

РОЛЬ ДЕФЕКТОВ В АКЦЕПТОРНОМ ЛЕГИРОВАНИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА $PbTe$ ЭЛЕМЕНТАМИ I ГРУППЫ

Алексеева Г. Т., Земсков Б. Г., Константинов П. П.,
Прокофьева Л. В., Уразбаева К. Т.

Исследованы температурные и концентрационные зависимости коэффициентов Холла, термоэдс и удельного сопротивления разбавленных твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $x=0.005$ и 0.01 , легированных натрием. Установлено существование двух областей легирования: области электроактивного легирования ($0-1$ ат% Na) и области стабилизации холловской концентрации ($1-2.2$ ат% Na). Для второй характерны ослабление температурного роста коэффициента Холла по мере роста содержания Na и почти полное исчезновение его при максимально высоком допировании материалов; увеличение коэффициента термоэдс и более интенсивное рассеяние дырок при T ниже 400 К. Методом эффекта Мессбауэра показано, что примесные атомы олова непосредственного отношения к появлению указанных особенностей в свойствах сильно легированных образцов не имеют. Экспериментальные данные интерпретируются на основе модели, связывающей пиннинг уровня Ферми в легированных сплавах $Pb(Sn)Te$ с перестройкой собственных дефектов, образующихся под влиянием гетеровалентного замещения Pb натрием. Изовалентная примесь Sn создает условия для такого процесса. Рассмотрены трансформация вакансии металла в антиструктурный атом Te и вызванное ею изменение спектра квазилокальных состояний.

Изучение влияния изоэлектронной примеси Sn в твердом растворе (ТР) $Pb_{1-x}Sn_xSe\langle Na \rangle$ на характер дырочной проводимости привело к обнаружению ряда новых явлений, что явилось неоспоримым доказательством того, что механизм акцепторного действия Na в халькогенидах свинца не так прост, как до сих пор представлялось. Сначала были обнаружены особенности в поведении дырок у разбавленных ТР $Pb_{1-x}Sn_xSe$, $x \leq 0.02$, и показана их прямая связь с замещением Pb оловом [1, 2]. Затем была установлена необычная совокупность свойств у более концентрированного ТР, $x=0.15$, в результате стал очевидным факт, что на процессы локализации и переноса заряда в данных материалах явное влияние оказывают и атомы Na [3]. Сейчас предстоит сделать следующий шаг — понять, какие различия в свойствах появляются при замене типа халькогена в том случае, когда такая замена сохраняет высокий уровень электроактивности акцепторной примеси, и в какой степени Sn и Na определяют их характер. Существует единственный вариант замены, удовлетворяющий указанному условию, Se—Te, поскольку при замене Se на S эффективность акцепторного легирования падает фактически до нуля [1]. В связи с этим объектами исследования стали ТР $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $x=0.005$ и 0.01 . Именно при малых значениях x , согласно [5], появление рассматриваемых эффектов можно ожидать в желаемом диапазоне спектра.

В работе проведены исследования концентрационных и температурных зависимостей коэффициентов Холла R_H , термоэдс S и удельного сопротивления ρ поликристаллических образцов, легирование которых осуществлялось посредством замещения Pb натрием в концентрации $0.3-2.5$ ат%. Параллельно исследовались аналогичные параметры $PbTe\langle Na \rangle$. Контроль растворимости Na в указанных материалах производился с помощью измерений параметра решетки, линейное уменьшение a наблюдается при концентрациях Na в ТР, не превышающих 2.2 ат%, для $PbTe$ эта величина несколько меньше. Изме-

