

©1995 г.

К ВОПРОСУ ОБ ИОНИЗАЦИИ ИЗОЭЛЕКТРОННОЙ ПРИМЕСИ ОЛОВА В РАЗБАВЛЕННОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $Pb_{1-x}Sn_xSe:Na$

*Г.Т.Алексеева, Е.А.Гуриева, П.П.Константинов,
Н.В.Максимова, Л.В.Прокофьева*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 26 июля 1994 г. Принята к печати 2 августа 1994 г.)

В интервале температур 77–600 К исследованы коэффициенты Холла, термоэдс и электропроводности разбавленных твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.005, 0.0075, 0.01, 0.03$), легированных натрием (0.1–2.5 ат%). Обнаружен немонотонный характер изменения кинетических коэффициентов и его зависимость от соотношения концентраций изовалентной и акцепторной примеси.

Обсуждаются особенности квазилокальных примесных состояний в данных материалах.

Как известно [1], изоэлектронная примесь олова в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ограничивает электроактивное действие акцепторной примеси натрия. Возрастание холловской концентрации при увеличении концентрации натрия в области растворимости, характерное для $PbSe:Na$, происходит лишь до некоторой величины, зависящей от состава x , после чего холловская концентрация падает. Результаты мессбауэровской спектроскопии для разбавленных твердых растворов показали, что утрата натрием акцепторных свойств связана с захватом дырок атомами олова, образованием двукратно заряженных состояний Sn^{4+} [2]. Все это давало основания полагать, что z -состояния олова образуют узкую примесную полосу, лежащую ниже вершины валентной зоны. Поэтому, как только уровень Ферми при легировании достигает значения, совпадающего с энергией примесных состояний, начинается их ионизация. Однако качественный анализ первых результатов, полученных при исследовании транспортных свойств разбавленных твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe:Na$ ($x \leq 0.02$) [3], показал, что в модель необходимо вносить коррективы, чтобы иметь возможность более полно описать эксперимент. О более сложном механизме формирования примесного спектра в концентрированном твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xSe$, $x = 0.15$ свидетельствовали результаты [4], показывающие, что натрий наряду с оловом непосредственно влияет на параметры примесного спектра.

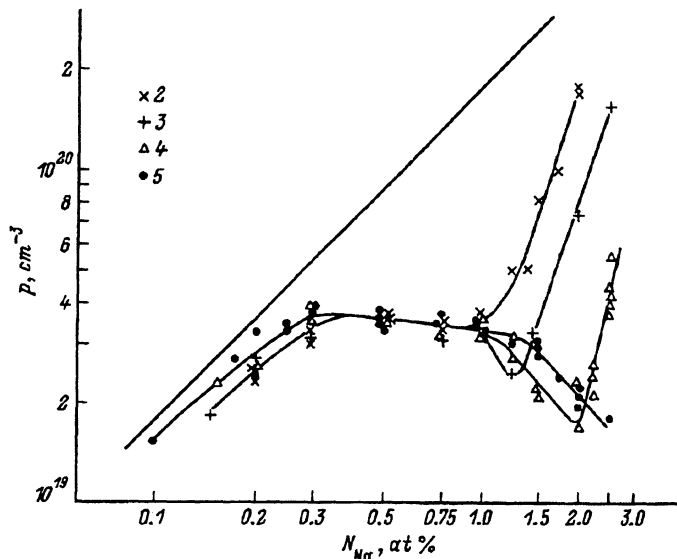


Рис. 1. Зависимость холловской концентрации дырок от уровня легирования натрием при 77 К для твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$.

x : 1 — 0, 2 — 0.005, 3 — 0.0075, 4 — 0.01, 5 — 0.02.

