

©1995

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ И $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ n -ТИПА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

С.П.Гришечкина, И.Д.Воронова

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924, Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 17 декабря 1993 г.)

В окончательной редакции 16 марта 1995 г.)

Измерены темновая проводимость и эффект Холла, а также концентрация и подвижность долгоживущих носителей в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ и $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$. Обнаружено, что при $T < T_c$ наблюдается резкое падение электропроводности (до $\sigma \sim T^{10}$) с переходом к прыжковой проводимости. При $T \ll T_c$ обнаружено изменение закона нарастания фототока со временем от $I_f \sim t^{5/3}$ к $I_f \sim t$, связанное с концентрационной зависимостью подвижности $\mu \sim n^{2/3}$. Полученные закономерности интерпретируются на основе модели, предполагающей переход от зонного к прыжковому механизму электропроводности с учетом температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Предложена модель, основанная на предположении об изменении знака энергии возбужденного состояния донорного уровня при отсчете ее от края зоны проводимости. Высказывается предположение о дипольной природе резонансного уровня и возможности возникновения аналогов квантово-размерных структур в сегнетоэлектриках-полупроводниках при $T < T_c$ из-за многодоменности.

При стандартных условиях роста полупроводники $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x > 0.015$) обладают дырочным типом проводимости. Получение материалов такого состава с проводимостью n -типа возможно или путем длительного отжига материала p -типа в среде с избыточным давлением паров металла, или путем легирования (например, In в $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$). Как правило, при одинаковой концентрации свободных носителей материалы n -типа обладают меньшей подвижностью, что, по-видимому, связано с перекомпенсацией дефектов p -типа. В полупроводниках $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ и $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ n -типа было обнаружено [1,2], что подвижность μ образцов проходит через максимум при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода T_c . Выше и ниже T_c подвижность падала, а ее изменение с температурой было более резким ниже T_c . При изучении температурных зависимостей подвижности в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ было предположено [1], что если рассеяние на ионизированных примесях является преобладающим в широком температурном диапазоне, то максимум μ будет возникать из-за температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , так как известно [3], что $\mu_i \sim \epsilon^2$, а $\epsilon = C_0/(T - T_c)$ при $T > T_c$ и $\epsilon = C_0/2(T - T_c)$ при $T < T_c$, где C_0 — константа Кюри-Вейсса. Предположение об определяющем

влияния рассеяния на ионизированных примесях вблизи температуры фазового перехода в исследуемых материалах не кажется абсурдным, так как даже при высоких температурах, где преобладающим является рассеяние на фононах, влияние концентрации дефектов и степени их компенсации проявляется в изменении показателя степени в температурной зависимости подвижности. В сегнетоэлектрической фазе материалов, т.е. ниже T_c , учет температурной зависимости ϵ позволил объяснить уменьшение подвижности при понижении температуры вплоть до $\mu \sim T^4$. Однако столь же сильное уменьшение подвижности при низких температурах имеет место в неоднородных и аморфных полупроводниках, где, согласно [4], $\mu \sim T^\alpha$, где $\alpha > 2$.

Из-за резкого уменьшения подвижности при понижении температуры ее измерение в заэкранированных от внешнего излучения образцах можно было проводить только в узкой области температур ниже T_c . При более низких температурах, где подвижность переставала быть зонной, в исследуемых материалах наблюдалось явление остаточной фотопроводимости (ОП). Она возникала после облучения образцов светом в широком диапазоне длин волн [5-8].

В настоящей работе измерения электропроводности σ проводились на образцах, помещенных вместе с источниками излучения в закрытый от внешнего излучения объем, чтобы исключить влияние неконтролируемой величины ОП, возникающей в этом материале под действием фонового излучения комнатной температуры. Повторяющиеся зависимости σ от T при $T < T_c$ можно было наблюдать только при медленном понижении температуры образцов, предварительно нагретых до $T \gg T_c$. При резком охлаждении образцы сохраняли высокую электропроводность до $T = 4.2$ К, что скорее всего связано с большими временами установления равновесного состояния.

В $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ уменьшение подвижности μ до величины, когда движение электронов по полупроводнику перестает быть свободным, имело место при $T \ll T_c$, т.е. в сегнетоэлектрической фазе полупроводников, поэтому можно было ожидать, что спонтанная поляризация может внести существенное изменение в температурную и концентрационную зависимости условия протекания тока при $T \ll T_c$.

Подвижность электронов в исследуемых материалах в диапазоне температур от 300 до 4.2 К была максимальной в образцах с концентрацией электронов $n \cong 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При меньших и больших концентрациях имело место падение подвижности во всем температурном диапазоне. На рис. 1 показано изменение температурной зависимости подвижности (рис. 1,а) в закрытых от внешнего излучения образцах $\text{Pb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}$ и $\text{Pb}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}\text{Te}$ n -типа при разной концентрации (рис. 1,б) электронов. Видно, что в $\text{Pb}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}\text{Te}$ подвижность электронов при $T \cong 4.2$ К сначала растет при уменьшении концентрации (кривые 1,2), а затем довольно резко падает (кривые 2,3). В отличие от параэлектрика PbTe , где изменение концентрации электронов приводит к изменению только величины подвижности в интервале температур то 4.2 до 300 К, в $\text{Pb}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}\text{Te}$ на температурной зависимости μ появляется резкий максимум. В $\text{Pb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}$ не удалось получить образцов с концентрацией электронов, большей $n \cong (2 - 4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, возможно, поэтому на кривых $\mu = f(T)$ всегда наблюдался максимум. При равных концентрациях электронов их подвижность в образцах с $x = 0.1$ была меньше, чем в образцах с $x = 0.03$. Это указывает на рост степени компенсации дефектов (или на увеличение неоднородности или

