлением (рис. 3). Для $T = 77^\circ \text{K}$ в области прикладываемых давлений $P < 10\,000$ кг/см² наблюдалось слабое изменение R_X и σ , вызванное, по-видимому, изменением фактора анизотропии $B_\perp$ в выражении для R_X . При $P > 10\,000$ кг/см² наблюдалось резкое падение R_X и рост σ . Трудно предположить, что такое изменение связано с появлением основных носителей, так как при исходном значении $E_{g77^\circ \text{K}} = 0,08$ эв вклад неосновных носителей становится заметным при $b = u_n/u_p \sim 400$.

В заключение выражаем искреннюю благодарность В. И. Кайданову за постоянный интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

Поступило
4 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. П. Волоцкой, В. Н. Галеев и др., Тез. I Всесоюз. совещ. по физике и технике высоких давлений, Донецк, 1973, стр. 40.
- ² М. П. Волоцкой, Т. С. Гудкин и др., Физика и техн. полупроводников, т. 8, № 5, 1044 (1974).
- ³ Э. М. Дашевский, Н. В. Коломоец и др., Тез. Всесоюз. совещ. по термоэлектрическим материалам и методам их исследования, Кипинев, 1974, стр. 17.
- ⁴ М. П. Волоцкой, В. И. Кайданов, Зав. лаб., т. 40, № 7, 807 (1974).
- ⁵ В. И. Кайданов, Р. Б. Мельник, И. А. Черник, Физика и техн. полупроводников, т. 2, 1769 (1968).
- ⁶ R. Sehr, L. R. Testardi, J. Phys. Chem. Sol., v. 23, 1219 (1962).