Для дальнейшего развития представлений о совместном поведении олова и натрия в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xSe:Na$ представлялось интересным получить более широкую информацию о характере изменения транспортных свойств дополнительно легированного натрием твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ при последовательном изменении концентрации олова и натрия. С этой целью и проводилась настоящая работа. В качестве объектов исследования использовались разбавленные твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с $x = 0.005, 0.0075, 0.01$ и 0.02 , концентрация натрия варьировалась в интервале от 0.1 до 2.5 ат%. Изучалось поведение коэффициентов Холла, термоэдс и электропроводности, диапазон изменения температуры составлял 77–600 К. На рис. 1 представлена зависимость холловской концентрации дырок от уровня легирования натрием при 77 К. Видно, что полного соответствия между концентрациями дырок и атомов акцептора не наблюдается во всем концентрационном интервале. Доля атомов натрия, проявляющих акцепторное действие, представляет собой немонотонно изменяющуюся функцию их концентрации. Для сплавов с $x \leq 0.01$ можно выделить две области легирования — область компенсации носителей тока и область восстановления акцепторных свойств натрия. Для первой области характерно проявление эффекта компенсации дырок, усиливающегося по мере роста концентрации натрия. Сначала концентрация дырок отстает от роста концентрации примеси. Затем рост p прекращается совсем, а при еще более высоких концентрациях натрия концентрация свободных дырок уменьшается при введении дополнительных порций натрия. Падение p продолжается до тех пор, пока концентрация натрия не приблизится к удвоенной концентрации олова, после чего рост концентрации дырок восстанавливается (вторая область легирования), при этом доля дополнительных электроактивных атомов натрия непрерывно растет, приближаясь к единице. В твердом растворе $x = 0.02$ из-за ограниченной растворимости натрия вторая область легирования не достигается.

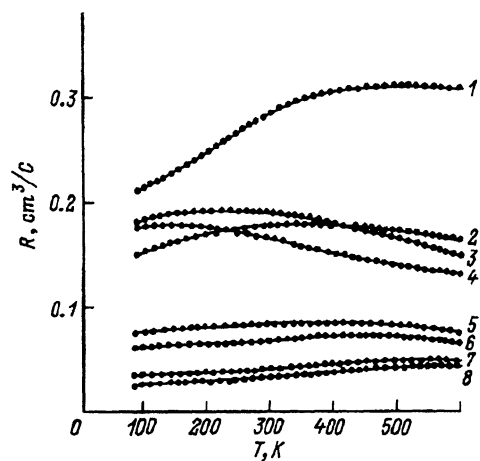


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла для $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{Se}$, легированного натрием.

N_{Na} , ат%: 1 — 0.3, 2 — 0.5, 3 — 0.75, 4 — 1.0, 5 — 1.5, 6 — 1.75, 7 — 2.0, 8 — 2.5.

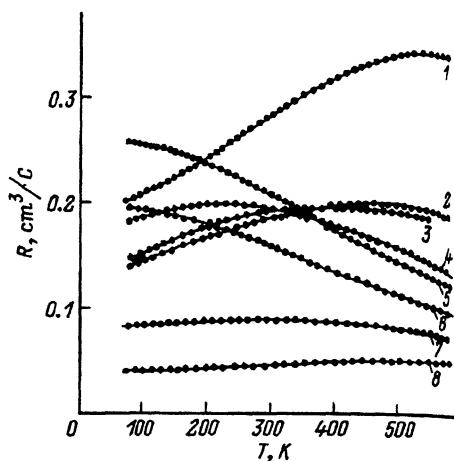


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Холла для $\text{Pb}_{0.9925}\text{Sn}_{0.0075}\text{Se}$, легированного натрием.

N_{Na} , ат%: 1 — 0.3, 2 — 0.5, 3 — 0.75, 4 — 1.0, 5 — 1.25, 6 — 1.5, 7 — 2.0, 8 — 2.25.

На рис. 2–5 представлены температурные зависимости коэффициента Холла R для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ в области составов $x = 0.005–0.02$. Закономерности, характеризующие поведение кривых, соответствующих различным концентрациям натрия, носят общий характер и не зависят от величины x . Большинство кривых $R(T)$ из представленных семейств имеет куполообразную форму, при этом температура экстремума чувствительна к концентрации акцепторной примеси N_A : чем выше концентрация натрия, тем ниже температура максимума при приближении N_A к границе, разделяющей две области легирования, максимум R в интервале температур $T \geq 77$ К не проявляется вообще, R монотонно падает с ростом температуры при всех температурах. С дальнейшим увеличением концентрации натрия куполообразная форма кривых постепенно восстанавливается, скорость нарастания R увеличивается, температура максимума повышается (рис. 2, кривые 5–8). Отметим, что температурный рост коэффициента Холла, так же как и отмеченный выше эффект компенсации дырок, является характерным для любого x уже при слабом легировании (рис. 4, кривая 12). На рис. 6 сопоставлены зависимости $R(T)$ для твердых растворов с одинаковым содержанием натрия. Видно, что с увеличением концентрации олова в твердом растворе зависимость коэффициента Холла от температуры усиливается, максимум на кривой появляется позже.