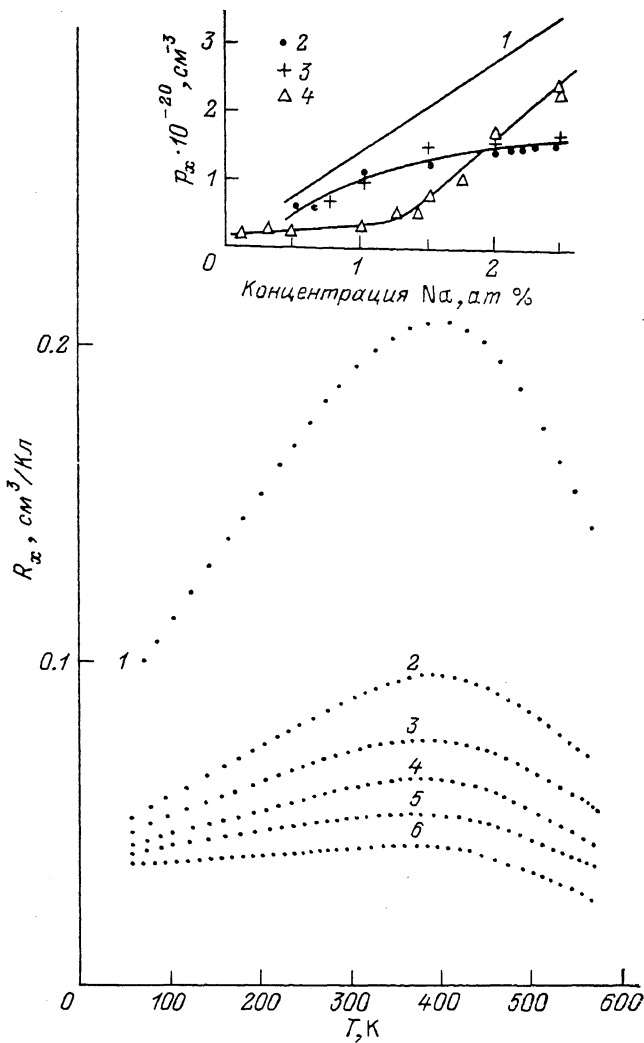


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла для ТР $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x=0.01$) с разным содержанием натрия.

Концентрация Na, ат%: 1 — 0.62, 2 — 1.0, 3 — 1.5, 4 — 2.0, 5 — 2.2, 6 — 2.5. На вставке — зависимости концентрации дырок от концентрации Na для легированных материалов разной основы. 1 — PbTe ; 2, 3 — $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x=0.005$ и 0.01 соответственно); 4 — $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, $x=0.005$.

нение a в $\text{PbTe}\langle\text{Na}\rangle$ коррелирует с изменением холловской концентрации при 77 К, последняя достигает величин порядка $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

С изменением концентрации дырок при легировании натрием ТР $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $x=0.01$, дело обстоит иначе. В зависимости концентрации от содержания Na для 77 К (см. вставку на рис. 1) появляется область насыщения, уменьшение электрической активности Na заметно уже при концентрации 0.5 ат%, начиная же с 1 ат% примеси этот эффект приобретает ярко выраженный характер. При предельно высоком дозировании концентрации электроактивных и электронейтральных центров примерно одинаковы, $p_x \approx 1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Результаты не изменяются ни качественно, ни количественно, если содержание Sn в ТР уменьшить до 0.5 ат%, что позволяет заключить, что с введением одного атома Sn можно связывать локализацию двух дырок.

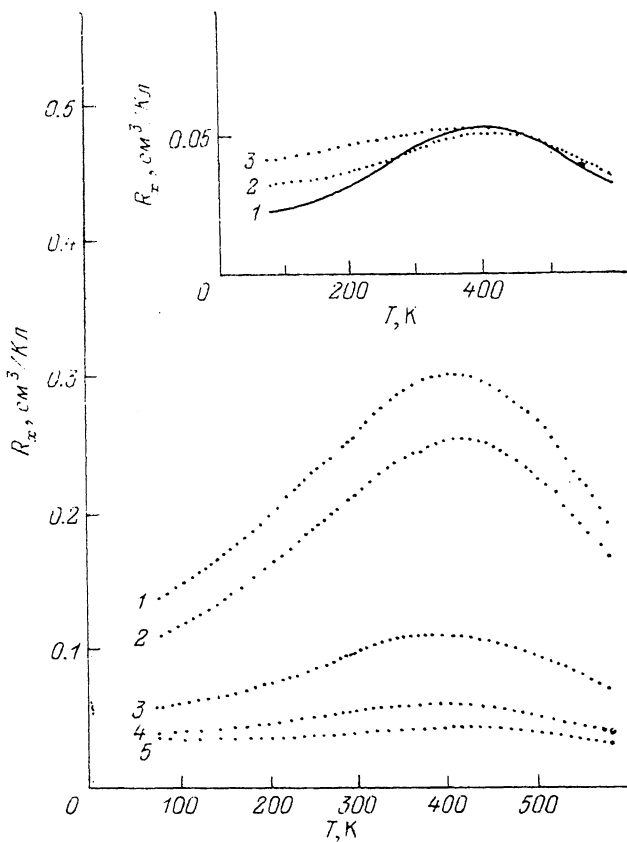


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла для ТР $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x=0.005$). Концентрация Na ат%: 1 — 0.5, 2 — 0.75, 3 — 1.0, 4 — 1.5, 5 — 2.2. На вставке — температурные зависимости коэффициента Холла для ТР $\text{Pb}_{0.99-x}\text{Sn}_x\text{Na}_{0.02}\text{Te}$ при x : 1 — 0, 2 — 0.004, 3 — 0.01.