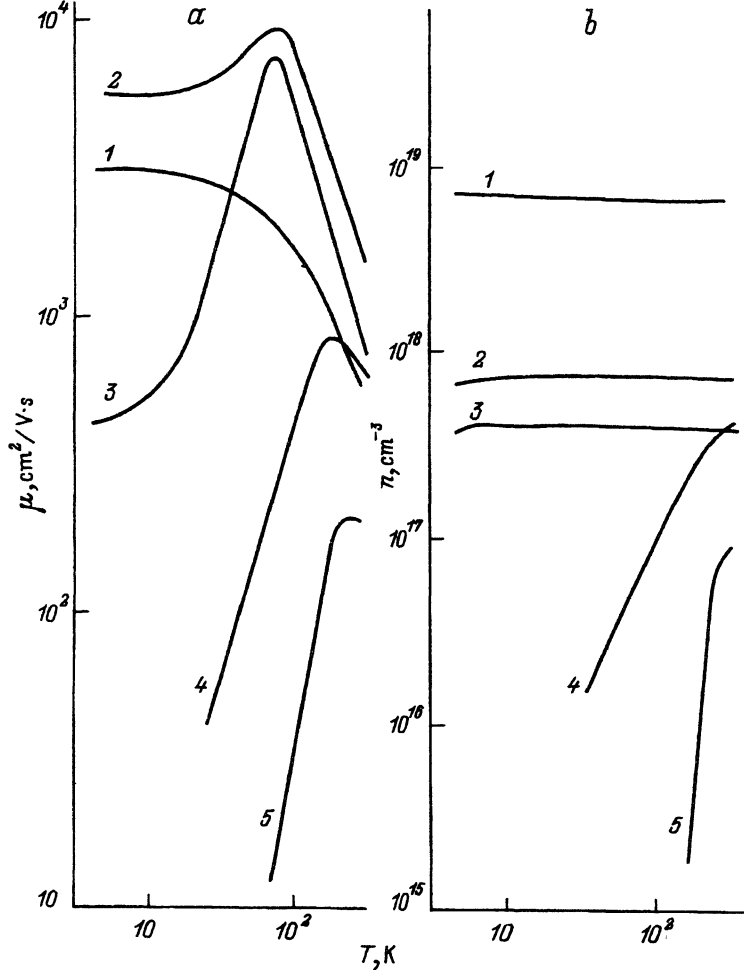


Рис. 1. Зависимость от температуры подвижности (а) и концентрации (б) электронов в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ n -типа при $x = 0.03$ (1-3) и 0.1 (4,5). $n_{300\text{K}}$ (cm^{-3}): 1 — $8 \cdot 10^{18}$, 2 — $7 \cdot 10^{17}$, 3 — $4 \cdot 10^{17}$, 4 — $4 \cdot 10^{17}$, 5 — $9 \cdot 10^{16}$.

«сплавного» рассеяния) с ростом содержания германия в материале. Ниже T_c в образцах с малыми ($n < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ при $T = 300 \text{ K}$) концентрациями электронов, изучению электропроводности которых посвящена настоящая работа, наблюдался степенной закон изменения с температурой как подвижности, так и концентрации электронов, вследствие чего $\beta \geq 7-10$ в зависимости $\sigma \sim T^\beta$.

На рис. 2 представлена зависимость от температуры электропроводности заэкранированных от внешнего излучения образцов $\text{Pb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}$ и $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ n -типа при изменении температуры от 300 до 4.2 К. Видно, что в широкой области температур от $\sim T_c$ до $\sim 10 \text{ K}$ температурный ход проводимости описывается не экспоненциальным, а степенным законом $\sigma \sim T^\beta$ с $\beta \geq 7$. Когда σ становилась меньше $1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, что в неоднородных полупроводниках соответствует переходу от прыжкового к туннельному механизму проводимости, падение

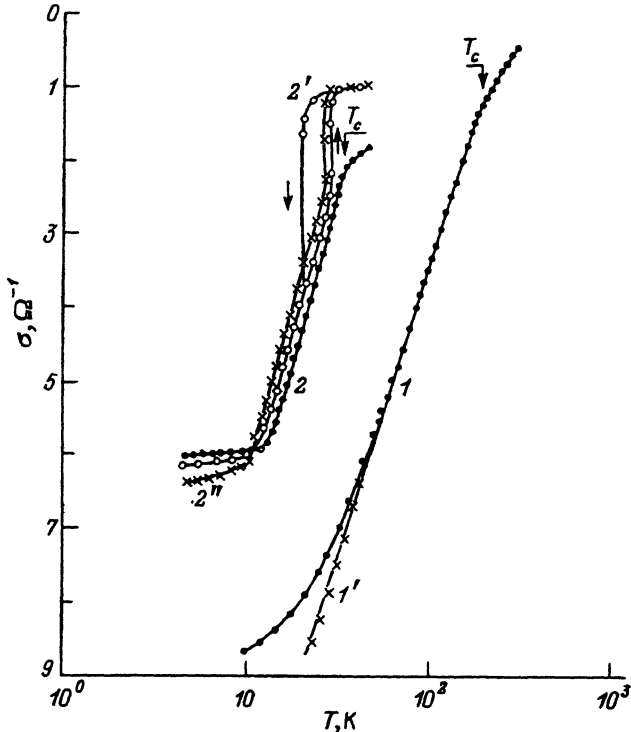


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности σ для $\text{Pb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}$ (1, 1') и $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ (2, 2', 2'') при $T < T_c$.
 E ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$): 1 — 10, 1' — 100, 2 — 0.1, 2' — 3, 2'' — 5.