На рис. 7,а представлены концентрационные зависимости коэффициента термоэдс S_p для сплавов выбранного состава при 85 К. Изменение концентрации дырок, указанное стрелками, соответствует монотонному росту концентрации натрия. На этом же рисунке приведена кривая термоэдс S_n для сплавов n -типа проводимости той же основы, легированных хлором (совпадает с аналогичной зависимостью для n - PbSe). Экспериментальные кривые термоэдс для образцов p - и n -типа существенно разнятся. В начальной области роста

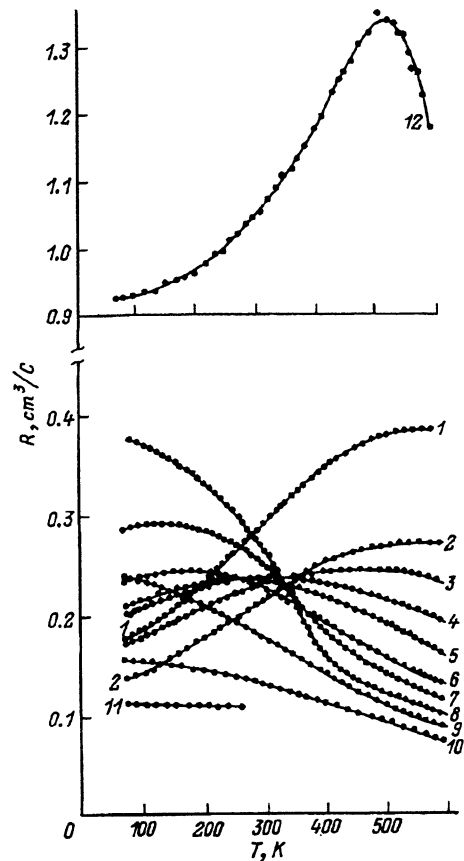


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента Холла для $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$, легированного натрием.

N_{Na} , ат%: 1 — 0.25, 2 — 0.3, 3 — 0.5, 4 — 0.75, 5 — 1.0, 6 — 1.25, 7 — 1.5, 8 — 2.0, 9 — 2.25, 10 — 2.4, 11 — 2.5, 12 — 0.1.

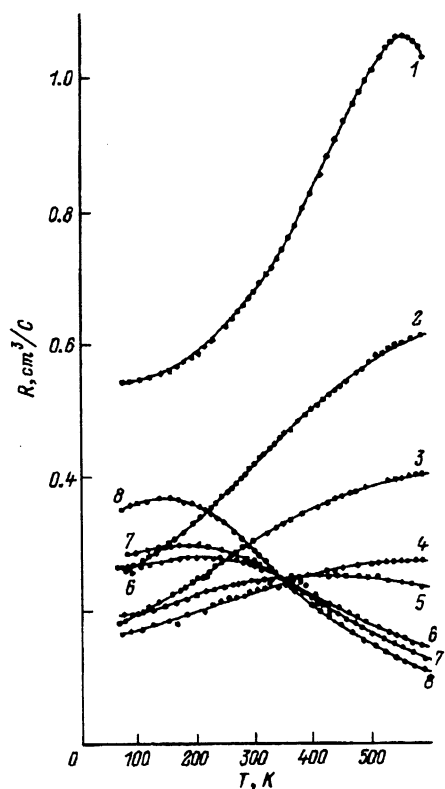
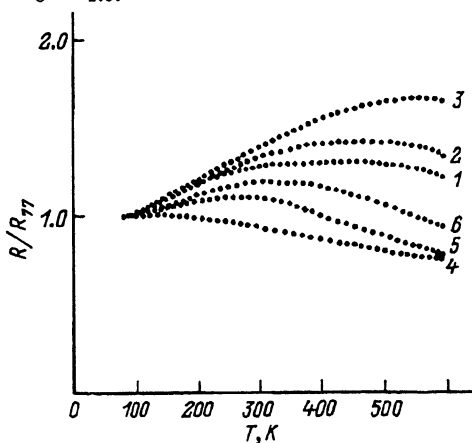


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента Холла для $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Se}$, легированного натрием.