Температурные зависимости коэффициента Холла, для $\text{PbTe}\langle\text{Na}\rangle$ характеризующиеся наличием максимума при 400—450 К [5, 6], в ТР сохраняют свой качественный вид (рис. 1). Температура максимума изменяется незначительно; рост R_H с температурой, появляющийся при $T < 77$ К (что наглядно показывает, например, кривая 1), характерен и для образцов с концентрацией дырок, существенно меньшей максимальной.

Если говорить о различиях, то важно выделить одно: температурный рост R_H , в PbTe значительный и при сильном допировании Na [6], в ТР при концентрациях Na выше 0.5 ат% становится все слабее и слабее, при максимальной концентрации Na в интервале 77—300 К он не превышает 10 %. В $\text{PbTe}\langle\text{Na}\rangle$ при этих условиях суммарный рост R_H продолжает оставаться на уровне двух с лишним раз. Интересно, что такая же картина изменения эффекта Холла с температурой характерна и для ТР с $x=0.005$ (рис. 2). Двукратное уменьшение концентрации Sn, при котором создаются условия для участия любой доли примесных атомов (в зависимости от концентрации Na) в эффекте локализации дырок, не приводит к появлению обратного наклона в семействе холловских кривых $R_H(T)$. При дальнейшем уменьшении x доля локализованных дырок при заданной концентрации Na снижается, ослабление температурной зависимости R_H с ростом электроактивной добавки происходит медленнее, рост коэффициента Холла и при максимальной концентрации Na продолжает сохранять весьма заметную величину (см. вставку на рис. 2). Подобным образом изменя-

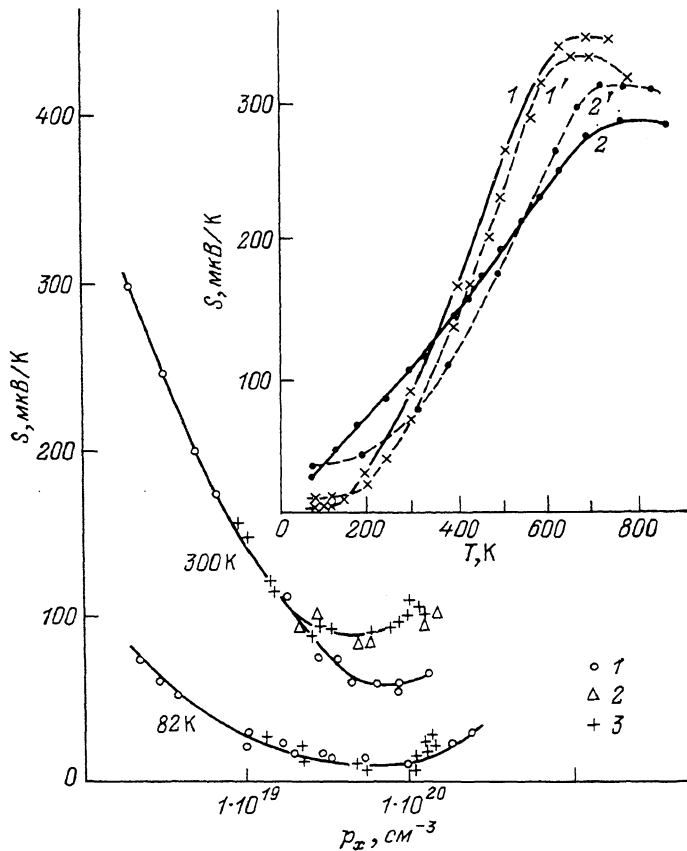


Рис. 3. Концентрационные зависимости термоэдс для Na-легированных сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$.
 x: 1 — 0, 2 — 0.005, 3 — 0.01. На вставке — температурные зависимости термоэдс для ТР $Pb_{1-x}Sn_xTe$
 ($x=0.01$) (1 и 2) и $PbTe$ (1' и 2'). Концентрация Na, ат%: 1, 1' — 0.005, 2, 2' — 0.02.

ются свойства ТР при увеличении концентрации Sn сверх 1 ат%. На основании вышеизложенного можно заключить, что падение R_X с повышением T в низкотемпературной области не свойственно образцам данной системы, введением Sn в $PbTe$ можно лишь уменьшать интенсивность роста R_X , приближая ее к нулю в некоторой области составов.

