

# Электрофизические свойства твердых растворов серебра в PbTe

© М.К. Шаров<sup>†</sup>

Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

(Получена 25 октября 2011 г. Принята к печати 17 ноября 2011 г.)

Измерены коэффициент термоэлектродвижущей силы  $\alpha_0$  и удельная электропроводность  $\sigma$  твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xTe$ , где  $x = (0-0.007)$  при  $T = 300$  К. Рассчитана концентрация дырок  $p$ .

Все образцы имели дырочный тип проводимости. При увеличении содержания серебра  $\alpha_0$  падает, а  $p$  и  $\sigma$  растут. Для нелегированных кристаллов  $\alpha_0 = 251.0$  мкВ/К,  $p = 1.1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $\sigma = 165$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>. На границе растворимости серебра при  $x = 0.007$ ,  $\alpha_0 = 193.8$  мкВ/К,  $p = 2.3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $\sigma = 216$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>. Концентрация дырок во всех образцах намного меньше концентрации введенных атомов серебра. Дырочный газ в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ag_xTe$  является слабо вырожденным во всей области концентраций серебра.

## 1. Введение

Для создания  $p-n$ -переходов в различных фотодиодах и термоэлектрических устройствах на основе PbTe необходимо получение материала как  $n$ -, так и  $p$ -типа. В настоящее время поведение акцепторных примесей в PbTe по сравнению с донорными изучено намного меньше. В литературе имеются лишь некоторые сведения об акцепторном действии щелочных металлов, таллия и серебра [1–6]. Серебро как акцепторная примесь в PbTe имеет ряд преимуществ по сравнению со щелочными металлами и таллием. Известно, что таллий чрезвычайно токсичный элемент, а процесс легирования щелочными металлами вызывает множество технологических трудностей, связанных с окислением этих металлов на воздухе. В настоящей работе ставится цель — изучение влияния серебра на термоэлектродвижущую силу (термоэдс) и удельную электропроводность твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xTe$ .

## 2. Методика эксперимента

При выборе режимов синтеза легированного серебром теллурида свинца необходимы сведения о диаграмме состояния Ag–Te. В этой системе имеются промежуточные фазы состава  $Ag_2Te$  и  $Ag_3Te_2$ . Фаза  $Ag_2Te$  плавится конгруэнтно при 959°C. Фаза  $Ag_3Te_2$  плавится инконгруэнтно при гораздо более низкой температуре, 465°C [7,8].

Таким образом, при синтезе твердых растворов серебра в PbTe необходимо учесть, что сплавление компонентов надо проводить при температуре, превышающей температуру плавления самой тугоплавкой фазы в системе. В данном случае температуры плавления металлического серебра и  $Ag_2Te$  близки между собой и соответствуют 960.5 и 959°C.

Для синтеза твердых растворов использовали в качестве исходных компонентов теллур элементарный (99.999%), металлический свинец (99.9995%) и серебро (99.999%), взятые в соотношении, когда суммарное

количество атомов металлов (Pb и Ag) и неметалла (Te) равны между собой, т. е. составы твердых растворов отвечали формуле  $Pb_{1-x}Ag_xTe$ .

Сплавление компонентов проводилось в вакуированных кварцевых ампулах при температуре 1060°C. После выращивания кристаллов методом направленной кристаллизации проводился отжиг в течение 12 ч при 700°C с последующей закалкой образцов.

Измерения удельной электропроводности и термоэдс полученных образцов твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xTe$  проводились при комнатной температуре с использованием прижимных контактов.

## 3. Экспериментальные результаты

Результаты измерения удельной электропроводности твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xTe$  представлены на рис. 1. В пределах области растворимости серебра [9] удельная электропроводность возрастает. В начале довольно быстро — при  $x = (0-0.003)$ , а затем рост электропроводности замедляется, и при  $x = (0.003-0.007)$  она увеличивается весьма незначительно. Можно сказать, что при легировании PbTe серебром наблюдается не очень большое увеличение удельной электропроводности.