σ при понижении температуры резко ослаблялось. Представленную на рис. 2 зависимость σ от T можно было наблюдать только в слабых электрических полях ($E \leq 1$ V/cm для $\text{Pb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}$ и $E \leq 0.1$ V/cm для $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$). При увеличении статического электрического поля до $E = 100$ V/cm и 2 V/cm соответственно отклонение от зависимости $\sigma \sim T^\beta$ наблюдалось при меньших значениях σ (кривые 1', 2' и 2''). Сопоставление кривых $\sigma = f(T)$, полученных в сильных и слабых полях, указывает на различие механизмов электропроводности при $\sigma < 10^{-6} \Omega^{-1}$ и $\sigma > 10^{-6} \Omega^{-1}$. Особенно четко это можно заметить при сопоставлении кривых 2, 2' и 2'', где при увеличении электрического поля до $E \geq 2$ V/cm σ уменьшалась с ростом поля при $T < 10$ K и росла при $T > 10$ K. Показатель степени в зависимости $\sigma \sim T^\beta$ не изменялся при увеличении электрического поля примерно на два порядка. Температурный гистерезис σ , обнаруженный вблизи T_c в образцах $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ в электрическом поле $E \geq 3$ v/cm, будет подробно рассмотрен в другой работе.

Для выяснения справедливости предположения об изменении механизма проводимости вблизи $T = 10$ K были проведены измерения температурной и концентрационной зависимости σ в области температур $T < T_c$. Для изменения концентрации электронов в образце при неизменной концентрации дефектов мы воспользовались явлением ОП.

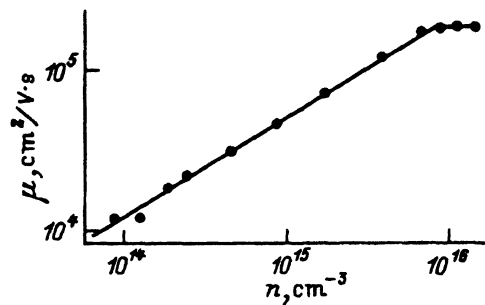


Рис. 3. Зависимость подвижности возбужденных светом долгоживущих электронов от их концентрации при $T = 4.2$ К.

Известно [5,9], что возникающая под действием света концентрация неравновесных электронов в $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ при максимальных длительности и интенсивности облучения не превышала $n \cong 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в то время как концентрация дефектов в этом материале всегда $N \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для того чтобы распределение возбужденных светом электронов было равномерным по толщине образца, длина волны излучения была выбрана так, чтобы выполнялось условие $d < 1/k$, где d — минимально возможная толщина образца, при которой сохраняются его свойства, а k — коэффициент поглощения при данной длине волны света λ . Изменение концентрации электронов достигалось увеличением длительности освещения при неизменной интенсивности падающего света. Измерения проводились в электрическом поле $E = 0.1 \text{ В/см}$.

Оказалось, что в облученных светом образцах можно было проводить измерения эффекта Холла и при $T = 4.2$ К, когда концентрация возбужденных светом электронов достигала величины $n \cong 10^{13} \text{ см}^{-3}$. В отличие от принятого ранее представления о том, что при 4.2 К изменение фотопроводимости в этом материале определяется только концентрацией [10–12], мы получили достаточно сильную ($\mu \sim n^{2/3}$) зависимость подвижности возбужденных электронов от их концентрации (рис. 3). Оказалось, что именно эта зависимость определяет нелинейный характер начального участка кривой нарастания фотопроводимости со временем. На рис. 4 представлены кривые нарастания фототока со временем, измеренные при следующих условиях: $T < 20$ К, энергия кванта $\varepsilon > \varepsilon_g$ (ε_g — ширина запрещенной зоны), время освещения $t \ll \tau$ (τ — время жизни). Интенсивность излучения была столь мала, что на кривых нарастания фототока со временем $I_f = f(t)$ не наблюдалось фотопроводимости, связанной с рождением электронно-дырочных пар с малыми временами жизни.

При $T = 4.2$ К, как видно из рис. 4, при облучении образца длинами волн $\lambda = 12 \mu\text{м}$ (кривая 1) и $5.3 \mu\text{м}$ (кривая 2) наблюдается переход от зависимости $I_f \sim t^{5/3}$ к зависимости $I_f \sim t$, при этом величина тока, при которой изменялся наклон на кривых, была пропорциональна глубине проникновения света в образец. Поскольку при $t \ll \tau$ концентрация рожденных светом электронов должна увеличиваться линейно с t , $I_f = en\mu E$, то изменение $I_f \sim t^{5/3}$ соответствовало $I_f \sim n^{5/3}$. Переход к зависимости $I_f \sim t$ (и, следовательно, $I_f \sim n$) происходил при концентрации фотоэлектронов $n \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$, т.е. при $\mu = \text{const} \cong 2 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 3). Зависимость $I_f \sim t^{5/3}$ с пе-