Теперь выделим основные закономерности, которые характеризуют изменение коэффициента термоэдс при замещении в $PbTe\langle Na \rangle$ малой доли Pb оловом. Изменения в термоэдс в основном затрагивают область локализации дырок, в области электроактивности Na отмечены лишь небольшие количественные изменения. Общее поведение коэффициента термоэдс, характеризующееся наличием минимума в концентрационной зависимости S при низких T и существованием поначалу слабой, а затем более резкой зависимости S от T [6], сохраняется. Основной эффект, связанный с локализацией дырок в ТР, состоит в увеличении термоэдс относительно значений в $PbTe$ в интервале 100—400 К (рис. 3) и в некотором уменьшении S при более высоких T (см. вставку на рис. 3). Изменения формы максимума на кривых $S(T)$ и его положения на шкале температур в явном виде не просматриваются.

И об удельном сопротивлении ТР. Использование поликристаллических образцов не гарантирует получения номинальных значений ρ_i по всей види-

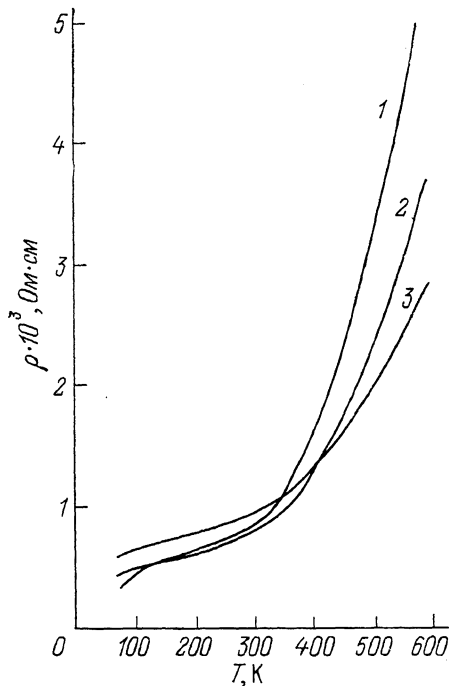


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления для ТР $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0.01$). Концентрация Na, ат%: 1 — 0.5, 2 — 1.0, 3 — 2.2.

мости, влияние различного рода микродефектов существует, достаточно сказать, что ρ специально приготовленных монокристаллов $PbTe\langle Na \rangle$ оказалось ниже, чем у поликристаллов. Что же касается характера зависимости ρ от концентрации и температуры, то эксперимент показал, что для моно- и поликристаллов $PbTe\langle Na \rangle$ основные тенденции одинаковы. Такие же особенности в поведении ρ свойственны и ТР. Речь идет прежде всего о том, что кривые $\rho(T)$, соответствующие различным уровням легирования, пересекаются (рис. 4). При высоких T наблюдается обычный для материалов данного типа рост ρ с повышением T , который определяется растущей интенсивностью рассеяния ды-

рок на фононах. При данной T величина ρ определяется концентрацией, поэтому чем выше уровень легирования, тем ниже положение кривой $\rho(T)$. При температурах ниже 400 К ситуация меняется. Зависимость ρ от T ослабевает, притом тем сильнее, чем выше концентрация Na, при максимальном легировании ход $\rho(T)$ становится наиболее пологим и кривая начинает последовательно пересекать кривые $\rho(T)$, соответствующие меньшему содержанию Na. В результате при 77 К зависимость величины ρ от концентрации становится обратной. Это означает, что в высоко легированных образцах фактором, определяющим относительное изменение величины ρ , является не концентрация дырок, а их подвижность. Таким образом, при Na-легировании рассматриваемых материалов появляется дополнительный механизм рассеяния, эффективность которого растет с ростом концентрации Na и с некоторого значения последней начинает превышать эффективности остальных механизмов рассеяния — фонового и рассеяния на близкодействующем потенциале примесных атомов. Доминирующая роль дополнительного механизма рассеяния определяет поведение ρ при T ниже 400 К: увеличение абсолютной величины и ослабление зависимости от температуры.

Обсуждение экспериментальных результатов

Можно пытаться не усматривать в приведенных различиях свойств $PbTe$ и разбавленных ТР $Pb(Sn)Te$ проявления качественно новых эффектов, вызванных замещением малой доли Pb оловом, а попробовать истолковать их на основе модели сложной валентной зоны [7], допустив зависимость ее параметров от величины легирующей добавки. Чтобы наблюдать стабилизацию коэффициента Холла при непрерывно растущей концентрации дырок, необходимо обеспечить убывание вклада тяжелых дырок в эффект Холла по мере увеличения концентрации Na. Мы рассмотрели два варианта; в одном допускали уменьшение энергетического зазора между валентными зонами с увеличением концентрации Na, в другом — снижение подвижности тяжелых дырок. Не вдаваясь в детали расчета, отметим конечный результат. Путем изменения одного

параметра модели в зависимости от уровня легирования согласовать расчет с экспериментом для совокупности свойств материала не удастся, остается предполагать, что влияние Na охватывает целый ряд параметров. Представляется, что вопросы, почему влияние олова одинаково и наиболее значительно при концентрациях 0.5–1.0 ат%, почему переход дырок в тяжелую зону за счет роста T не усиливает, а ослабляет температурную зависимость ρ , вряд ли найдут однозначные ответы в рамках обсуждаемой модели, даже если варьированием ряда параметров зонной структуры удастся получить согласие для отдельного состава x .