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента термоэдс для твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xTe$  от содержания

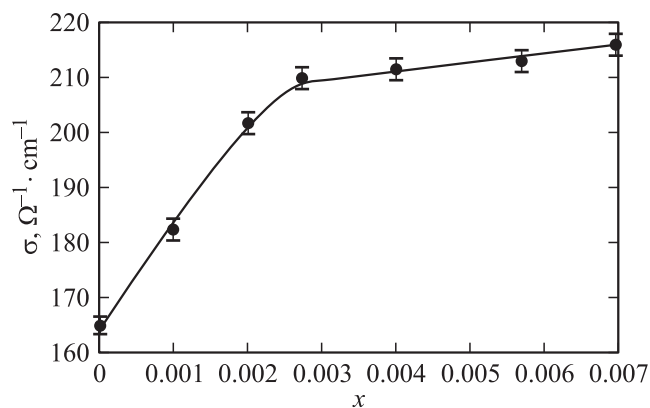
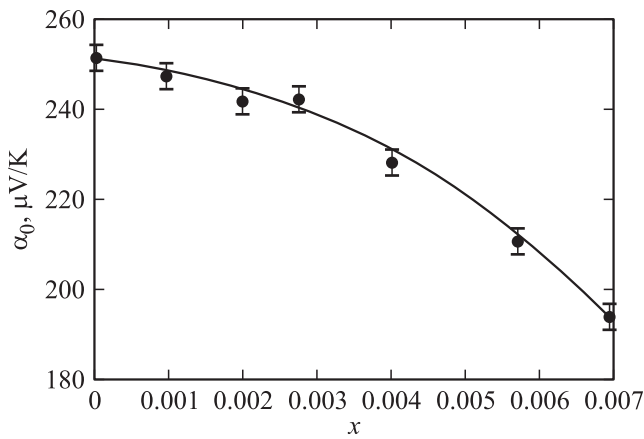


Рис. 1. Удельная электропроводность  $\sigma$  твердых растворов  $Pb_{1-x}Ag_xTe$  в зависимости от содержания серебра  $x$ .

<sup>†</sup> E-mail: Sharov-MK@mail.ru



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента термоэдс  $\alpha_0$  твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$  от содержания серебра  $x$ .

жания серебра в пределах области его растворимости. Как исходный материал  $\text{PbTe}$ , так и все твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$  имели дырочный тип проводимости. С увеличением содержания серебра, коэффициент термоэдс падал, что указывает на увеличение концентрации дырок. Следовательно, серебро в  $\text{PbTe}$  проявляет акцепторные свойства, что вполне закономерно для элемента I группы, замещающего элемент IV группы (свинец).

Из данных по измерению коэффициента термоэдс  $\alpha_0$  можно рассчитать положение уровня Ферми  $\xi$  и концентрацию дырок  $p$  по уравнениям (1) и (2) [10]. Однако для этого необходимо знать механизм рассеяния, выражающийся через параметр  $r$ . По данным [10], в  $\text{PbTe}$  при комнатной температуре механизм рассеяния имеет сложный характер, ведущую роль в котором играют акустические ( $r = -1/2$ ) и в значительно меньшей степени — оптические ( $r = 1/2$ ) колебания решетки. Рассеяние на ионизованных дефектах приводит к значению  $r = 3/2$ , однако оно ослаблено из-за высокой статической диэлектрической проницаемости решетки:

$$p = N_V(m_p^*, T) F_{1/2}(-\xi - \varepsilon), \tag{1}$$

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

где  $N_V(m_p^*, T)$  — эффективная плотность состояний в валентной зоне;  $m_p^*$  — эффективные массы электронов и дырок;  $F_n(\xi)$  — интегралы Ферми–Дирака порядка  $n$ ;  $\xi$  — приведенный уровень Ферми, отсчитанный от дна зоны проводимости;  $\varepsilon = E_g/kT$  — приведенная ширина запрещенной зоны  $E_g$ .

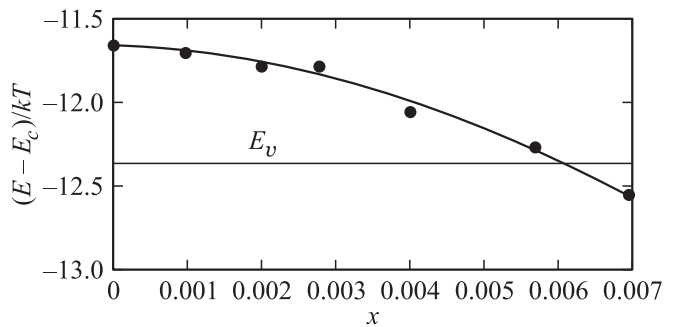
На рис. 3 приведены результаты расчета положения приведенного уровня Ферми в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$  в зависимости от содержания серебра для акустических колебаний решетки.