N_{Na} , ат%: 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.25, 4 — 0.5, 5 — 1.0, 6 — 1.75, 7 — 2.0, 8 — 2.5.

Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента Холла для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ с одинаковым содержанием натрия.

N_{Na} , ат%: 1-3 — 0.5, 4-6 — 1.0. x : 1,4 — 0.005; 2,5 — 0.01; 3,6 — 0.02.



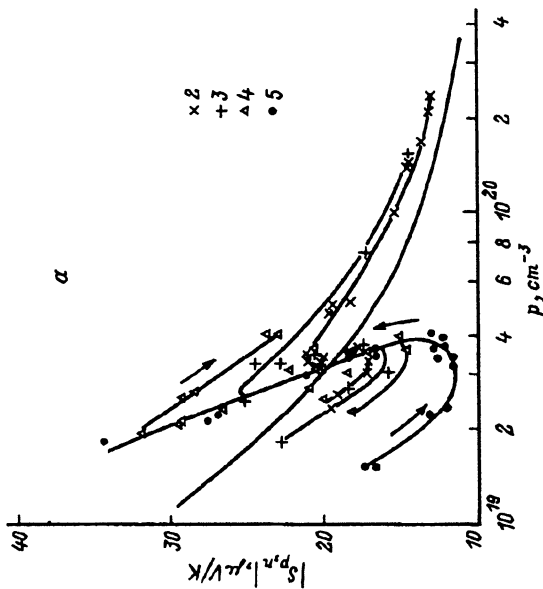
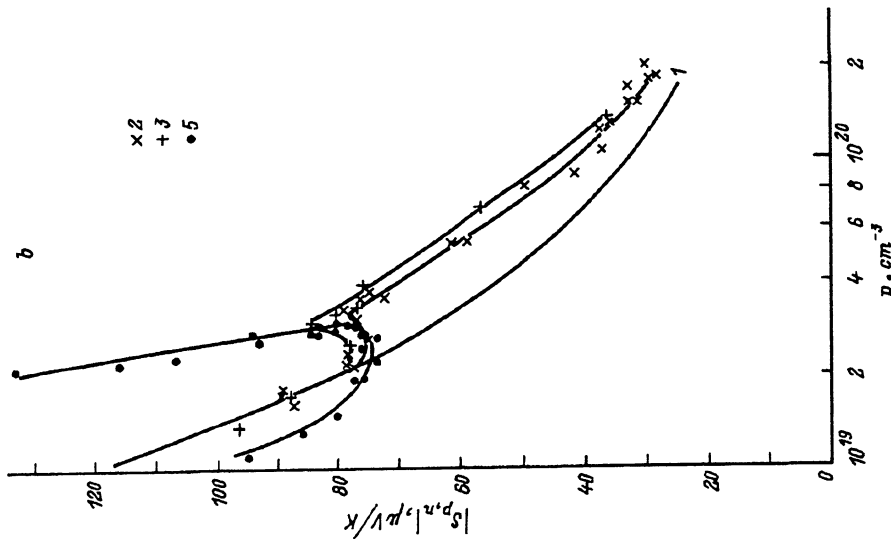


Рис. 7. Концентрационная зависимость коэффициента термоэда при 77 (а) и 300 К (b) для твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ n- (1) и p-типа (2-5) проводимости. x: 1 — 0 ÷ 0.02, 2 — 0.005, 3 — 0.0075, 4 — 0.01, 5 — 0.02.