Более успешным может оказаться другой подход, согласно которому в материалах данного типа, как и в их аналогах на основе PbSe и PbS, сложный характер проводимости не определяется существованием дополнительного экстремума валентной зоны, а является следствием введения изоэлектронной и акцепторной примесей и может быть интерпретирован в рамках модели примесных состояний, формирующихся на фоне зонного спектра. В этом случае не вызывает затруднений объяснение стабилизации коэффициента Холла, изменения его температурной зависимости, появления дополнительного рассеяния дырок и т. д. Более сложными оказываются вопросы о механизме формирования примесного спектра, о роли той и другой примеси в этом процессе.

Ответ на вопрос, являются ли атомы Sn в Na-легированных TP $Pb_{1-x}Sn_xTe$ непосредственно теми центрами, на которых локализируются дырки, был получен с помощью мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn , как это делалось ранее для аналогичных TP на основе PbSe и PbS [2]. Мессбауэровские измерения проводились на модифицированном спектрометре электродинамического типа ЯГРС-4М. В качестве источника использовался ^{119}Sn в матрице $BaSnO_3$ активностью 0.7 ГБк. Изомерные сдвиги приводятся относительно SnO_2 . Для исследований были использованы три образца, их состав вместе с характеристиками спектров приведены в таблице. Образцы 1 и 2 отличаются концентрацией акцепторов, слабое легирование образца 1 давало основание ожидать только линию незаряженного (относительно своей подрешетки) олова Sn^{2+} ; максимально глубокое легирование образца 2, обеспечивающее переход почти половины от всего числа дырок в локализованные состояния, не исключало появления в спектре дополнительной линии с изомерным сдвигом, отвечающим двукратно заряженному состоянию Sn^{4+} . Что же касается образца 3, то значительно меньшее содержание Sn при наличии заметной компенсации дырок могло стать причиной наблюдения только линии Sn^{4+} в том случае, если перезарядка Sn имеет прямое отношение к описанным выше эффектам. Результаты экспери-

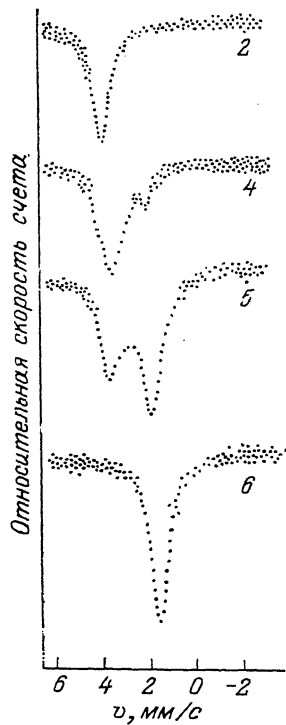
Характеристики мессбауэровских спектров TP $Pb(Sn)_yTe_{1-y}$ при температурах 295 и 78 К

№ образца	295 К				78 К		
	состав y	δ , мм/с	Γ , мм/с	S , отн. ед.	δ , мм/с	Γ , мм/с	S , отн. ед.
1	0	3.49	0.78	0.75	3.59	0.89	6.7
2	0	3.49	0.78	0.70	3.58	0.83	6.9
3	0	3.24	0.86	0.50	3.30	1.16	3.8
4	0.2	3.30	0.88	0.60	3.40	1.23	6.0
					1.46	1.02	1.4
5	0.65	3.21	0.98	0.33	3.54	1.07	2.0
		2.36	1.08	0.20	1.95	1.25	1.7
6	1.0	1.65	0.90	1.60	1.61	0.91	7.2

Примечание. Концентрация Sn: 1, 2, 4–6 — 1 ат%, 3 — 0.4 ат%; концентрация Na: 2–6 — 2.2–2.5 ат%, 1 — не легирован; δ — изомерный сдвиг, Γ — ширина линии поглощения, S — площадь мессбауэровской линии.

Рис. 5. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn для сильно легированных ТР $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ в зависимости от величины y .

Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.