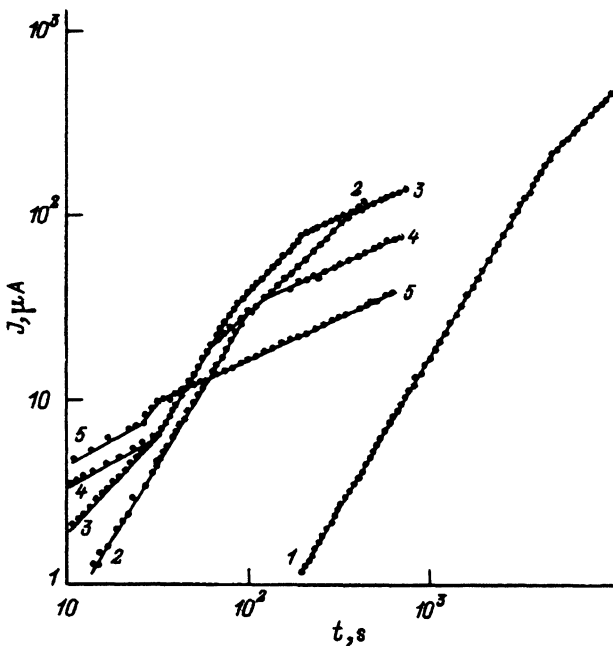


Рис. 4. Изменение фототока со временем в образце $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ при разных температурах и длинах волн.

$T = 4.2 \text{ K}$, $\lambda (\mu\text{m})$: 1 — 12, 2 — 5.3; $\lambda = 5.3 \mu\text{m}$, $T (\text{K})$: 3 — 9, 4 — 16, 5 — 18.

переходом к $I_f \sim t$ с ростом n наблюдалась только при $T < 10 \text{ K}$. При $T > 10 \text{ K}$ резко увеличивалась проводимость неосвещенного образца (рис. 2) и принципиально изменялся ход кривых нарастания фототока со временем (кривые 3–5 на рис. 4). Видно, что при $T = 9 \text{ K}$ (кривая 3) еще на значительном интервале изменения фототока сохраняется закон $I_f \sim t^{5/3}$ и $I_f \sim t$, а при $T = 18 \text{ K}$ (кривая 5) практически во всем интервале изменения I_f (или t) преобладает зависимость $I_f \sim t^{1/2}$. Кривые нарастания при разных температурах были получены при облучении образца источником света, интенсивность излучения которого оставалась неизменной в области температур от $T = 4.2$ до 20 K [13], поэтому наблюдающееся изменение временных характеристик фототока не может быть обусловлено изменением интенсивности со временем и температурой. Изменение временных зависимостей фототока сопровождалось уменьшением ОП. Падение величины $\delta I = I_f - I_0$ (I_0 — темновой ток при данном T) и переход к зависимости $I_f \sim t^{1/2}$ с ростом температуры не могут быть объяснены увеличением I_0 (рис. 4), а связаны с падением либо подвижности, либо концентрации фотоэлектронов при повышении температуры. Температурные зависимости концентрации и подвижности фотоэлектронов, измеренные для $n_{4.2\text{K}} \geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (рис. 5), указывают на то, что при $T > 10 \text{ K}$ имеет место существенное уменьшение концентрации электронов при практически неизменной подвижности, поэтому уменьшение I_f при $T > 10 \text{ K}$ действительно связано с изменением концентрации, а не подвижности.

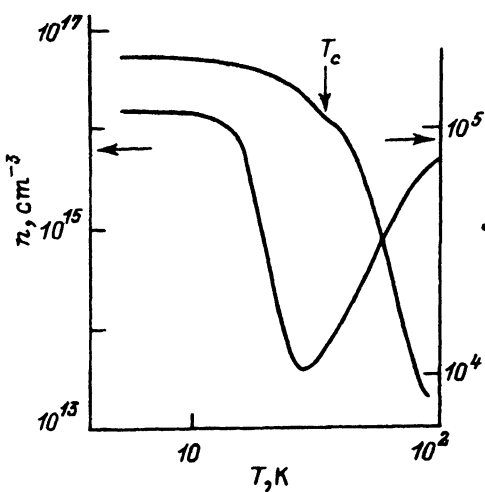


Рис. 5. Изменение с температурой концентрации и подвижности долгоживущих фотоэлектронов при $n_{4.2\text{K}} \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

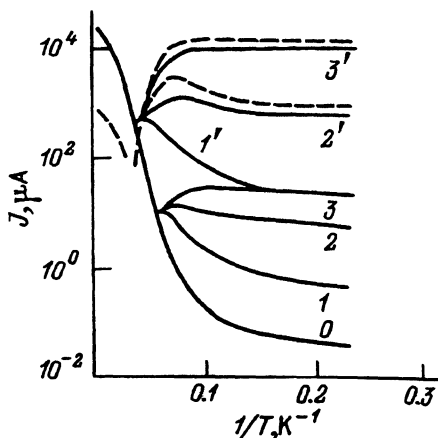


Рис. 6. Температурная зависимость фототока долгоживущих электронов при облучении образца $\lambda = 5.3$ (1-3) и 13.9 мкм (1'-3').

Кривая 0 — заэкранированный от внешнего излучения образец. Пунктирные кривые рассчитаны по формулам (6), (7), константа подбиралась так, чтобы при $T = 4.2 \text{ К}$ I_f (эксперимент) $\cong I_f$ (теория).