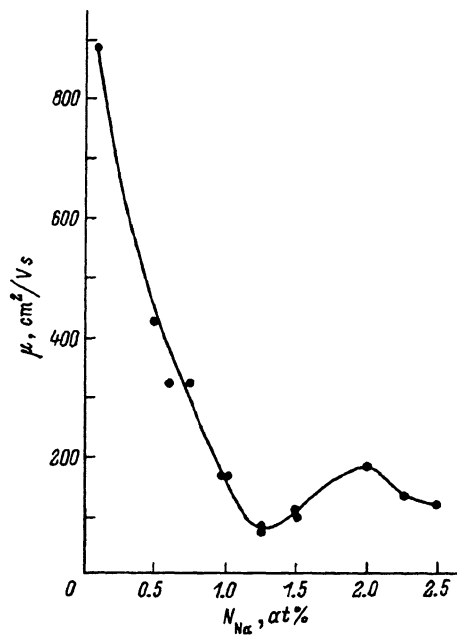


Рис. 8. Зависимость подвижности дырок от уровня легирования натрием для $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$ при 77 К.

концентрации дырок термоэдс по абсолютной величине ниже, чем в соответствующих образцах n -типа. При этом расхождение тем больше, чем выше уровень легирования или чем больше величина x . В области падения холловской концентрации дырок термоэдс круто растет, достигает, а затем и превышает по абсолютной величине термоэдс электронных образцов. Экспериментальные значения термоэдс здесь можно аппроксимировать общей зависимостью, представленной для состава $x = 0.02$, где область сильной компенсации дырок наиболее протяженна. В области сильного легирования ($N_A > 1.0$ ат%), когда в сплавах с $x < 0.02$ концентрация дырок вновь начинает расти, более высокие по абсолютной величине коэффициенты термоэдс в сплавах p -типа сохраняются: чем выше концентрация олова в сплаве, тем эта разница больше. При повышении температуры термоэдс в твердых растворах p -типа растет более резко, поэтому в сплавах с $x = 0.0075$ уже при 300 К термоэдс, создаваемая дырками, во всем концентрационном интервале становится не ниже, чем термоэдс электронов (рис. 7, b). В сплаве с $x = 0.02$ p -типа более низкие значения термоэдс в начальной области легирования при 300 К еще сохраняются (кривая 5), однако отличие от $|S_n|$ электронных образцов не превышает 20%.

Подвижность дырок помимо снижения своей величины в пределах всего концентрационного интервала претерпевает качественные изменения. Поведение ее, типичное для твердых растворов с $x \leq 0.01$, представлено на рис. 8 для твердого раствора с $x = 0.01$ при 77 К в зависимости от концентрации натрия. В начальной области легирования, когда доминирующим эффектом является компенсация носителей тока, изменение подвижности описывается кривой с минимумом. Концентрация натрия в минимуме близка к величине, которая соответствует точке пересечения концентрационных зависимостей термоэдс для твердых растворов p - и n -типа. Во второй области легирования, когда натрий

восстанавливает свое акцепторное действие, наблюдается повторное падение подвижности дырок в соответствии с ростом их концентрации. Начало спада отвечает концентрации натрия, равной удвоенной концентрации олова. Для твердого раствора с $x = 0.02$ четкого минимума на кривой подвижности не получено.

Суммируя экспериментальные данные, отметим основные особенности в кинетических свойствах, вызванные введением малых добавок олова в легированный натрием PbSe.

1. Изменения кинетических коэффициентов наблюдаются во всем интервале легирования натрием. Наиболее значительны они при концентрациях натрия от 0.5 ат% до величины N_A равной удвоенной концентрации олова (область максимальной компенсации). Качественный характер изменения свойств в твердых растворах разного состава x одинаковый, изменение состава влияет на количественные характеристики эффектов: чем выше концентрация олова в твердом растворе, тем сильнее изменения в свойствах.

2. Область максимальной компенсации дырок в разбавленных сплавах $Pb_{1-x}Sn_xSe$:Na характеризуется уменьшением концентрации свободных дырок при введении дополнительных порций акцептора, появлением максимума на температурной зависимости коэффициента Холла, смещающегося при изменении концентрации натрия, большой амплитудой изменения коэффициента термоэдс как в сторону более низких, так и в сторону более высоких относительно $|S_n|$ значений, появлением минимума на концентрационной зависимости подвижности.

По мере удаления в ту или иную сторону от указанного диапазона легирования действие механизма, вызывающего изменение электронных свойств при введении примесей, постепенно ослабевает, и поведение кинетических коэффициентов приближается к традиционному для p -PbSe, количественные изменения при этом полностью не исключаются.