мента, увы, оказались одинаковыми для всех трех образцов. В спектрах присутствует только одна линия, изомерный сдвиг которой практически не меняется с температурой в диапазоне 78—295 К и по величине соответствует состоянию Sn^{2+} , с понижением T площадь мессбауэровской линии заметно возрастает.

Отрицательный результат требовал дополнительной проверки. С этой целью исследовались мессбауэровские спектры ТР $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.025}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ в зависимости от величины y . На рис. 5 показано, как перестраивается мессбауэровский спектр при замещении Те селеном: линия Sn^{2+} , единственная при $y=0$, с ростом y постепенно уменьшает свою амплитуду и исчезает, линия Sn^{4+} , наоборот, при $y > 0$ зарождается, с ростом y усиливается и при $y=1$ является единственной характеристикой спектра. Результаты закономерны, вывод можно сделать только один — ионизации атомов олова под влиянием акцепторного легирования в разбавленных ТР $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ не наблюдается, механизм пиннинга уровня Ферми иной. Его обсуждение мы продолжим далее.

Начнем с того, что отметим, как изменение механизма стабилизации p_x сказывается на поведении кинетических коэффициентов, а следовательно, и характеристиках примесного спектра. Для этого воспользуемся результатами сопоставления экспериментальных данных с ранее полученными сведениями для ТР $\text{Pb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Se}$ [3], у которого область электроактивного легирования тоже ограничена величиной ≈ 1 ат%. Суть их в следующем.

Поведение электроактивных центров в Na-легированных материалах разного состава качественно одинаковое. Его можно описывать на основе модели квазилокальных состояний, энергетическое положение которых коррелирует с положением уровня Ферми. При увеличении E_F за счет повышения концентрации электроактивного Na примесные уровни с локализованными электронами смещаются в глубь валентной зоны, не случайной активация дырок в примесные состояния, определяющая температурный рост R_x , появление дополнительного рассеяния и т. д. в образцах разной степени легирования начинается при близких T ниже 77 К. Одновременно с углублением электронных уровней наблюдается увеличение их числа, т. е. между величиной p_x и количеством локализованных электронов есть прямая взаимосвязь.

Свойства в области электронейтрального легирования, прежде всего изменение R_x , зависят от состава материала. Отмеченный выше результат, что ни при каких соотношениях концентраций Sn и Na в разбавленных ТР $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ не удается обнаружить падение R_x в низкотемпературной области, позволяет заключить, что локализованных дырок в данных материалах всегда не больше, чем свободных, т. е. для дырок коэффициент заполнения примесных состояний не превышает половины. При максимальной концентрации Na в ТР с $x=0.005-0.01$ он близок к $1/2$, при уменьшении x уменьшается и при $x=0$ обращается в нуль. Если вновь обратиться к вставке на рис. 2, то можно видеть, что заметное расхождение кривых $R_x(T)$ для PbTe и сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ разного состава x характерно для области низких температур, вблизи температуры

максимума и выше различия незначительны, т. е. если в ТР часть дырок локализована уже при 0 К и повышение температуры дает лишь дополнительный вклад, то в РbТе безактивационный механизм не реализуется, локализация той же суммарной доли дырок идет исключительно за счет роста T . Это дает основания допускать, что особенности спектра дырок в РbТе(Na) и Рb(Sn)Те(Na) имеют одну природу — связаны с образованием примесных квазилокальных состояний, состав x определяет условия их заселения носителями. Небезынтересно заметить, что изменение вида температурной зависимости $R_X(T)$ (переход к падению R_X с ростом T) начинается тогда, когда отношение $R_X(T)/R_X^0$, где величина R_X^0 определяется концентрацией Na, близко к 2; поскольку эта закономерность является довольно общей для материалов данной группы, возникает мысль, что причиной падения $R_X(T)$ является возрастание проводимости по примесной полосе, которое становится особенно заметным, когда коэффициент заполнения примесных состояний приближается к половине.

В ТР Рb_{1-x}Sn_xSe ($x=0.15$) верхняя граница области стабилизации p_x тоже определяется предельной растворимостью Na, однако коэффициент заполнения примесных состояний может принимать значения, большие 1/2. При значениях x , не превышающих 0.01, верхняя граница области стабилизации оказывается внутри области растворимости Na, поэтому при больших концентрациях часть атомов Na восстанавливает свои акцепторные свойства, в связи с чем наблюдается второй участок заметного роста p_x с увеличением концентрации Na (см. вставку на рис. 1). В ТР Рb(Sn)Те такой эффект отсутствует, область насыщения холловской концентрации, занимающая не больше половины концентрации интервала легирования, всегда примыкает к его границе. В этом состоит принципиальное различие в данных, характеризующих условия локализации дырок в материалах с разным типом халькогена.