На рис. 6 представлены температурные зависимости темнового тока (кривая 0) и фототока долгоживущих электронов, возникших после облучения образцов светом с $\lambda = 5.3$ и 13.9 мкм . Увеличение номера кривых соответствовало увеличению концентрации электронов. Измерение температурной зависимости I_f проводилось следующим образом: закрытый от внешнего излучения образец охлаждался до $T = 4.2 \text{ К}$, затем проводилось облучение с λ_1 в течение определенного времени источником с постоянной интенсивностью излучения. После выключения света образец выдерживался в течение 3 минут при $T = 4.2 \text{ К}$ для исключения быстрых релаксационных процессов и проводилось измерение $I_{f1} = f(T)$ до $T = 30 \text{ К}$. Затем образец прогревался до $T > T_c$, т.е. происходило температурное гашение остатков ОП. После нового охлаждения до $T = 4.2 \text{ К}$ длительность облучения увеличивалась так, чтобы I_{f1} было больше I_{f2} , и проводилось измерение температурной зависимости I_{f2} и т.д. Аналогичная процедура осуществлялась и при облучении светом λ_2 .

Приведенные кривые позволяют проследить постепенное уменьшение с ростом n_f температурного диапазона, где $I_f = f(T)$, а при $n_f \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ фототок перестает зависеть от температуры в области температур $T < 10 \text{ К}$. При $n_f < 10^{16} \text{ см}^{-3}$ из-за температурной зависимости подвижности ток сначала растет по мере роста температуры, а при $T \geq 10 \text{ К}$ резко уменьшается из-за падения концентрации.

Подобие температурного хода кривых, полученных при облучении разными длинами волн (кривые 1 и 1', 2 и 2', 3 и 3' на рис. 6), показывает, что 1) изменение температурного хода I_f определяется только концентрацией в освещенной части образца; 2) температура, при кото-

рой I_f сравнивается с I_0 , определяется только глубиной проникновения света, т.е. соотношением между освещенной (d_f) и неосвещенной (d_0) частями образца; 3) концентрационная зависимость подвижности обеспечивает малый вклад в ток градиента фотоэлектронов в переходной области от d_f к d_0 .

Большая величина подвижности $\mu \cong 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ в $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ при $n \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ и $T = 4.2 \text{ K}$ и отсутствие ее температурной зависимости в диапазоне температур от $T = 4.2$ до $\cong 30 \text{ K}$ характерны для вырожденного газа свободных электронов, так что изменение σ с температурой при больших концентрациях электронов будет определяться изменением вероятности преодоления долгоживущими электронами рекомбинационного барьера. Отсутствие в области температур $T \leq 10 \text{ K}$ температурной зависимости концентрации фотоэлектронов при $n \geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ указывает на то, что даже при столь высоких концентрациях рекомбинационный барьер достаточно велик, поэтому можно было считать маловероятным его изменение при меньших концентрациях и, следовательно, при меньших ε_F (ε_F — уровень Ферми).

Уменьшение δn при увеличении температуры и переход с ростом T кривой нарастания фототока к закону $I_f \sim t^{1/2}$ нельзя отнести к температурной и концентрационной зависимости времени жизни при рекомбинации зона-зона или зона-примесь. Качественно полученную зависимость можно связать с временем жизни, определяемым захватом электронов на уровни прилипания, если степень их заполнения велика, при условии, что уровни прилипания находятся вблизи энергии Ферми [14]. Появление зависимости $I_f \sim t^{1/2}$ при повышении температуры и уменьшение концентрации долговременных электронов должны наблюдаться, если с ростом температуры происходит изменение взаимного расположения энергий ε_F и уровня прилипания.

Совокупность полученных данных можно объяснить в рамках известного механизма прыжковой проводимости, полагая, что особенность исследуемых материалов сводится к аномальной температурной зависимости диэлектрической проницаемости и к наличию резонансного уровня, определяющего при низких температурах концентрацию электронов в зоне проводимости. Тогда зависимость подвижности от концентрации и от температуры в области температур $T \leq T_c$ будет [15]

$$\mu \sim \mu_i (kT/\gamma^m), \quad m \cong 2 - 4, \quad (1)$$

$$\gamma = (e^2 N^{2/3}) / (n^{1/3} \varepsilon), \quad (2)$$

где μ_i — подвижность свободных электронов при рассеянии на заряженных центрах, N — концентрация заряженных центров, равная $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при обычных условиях роста, n — концентрация электронов.

Если не учитывать изменения с концентрацией диэлектрической проницаемости, то из (1) и (2) следует, что при постоянной температуре с ростом концентрации электронов подвижность должна расти пропорционально $n^{2/3}$ или даже $n^{4/3}$. Наблюдаемое на эксперименте изменение подвижности с ростом концентрации $\mu \sim n^{2/3}$ указывает на то, что в исследуемом материале можно принять показатель степени m в выражении (1) равным двум. Оценки показывают, что

при $\varepsilon \cong 10^3$ [16], $n \cong 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $N \cong 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ глубина ямы $\gamma \cong 5 - 10 \text{ meV}$. С ростом концентрации глубина ямы уменьшается, и при $n \cong 10^{16} \text{ см}^{-3}$ электроны перестают быть локализованными в яме даже при $T = 4.2 \text{ К}$, так как $\gamma \cong 0.6 - 1 \text{ meV}$. Тем не менее даже при $n \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $\mu \cong 2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{V} \cdot \text{с}$ уменьшение концентрации при повышении температуры наблюдается только при $T > 10 \text{ К}$. Согласно (1), (2), при $T < 15 \text{ К}$ и неизменной концентрации электронов подвижность

$$\mu \sim (T\varepsilon)^m, \quad m = 2. \quad (3)$$

В исследуемых материалах при $T < 10 \text{ К}$ диэлектрическая проницаемость мало изменяется с температурой [16,17], и в диапазоне температур от T_c до 4.2 К зависимость ε от T точнее определяет выражение

$$\varepsilon = (\varepsilon_1/\varepsilon_2)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2), \quad (4)$$