На рис. 4 приведены результаты расчета концентрации дырок в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$  в зависимости от содержания серебра для акустических колебаний

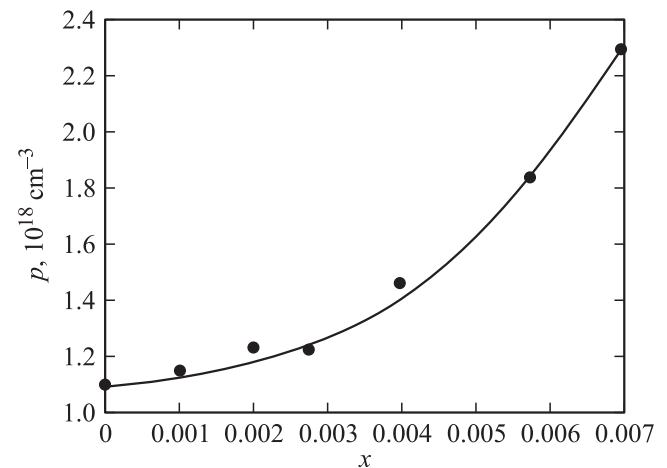
решетки. Эффективная масса дырок принималась равной  $0.22m_0$  [10].

Как видно из рис. 3, с ростом содержания серебра уровень Ферми понижается. Однако на всем интервале составов имеется лишь слабое вырождение дырочного газа, поскольку уровень Ферми находится вблизи края валентной зоны не далее чем на  $kT$ .

Как видно из рис. 4, с ростом содержания серебра происходит рост концентрации дырок  $p$ , однако она намного меньше концентрации введенных атомов серебра  $N_{\text{Ag}}$ . Эффективность легирования можно оценить по соотношению  $(p/N_{\text{Ag}}) \cdot 100\%$ , эта величина не превосходит 3% и падает с ростом содержания серебра в  $\text{PbTe}$ . Такое поведение легирующей примеси можно было бы объяснить тем, что в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$  возникает сильная самокомпенсация акцепторного действия серебра за счет образования вакансий теллура, которые обладают донорными свойствами. Однако это противоречит результатам рентгеноструктурного анализа [11], где было установлено, что твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$  относятся к типу растворов замещения, при образовании которых заметного количества вакансий теллура не образуется. Следовательно, можно предположить, что большинство атомов серебра входят в решетку  $\text{PbTe}$  в электронейтральной форме.



**Рис. 3.** Положение приведенного уровня Ферми в зависимости от содержания серебра  $x$  в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$ .



**Рис. 4.** Зависимость концентрации дырок в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$  от содержания серебра  $x$ .

## 4. Заключение

При легировании PbTe серебром наблюдается небольшое увеличение концентрации дырок и удельной электропроводности.

Дырочный газ в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ag_xTe$  является слабо вырожденным во всей области концентраций серебра. Концентрация дырок намного меньше концентрации введенных атомов серебра. Большинство атомов серебра входят в решетку PbTe в электронейтральной форме.

## Список литературы

- [1] Л.В. Прокофьева, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП, **43** (9), 1195 (2009).
- [2] М.К. Житинская, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТТ, **40** (7), 1206 (1998).
- [3] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич, А.М. Зайцев. ФТП, **17** (9), 1613 (1983).
- [4] Л.П. Фирсова. Неорг. матер., **30** (2), 176 (1994).
- [5] М.В. Бестаев, В.А. Мошников, А.И. Румянцева. ЖТФ, **69** (11), 128 (1999).
- [6] М.К. Житинская, С.В. Калодка, С.А. Немов. ФТП, **24** (2), 292 (1990).
- [7] Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый. *Теллур и теллуриды* (М., Наука, 1966).
- [8] Ф.М. Мустафаев, Ф.И. Исмаилов, А.С. Аббасов. Неорг. матер., **11** (9), 1552 (1975).
- [9] М.К. Шаров. Неорг. матер., **44** (6), 659 (2008).
- [10] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогеенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., Наука, 1968).
- [11] М.К. Шаров. Журн. неорганической химии, **54** (1), 35 (2009).

Редактор Л.В. Беляков

## Electrical properties of solid solutions of silver in PbTe

M.K. Sharov

Voronezh State University,  
394006 Voronezh, Russia

**Abstract** Thermo-electromotive force factor ( $\alpha_0$ ) and electrical conductivity ( $\sigma$ ) of solid solutions  $Pb_{1-x}Ag_xTe$ , where  $x = (0-0.007)$  at  $T = 300$  K, were measured. Hole ( $p$ ) concentration was calculated.

All samples had  $p$ -type conductivity. With increasing Ag concentration,  $\alpha_0$  falls, and  $p$  and  $\sigma$  grow. For undoped crystals  $\alpha_0 = 251.0$  mV/K,  $p = 1.1 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>,  $\sigma = 165$  Ohm<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>. At the border of the solubility of Ag at  $x = 0.007$ ,  $\alpha_0 = 193.8$  mV/K,  $p = 2.3 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>,  $\sigma = 216$  Ohm<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>. The hole concentration in all samples is much lower than the concentration of Ag atoms imposed. The state of the hole gas is a weak degeneracy.