С учетом всех экспериментальных результатов можно высказать соображения по поводу самого механизма формирования примесного спектра в ТР Рb(Sn)Те, допированном Na, обеспечивающего пиннинг уровня Ферми. Примесные дефекты Sn и Na непосредственно не отвечают за локализацию дырок, для атомов Sn — таковы результаты прямого эксперимента, атомом же Na в этом случае следует приписывать заряд +2 (состояние, не дающее носителей в зону), что представляется маловероятным. На этом же основании можно заключить, что в дефектообразовании принимают участие атомы основных компонентов соединения, именно они в присутствии примесей оказываются способными менять заряд и формировать незонные состояния. Учитывая, что на дефекте локализуются дырки (одна либо пара), т. е. заряд дефекта меняется на +1 или +2, более вероятным представляется участие в дефектообразовании атомов Те. В пользу этого говорит и формула легирования ($2\text{NaTe}=\text{Na}_2\text{Te}+\text{Te}$), которая не исключает появления несвязанных атомов Те.

В рамках такого допущения появление свободных дырок естественно связывать с присутствием в Na-легированных кристаллах металлических вакансий, две дырки на вакансию, что эквивалентно соотношению одна дырка на атом Na, подтверждаемому экспериментом.

Согласно теоретическим работам [8, 9], вакансия металла в РbТе является двойным акцептором; энергетических уровней, лежащих выше валентной зоны, не создает. Противоречий с этими положениями экспериментальные данные, имеющиеся в литературе, не обнаруживают. Сейчас мы хотим обратить внимание на второй результат теории. Оказывается, что вакансия металла может создать локализованное состояние, лежащее ниже края валентной зоны [9]. В эксперименте таких состояний до сих пор не наблюдали, во-первых, не ставилась задача и систематических исследований в этом направлении не проводилось, а, во-вторых, варьирование концентрации дырок в халькогенидах свинца путем отклонения от стехиометрии возможно лишь в достаточно узком диапазоне, не выходящем далеко за пределы 10^{19} см^{-3} [10], что безусловно затрудняет поиск осо-

бенностей в спектре вдали от края валентной зоны. Но тем не менее, если это все-таки так, т. е. вакансия металла образует электронный уровень в валентной зоне, то сделанный на основании анализа экспериментальных данных вывод о существовании резонансных состояний с числом локализованных электронов, адекватным концентрации свободных дырок, в рамках обсуждаемого подхода не является уже столь неожиданным и находит объяснение в теории.

В $\text{PbTe}\langle\text{Na}\rangle$ формирование электронных состояний такого типа наблюдается во всем диапазоне легирования.

Теперь представим, что происходит в легированном кристалле $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Te}$, когда концентрация Na достигает некой критической величины и дополнительное введение Na становится малоэффективным для дальнейшего повышения концентрации свободных дырок. Дырки локализуются на дефектах, в примесном¹ спектре появляются пустые состояния, их число по мере роста концентрации Na в диапазоне от 1 до 2.2 ат% возрастает и приближается к числу состояний, занятых электронами (при $x=0.005\div 0.01$). Локализация двух дырок на вакансии металла, иными словами, отсутствие их в валентной зоне, означает, что число состояний в валентной зоне в результате удаления атома металла уменьшилось на два. Поскольку валентную зону образуют p -орбитали атомов халькогена [11], с учетом вышесказанного можно допустить, что появился атом Te с нестандартной структурной позицией, не участвующий в общем процессе формирования зонных состояний, создающий в противовес этому локальный энергетический уровень. Две дырки, оставшиеся в результате удаления из кристалла атома металла, занимают этот уровень. Таким образом, двукратная перезарядка дефекта сопряжена с его структурной перестройкой.

Рассмотрим один из возможных вариантов изменения структурного типа дефекта. Поначалу атомы Te , не связанные с металлом и в этом смысле избыточные, встраиваются в кристаллическую решетку, занимая регулярные узлы, при этом в металлической подрешетке образуются вакансии. После того как концентрация вакансий превысит определенную величину, задаваемую составом матрицы, дополнительно введенные атомы Te начинают заполнять вакансии, вместо вакансий в металлической подрешетке появляется антиструктурный дефект. Чем выше уровень легирования, тем большая часть металлических вакансий перестраивается в антиструктурные дефекты Te . В TP $x=0.005$ и 0.01 с максимальным содержанием Na почти все вакансии заполняются атомами Te . Для образования одной антиструктурной позиции Te необходимо содействие по крайней мере одного атома олова. При иных значениях x растворимость вакансий увеличивается, их перестройка в антиструктурные дефекты начинается при более высоких концентрациях Na , в связи с чем предельное число таких дефектов оказывается ниже.