где $\varepsilon_1 = 3000$ [16] — диэлектрическая проницаемость материала при $T < 10 \text{ К}$, $\varepsilon_2 = C_0/2(T - T_c)$. В $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$, согласно [16], $C_0 = 5 \cdot 10^4 \text{ К}$ и $T_c \cong 30 \text{ К}$, поэтому в области прыжковой проводимости

$$\mu = \mu_i \left[kT\varepsilon_1\varepsilon_2 n^{1/3} / \left(N^{2/3} e^2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \right) \right]^2. \quad (5)$$

Для объяснения отсутствия температурной зависимости концентрации при $T \leq 15 \text{ К}$ и ее резкого падения при $T > 15 \text{ К}$, когда $n \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$, мы воспользовались схемой [18], учитывающей наличие резонансного уровня в зоне проводимости, энергия которого \mathcal{E}_i^+ изменяется с температурой относительно энергии дна зоны проводимости \mathcal{E}_c [19].

Температурная зависимость концентрации возбужденных светом электронов при $T \leq 20 \text{ К}$ рассчитывалась по формуле [18]

$$n_f \sim 1 - \exp \left[-|\varepsilon_0/kT| + \left((\partial\varepsilon/\partial T)T/kT \right) \right], \quad (6)$$

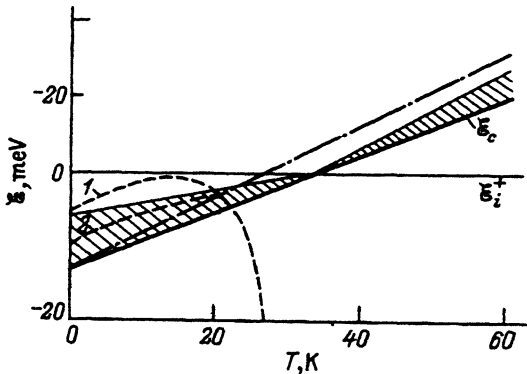
где \mathcal{E}_0 — энергия уровня относительно дна зоны проводимости, оцененная из рис. 6, а изменение \mathcal{E}_0 с температурой считалось таким же, как и температурный коэффициент ширины запрещенной зоны в $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ ($\partial\varepsilon_g/\partial T = -4 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$).

На рис. 7 предложена схема изменения с температурой дна зоны проводимости, глубины потенциальных ям, энергии kT и энергии Ферми относительно энергии резонансного центра в области температур от $T < T_c$ до $T > T_c$. Предложенная схема позволяет объяснить наблюдающиеся на эксперименте закономерности изменения с температурой электропроводности при разной концентрации долгоживущих электронов. При отсутствии вырождения долгоживущих электронов температурная зависимость I_f , согласно (5), определяется температурным ходом μ . На это же указывает тот факт, что с ростом n увеличивается область температур, где I_f не зависит от T . Оценки показывают, что I_f не зависит от T при условии, что $\gamma \leq \mathcal{E}_F \gg kT$, где \mathcal{E}_F — уровень Ферми для долговременных электронов. Поэтому при любых малых концентрациях электронов имеем

$$\sigma(\Omega^{-1}) = \text{const} \cdot en\mu \sim en_f \mu_i (kT\varepsilon)^2. \quad (7)$$

Рис. 7. Схема изменения с температурой энергии дна зоны проводимости (ϵ_c) относительно энергии возбужденного состояния центра (ϵ_i^+).

Заштрихованная область вблизи дна зоны проводимости — температурная зависимость γ ; штрихпунктирная прямая — зависимость энергии $\sim kT$ от температуры; штриховые кривые — зависимость энергии Ферми долгоживущих электронов от температуры при $n_{4.2K} > 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (1) и $n < 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (2).



При большой концентрации электронов, когда при низких температурах $\mu \cong \text{const}$ до $T \cong T_c$, температурная зависимость I_f определяется только рекомбинацией долгоживущих электронов, вызванной переходом электронов на резонансный центр при $T \geq 10 \text{ K}$ (см. (5)).

На рис. 6 штриховыми линиями представлены рассчитанные по (6), (7) кривые изменения I_f с температурой при большой и малой концентрации долгоживущих электронов в зоне проводимости. Видно, что расчетные кривые качественно описывают экспериментальные зависимости. Более корректного совпадения трудно ожидать при использовании столь грубой картины.

Действительно, мы полагали, что ширина резонансного уровня равна нулю, хотя из кривых поглощения следует, что она порядка 10 meV [5]. Кроме того, в предложенной модели полагалось, что изменение ϵ_i^+ относительно дна зоны проводимости при повышении температуры определяется только температурным изменением края зоны проводимости, а энергия уровня не зависит ни от температуры, ни от концентрации носителей, однако при переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу возможно изменение энергии самого уровня [20].