Указанные изменения в свойствах легированных твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ можно интерпретировать в рамках модели энергетического спектра с полосой квазилокальных примесных состояний на фоне валентной зоны. Заполнение примесных состояний носителями заряда (дырками) приводит к изменению холловской концентрации и появлению резонансного рассеяния дырок. Однозначно охарактеризовать примесный спектр, используя комплекс полученных данных, пока не представляется возможным, однако можно высказать ряд соображений по поводу его особенностей в данных материалах.

1. Центр полосы примесных состояний в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ при легировании натрием в широких пределах меняет свое положение относительно уровня Ферми, коэффициент заполнения примесных состояний носителями меняется от нуля до значений, равных или близких к единице. Об этом свидетельствует наличие вкладов разного знака в термоэдс и минимума в концентрационной зависимости подвижности.

2. С повышением уровня легирования натрием полоса примесных состояний смещается в направлении вершины валентной зоны, на что указывает уменьшение концентрации носителей в области сильной компенсации дырок. Плотность состояний в примесной полосе имеет протяженные «хвосты», так как все изменения в свойствах твердых растворов начинаются в области слабого легирования и частично

остаются заметными ($x = 0.005, 0.0075$) при предельно больших концентрациях натрия.

3. В твердых растворах с $x \leq 0.01$ все атомы олова участвуют в формировании примесных состояний. Действительно, генерация свободных дырок возобновляется, когда концентрация натрия приближается к удвоенной концентрации олова. Это согласуется и с положением другой особой точки в концентрационном интервале легирования — величиной N_A , при которой уровень Ферми при 77 К совпадает с серединой примесной полосы. Эту величину N_A можно определить экспериментально, учитывая, что при данной позиции химического потенциала отсутствует вклад в термоэдс от резонансного рассеяния дырок ($S_p = |S_n|$) и наблюдается минимум в подвижности. В твердых растворах $x = 0.005, 0.0075$ и 0.01 указанная концентрация натрия составляет 0.65, 0.87 и 1.2 ат% соответственно. Если учесть, что ≈ 0.2 ат% составляют электроактивные атомы ($p = 3.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), то получится, что число компенсированных дырок в самом деле близко к концентрации олова (полное число примесных состояний в полосе определяется удвоенной концентрацией олова).

4. В случае твердого раствора $x = 0.02$ ситуация иная. Условие $S_p = |S_n|$ выполняется при концентрации натрия порядка 1.4 ат%, т.е. в компенсации дырок могут участвовать атомы олова в концентрации не более 1.2 ат%. Таким образом, число состояний в примесной полосе определяется не полной концентрацией олова, а лишь ее частью. На этом основании можно заключить, что формирование примесного спектра в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ неразрывно связано с взаимодействием атомов олова в решетке.

Список литературы

- [1] Л.В. Прокофьева, М.Н. Виноградова, С.В. Зарубо. ФТП, **14**, 2201 (1980).
- [2] Л.В. Прокофьева, Ф.С. Несредин, Ю.А. Никулин, П.П. Серегин. ФТТ, **24**, 1630 (1982).
- [3] Л.В. Прокофьева, Ш.М. Жумаксанов, Х.Р. Майлина. ФТП, **21**, 310 (1987).
- [4] Ю.А. Дегтярев, П.П. Константинов, Х.Р. Майлина, Л.В. Прокофьева. ФТП, **23**, 1576 (1989).

Редактор В.В. Чалдышев

On the ionization of an isoelectronic impurity of tin in dilute $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}:\text{Na}$ solid solutions

G. T. Alekseeva, E. A. Guryeva, P. P. Konstantinov, N. V. Maksimova, L. V. Prokofyeva

A. F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021, St. Petersburg, Russia

A study was made of the Hall coefficient, the thermoelectric power and the mobility in sodium-doped (0.1–2.5 at%) dilute solid solutions of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x = 0.005, 0.0075, 0.01$ and 0.02). A nonmonotonous character of the kinetic coefficients dynamics and its dependence on the isovalent and acceptor impurity concentration ratio was discovered. Peculiarities of the quasilocated impurity state in the materials in question were discussed.