¶ Итак, в $\text{PbTe}\langle\text{Na}\rangle$ во всем диапазоне легирования перестройки дефектов нет. При замещении Pb оловом и довольно глубоком легировании Na появляются антиструктурные дефекты, их предельное число в сильно разбавленных TP , лимитируемое концентрацией олова, растет с ростом x и достигает максимума ($\sim 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) в TP с $x=0.005\div 0.01$. По мере дальнейшего увеличения x вероятность образования антиструктурного Te становится все меньше и меньше, доминирующий тип дефектов и в сильно легированных образцах определяет вакансии металла. В концентрированных TP образование значительных количеств вакансий уже не требует введения гетероэлектронной примеси замещения, вакансии образуются просто за счет отклонения от стехиометрии, при конечном составе $x=1$ их концентрация достигает $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Теперь несколько слов об энергетическом спектре антиструктурного атома Te . Формируется он на тех же принципах, что и спектр вакансии металла.

¹ Спектр дефектов условно будем называть примесным, имея в виду, что его образование проводится введением примесей.

Ближайшие соседи атома Терь, тоже атомы теллура, недополучают, как и в случае вакантного металлического узла, двух электронов для образования химических связей в кристалле, компенсация этого заряда за счет перераспределения плотности электронов валентной зоны приводит к появлению двух свободных дырок, т. е. двум свободным дыркам по-прежнему соотносится квазилокальный уровень в валентной зоне с двумя локализованными электронами. Естественно, есть и отличия, поскольку пустой узел теперь занят атомом, в валентной оболочке которого есть два свободных состояния. Таким образом, с антиструктурным Те связаны четыре квазилокальных состояния, наполовину заполненные электронами.

Акцепторное легирование рассматриваемых материалов можно представить в следующем виде:

$$\text{Te}^0 = \text{Te}_{\text{Te}} + V_{\text{Pb}}^2 + 2p \text{ — образование вакансий;}$$

$$n\text{Te}^0 = n\text{Te}_{\text{Te}} + nV_{\text{Pb}}^2 + n^*2p, \quad (n+1)\text{Te}^0 = (n+1)\text{Te}_{\text{Te}} + (n+1)V_{\text{Pb}}^2 + (n+1)^*2p \text{ — электроактивное легирование PbTe;}$$

$$2\text{Te}^0 = \text{Te}_{\text{Te}} + \text{Te}_{\text{Pb}}^2 + 2p \text{ — образование антиструктурного атома Те;}$$

$$n\text{Te}^0 = n\text{Te}_{\text{Te}} + nV_{\text{Pb}}^2 + n^*2p \text{ — электроактивное легирование Pb(Sn)Te;}$$

$$(n+1)\text{Te}^0 = n\text{Te}_{\text{Te}} + (n-1)V_{\text{Pb}}^2 + \text{Te}_{\text{Pb}}^2 + n^*2p \text{ — стабилизация концентрации.}$$

Усложнение дефекта может идти и другим путем, например одиночные вакансии группируются в бивакансии после того, как их концентрация достигает некоторой величины, определяемой содержанием олова.

Список литературы

- [1] Прокофьева Л. В., Виноградова М. Н., Зарубо С. В. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 11. С. 2201—2204.
- [2] Nasredinov F. S., Prokofieva L. V., Seregin P. P., Zarubo S. V., Ermolaev A. V., Kurmantaev A. N. // Phfs. St. Sol. (b). 1985. V. 130. N 2. P. 727—735.
- [3] Дегтярев Ю. А., Константинов П. П., Майлина Х. Р., Прокофьева Л. В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 9. С. 1576—1580.
- [4] Ефимова Б. А., Коломоец Л. А. // ФТТ. 1965. Т. 7. В. 2. С. 424—431.
- [5] Андреев А. А., Радионов В. Н. // ФТП. 1967. Т. 1. В. 2. С. 183—187.
- [6] Черник И. А., Кайданов В. И., Виноградова М. Н., Коломоец Н. В. // ФТП. 1969. Т. 3. В. 6. С. 773—781.
- [7] Allgaier R. S. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. (Suppl. to). N 10. P. 2185—2189.
- [8] Parada N. J., Pratt G. W. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. N 5. P. 180—182.
- [9] Волков Б. А., Панкратов О. А. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. В. 1. С. 280—292.
- [10] Brebrick R. F., Allgaier R. S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. N 6. P. 1826—1831.
- [11] Волков Б. А., Панкратов О. А. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. В. 4 (10). С. 1365—1379.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Получена 20.05.1991
Принята к печати 16.09.1991