Подобные же зависимости I_f наблюдались в $\text{Pb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}$, однако при $T = 4.2 \text{ K}$ и максимальной длительности облучения мы не получили температурной зависимости μ , характерной для вырожденного электронного газа, что, по-видимому, связано со значительно большей глубиной потенциальных ям и невозможностью их заполнения при $n \cong 10^{17} \text{ см}^{-3}$. На огромные величины γ в $\text{Pb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}$ при $T = 4.2 \text{ K}$ указывала и величина удельного сопротивления образцов ($\rho \geq 10 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}$). Столь большие ρ и соответственно сопротивление R позволили провести на этом материале измерение полевой зависимости проводимости при $T = 4.2 \text{ K}$ на образцах, закрытых от внешнего облучения. Оказалось, что с ростом электрического поля электропроводность образцов изменялась по закону

$$\sigma \sim \sigma_0 \exp(-E/E_0)^{0.5}, \quad (8)$$

характерному для прыжковой проводимости по локализованным состояниям, расположенным вблизи уровня Ферми. В (8) σ_0 — проводимость в слабом электрическом поле, а $E_0 = 3500 \text{ V/cm}$.

Таким образом, проведенный выше анализ экспериментальных данных основывается на двух предположениях: 1) сильная дефектность материала приводит к значительному искажению краев зон и, как следствие этого, к переходу от зонной к прыжковой проводимости при малой концентрации свободных носителей и низких температурах; 2) в исследуемых материалах имеется $\cong 10^{17} \text{ см}^{-3}$ аномальных центров, для которых в сегнетоэлектрической фазе полупроводника энергетическое расстояние между возбужденным состоянием центра и дном зоны проводимости является функцией температуры.

Первое предположение нет необходимости особенно доказывать, так как концентрация дефектов в исследуемых материалах $N_{d,a} \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$, однако мы не исключаем того, что из-за малой концентрации свободных носителей мала вероятность монодоменного состояния, и при $T < T_c$ можно ожидать разбиения кристалла на домены. Это приведет к возникновению потенциальных барьеров и как следствие к переходу от сквозной к проводимости, определяемой условиями протекания.

Несмотря на имеющееся к настоящему времени большое число теоретических и экспериментальных работ, остается неясным вопрос о природе центра. Во всех известных к настоящему времени электрофизических экспериментах наблюдение влияния резонансных уровней в $\text{Pb}(\text{Sn},\text{Ge})\text{Te}$ было возможно только при достаточно малой концентрации свободных носителей $n \cong 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Это указывает на то, что концентрация центров, поставляющих эти уровни, должна быть такого же порядка.

Обнаруженные в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ [21] дипольные состояния, связанные с сильным искажением элементарной ячейки, содержащей атом Ge вместо Pb, можно рассматривать в качестве таких необычных центров. Обнаружено, что при $T > T_c$ атом Ge смещается в любом из восьми эквивалентных направлений [111], а ниже T_c все диполи ориентированы вдоль поля спонтанной поляризации. Эти данные позволяют считать доказанным то, что фазовый переход типа порядок-беспорядок [22-24], обнаруженный в этом материале, связан с диполями, поставляемыми Ge. В $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}:\text{In}$ доказательством существования таких диполей можно считать обнаружение спонтанного напряжения [25], возникающего при охлаждении образцов в закрытом от излучения объеме, что характерно для электретов — материалов с замороженными в определенном кристаллографическом направлении диполями.

При охлаждении ниже T_c в отсутствие освещения в исследуемых образцах также проявлялся электронный эффект, т.е. возникало замороженное электрическое поле, причем в $\text{Pb}_{0.09}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}$ поля достигали величины $E \cong 1.5 \text{ В/см}$, а в $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ $E \cong 250 \text{ мВ/см}$ при ширинах запрещенных зон ~ 300 и 88 меВ соответственно.

В [25] также было установлено уменьшение спонтанного напряжения до нуля при освещении образцов, т.е. при увеличении концентрации свободных носителей. Мы считаем, что уменьшение электрического поля при увеличении концентрации свободных носителей связано с экранировкой диполей, так что при больших концентрациях свободных носителей дипольные состояния не могут влиять на электропроводность. С этим, по-видимому, связано и различие в температурном ходе $\Delta\rho$, которое было обнаружено в [22] при сравнении аномалий сопротивления вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода

да, так как в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ концентрация носителей была $n \cong 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ $n \cong 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

При высоких температурах из-за хаотического расположения диполей для их экранировки требуется значительно меньшая концентрация свободных носителей. Кроме того, согласно [21], в сегнетоэлектрической фазе при понижении температуры положение атома Ge относительно атома Pb изменяется в связи с изменением локального окружения при фазовом переходе, т.е. растет поле диполя.

Это означает, что предположение об изменении с температурой энергетического положения аномального центра вполне допустимо, если в качестве такого центра рассматривать диполь.

Концентрация таких диполей, по нашему мнению, должна зависеть от корреляции расположения атомов свинца и германия или свинца и олова. Известно [26], что в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с $x > 0.10$ более вероятно образование пар Pb-Pb и Sn-Sn, чем Pb-Sn. Подобные исследования в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ нам неизвестны. Полагаем, что количество диполей должно быть пропорционально числу пар Pb-Sn и Pb-Ge, которых может быть значительно меньше (как, например, в GaAs [27]), чем Pb-Pb, Sn-Sn или Ge-Ge.

Согласно вышесказанному, можно полагать, что изменение подвижности в исследуемых образцах определяется наличием огромного количества дефектов, хотя в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ рассеяние на диполях может быть преобладающим [23], но так как температурная зависимость подвижности одинакова, то вопрос может идти только о количественных оценках, которые в настоящее время провести нет возможности.

Концентрация долгоживущих носителей, с нашей точки зрения, определяется только аномальными центрами, которые наиболее вероятно являются диполями. При поглощении квантов света, соответствующих переходам зона-зона, носитель одного знака экранирует поле диполя, а другой становится долгоживущим носителем. Более прямой ответ на вопрос о природе наблюдающихся аномалий могло бы дать изучение температурной зависимости спектральных характеристик фотоответа.

Таким образом, в данной работе подробное обсуждение экспериментальных результатов основано на том, что влияние сегнетоэлектрических свойств исследуемых полупроводников проявляется в изменении температурного хода подвижности при зонном механизме и глубины флуктуационных ям в области прыжковой проводимости через температурную зависимость ϵ . Тем не менее мы не исключаем того, что полученные данные, особенно в сегнетообласти, могут быть объяснены только сегнетоэлектрическими свойствами исследуемых материалов, наличием диполей, изменением условий их экранирования, выстраиванием их вдоль поля поляризации в сегнетообласти. Переход к прыжковой проводимости может быть связан с разбиением образца на домены.

Можно даже предположить, что изменением концентрации свободных носителей можно регулировать размеры доменов и даже создавать аналоги квантовых структур.

Авторы выражают благодарность Б.А. Волкову за ценные замечания и Е.Г. Чижевскому за изготовление измерительных образцов.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-02-17261 и 93-02-2233).

- [1] Гришечкина С.П., Максимов М.Х., Шотов А.П. Краткие сообщения по физике ФИАН, 4, 45 (1983).
- [2] Виноградов В.С., Воронова И.Д., Рагимова Т.Ш., Шотов А.П. ФТП 15, 2, 361 (1981).
- [3] Ravith Yu.I., Efimova V.A., Tamarchenko V.I. Phys. Stat. Sol. (b) 43, 11 (1971).
- [4] Шик А.Я. Письма в ЖЭТФ 20, 1, 14 (1974).
- [5] Вул Б.М., Гришечкина С.П., Рагимова Т.Ш. ФТП 21, 6, 1054 (1987).
- [6] Воронова И.Д., Семенова Е.В. Краткие сообщения по физике ФИАН, 7, 19 (1987).
- [7] Засавицкий И.И., Матвеевко А.В., Мадонашвили Б.Н., Трофимов В.Т. ФТП 21, 10, 1789 (1987).
- [8] Вул Б.М., Воронова И.Д., Гришечкина С.П., Рагимова Т.Ш. Письма в ЖЭТФ 33, 6, 346 (1981).
- [9] Такаока С., Намагучи Т., Shimomura S., Murase K. Solid State Commun 54, 1, 99 (1985).
- [10] Акимов Б.А., Брандт Н.Б., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Препринт № 13/1981. Физ. фак. МГУ. М. (1981). С. 19.
- [11] Засавицкий И.И., Матвеевко А.В., Мадонашвили Б.Н., Трофимов В.Т. Письма в ЖЭТФ 37, 10, 456 (1983).
- [12] Волков Б.А., Воронова И.Д., Шотов А.П. ДАН СССР 293, 602 (1987).
- [13] Гришечкина С.П. Тр. ФИАН 89, 59 (1976).
- [14] Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М. (1963). С. 494.
- [15] Карпов В.Г., Шик А.Я., Шкловский Б.И. ФТП 16, 8, 1406 (1982).
- [16] Виноградов В.С., Кучеренко И.В. ФТП 33, 9, 2572 (1991).
- [17] Гришечкина С.П., Жоховец В.С., Шотов А.П. Краткие сообщения по физике ФИАН, 6, 34 (1977).
- [18] Гришечкина С.П., Журавлев А.А., Меллманн К.-П., Херрманн К.Х. ФТП 25, 4, 677 (1991).
- [19] McKhight S.W., El-Rayess M.K. Solid State Commun. 49, 1001 (1984).
- [20] Фридкин В.М., Фотосегнетоэлектрики. М. (1979). С. 264.
- [21] Islam Q.T., Banker B.A. Phys. Rev. Lett. 59, 2701 (1987).
- [22] Suski T., Baj N., Katayama S., Murase K. Proc. 4th Intern. Conf. on Phys. of Narrow Gap Semicond. Linz, Austria (Sept. 14-17, 1981). P. 265-269 (Lecture Notes in Physics/152, Ed. J. Ehlers, Munchen, K. Hepp, Zurich, R. Kippenhahn, H.A. Wendenmuller, Heidelberg, and J. Zittartz, Koin. Berlin, Heidelberg, N.Y. V. 152).
- [23] Yaraneri H., Grassie A.D.C., Loram J.W. Proc. 4th Intern. Conf. on Phys. of Narrow Gap Semicond. Linz, Austria (Sept. 14-17, 1981). P. 270-274 (Lecture Notes in Physics/Ed. J. Ehlers, Munchen, K. Hepp, Zurich, R. Kippenhahn, H.A. Wendenmuller, Heidelberg and J. Zittartz, Koin. Berlin, Heidelberg, N.Y.V. 152).
- [24] Гришечкина С.П., Лупу А.Т. Краткие сообщения по физике ФИАН, 1, 22 (1988).
- [25] Herrmann K.H., Kalyuzhnaya G.A., Mollmann K.-P., Wendt M. Phys. Stat. Sol. (a) 71, K21 (1982).
- [26] Козловский В.Ф., Кацнельсон А.А., Гаськов А.М., Зломанов В.П. ДАН 251, 5, 1162 (1980).
- [27] Verleur H.W., Barker A.S. Phys. Rev. 155, 3, 715 (1967).