

## ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ In в GeTe

Березин А. В., Житинская М. К., Немов С. А., Черник И. А.

Изучены электрофизические свойства образцов  $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_{1+y}$  с содержанием примеси индия  $0.02 \leq x \leq 0.10$  и избытком теллура  $0 \leq y \leq 0.05$ . Исследовано нетривиальное легирующее действие примеси индия в теллуриде германия. Обнаружено сильное влияние степени легирования In на вид температурной зависимости электропроводности. Анализ экспериментальных результатов свидетельствует об образовании в валентной зоне  $\text{GeTe}(\text{In})$  квазилокального резонансного уровня In в области энергий Ферми, соответствующих концентрациям дырок  $(3 \div 4) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Примеси III группы в соединениях  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  ведут себя специфическим образом создавая в ряде материалов квазилокальные примесные состояния, расположенные на фоне разрешенных полос электронных состояний. Наиболее детально изучено поведение примесей In и Tl в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе [1], имеющих в нелегированном состоянии концентрации носителей тока  $n, p \sim 10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , создаваемые собственными электрически активными точечными дефектами преимущественно вакансионной природы (самолегирование) [2].

Значительно менее подробно исследовано поведение таких примесей в  $\text{SnTe}$  и  $\text{GeTe}$ , где уровень самолегирования (дырочного) на несколько порядков выше ( $p \sim 10^{20} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) [2, 3]. Тем не менее работы [4, 5] содержат весомые экспериментальные основания для утверждения о резонансном уровне, возникающем в валентной зоне теллурида олова при легировании его индием.

Дополнительный интерес к системам  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}(\text{C}^{\text{III}})$  связан с обнаружением объемной сверхпроводимости с необычно высокой для полупроводников критической температурой ( $T_c \sim 1 \div 2 \text{ K}$ ) в  $\text{PbTe}(\text{Tl})$  [6] и  $\text{SnTe}(\text{In})$  [7], обусловленной резонансными примесными состояниями, образуемыми таллием и индием в указанных соединениях [8-10].

Настоящая работа посвящена изучению примесных состояний In в  $\text{GeTe}$ . Индий вводился в пределах  $0.02 \leq x \leq 0.10$  как примесь, замещающая германий. Исследованы образцы «стехиометрического» состава  $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  и с избытком теллура  $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_{1+y}$  ( $y=0.03$ ), различающиеся исходным положением уровня химического потенциала  $\mu$ . Дополнительно была исследована группа образцов  $\text{Ge}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}_{1+y}$  с фиксированным содержанием индия и варьируемым избытком теллура ( $0 \leq y \leq 0.05$ ), а также (для сравнительного анализа результатов) серия составов  $\text{Sn}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}_{1+y}$  с аналогичной вариацией избытка теллура.

Все образцы были изготовлены металлокерамическим методом и подвергнуты гомогенизирующему отжигу в течение 100 ч при  $400^\circ\text{C}$ .

На всех приготовленных образцах были измерены значения коэффициентов Холла  $R$  и электропроводности  $\sigma$  при комнатной температуре, а на части образцов дополнительно были измерены значения  $\sigma$  при  $77 \text{ K}$  и в диапазоне  $0.4 \div 4.2 \text{ K}$ . Главные из полученных результатов представлены на рис. 1—3.

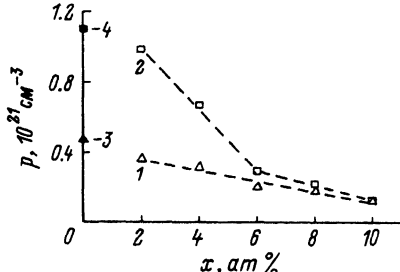


Рис. 1. Зависимость холловской концентрации дырок (300 К) в твердых растворах  $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_{1+y}$  с номинальным избытком теллура.

у: 1 — 0, 2 — 0.03, 3 — 0<sup>[3]</sup>, 4 — 0.03<sup>[3]</sup>.

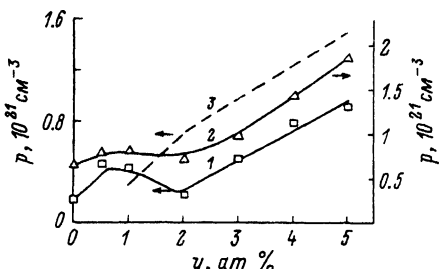


Рис. 2. Холловская концентрация дырок (300 К) как функция от номинального избытка теллура в  $\text{Ge}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}_{1+y}$  (1),  $\text{Sn}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}_{1+y}$  (2) и  $\text{GeTe}_{1+y}$  [11] (3).

Как видно из рис. 1, примесь индия в образцах «стехиометрического» состава  $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  при всех исследованных концентрациях In ( $x \leq 0.10$ ) проявляет себя как «слабый» донор с холловской эффективностью <sup>1</sup>.  $\eta \approx 0.16$  эл./ат In, причем наклон зависимости концентрации дырок от содержания индия практически не зависит от  $x$ . Обращает на себя внимание «странная» величина  $\eta$ , далекая как от нуля (электрически нейтральная примесь), так и от целочисленных значений (ионизованные доноры или акцепторы).

Иная картина электрической активности индия наблюдается при его введении в обогащенные теллуrom составы, положение химического потенциала в которых понижено по сравнению со стехиометрическими составами. При сохранении донорного характера действия In в составах с избытком Te отчетливо проявляются две области с существенно различной донорной эффективностью. При относительно небольших концентрациях индия ( $N_{\text{In}}$ ), удовлетворяющих условию  $x < 2y$  (т. е. при  $N_{\text{In}} < 6$  ат%),  $\eta \approx 0.95$  электронов/атом In. При больших содержаниях индия  $x > 2y$  (для  $N_{\text{In}} > 6$  ат%) эффективность  $\eta$  близка к указанной выше величине для стехиометрических составов.

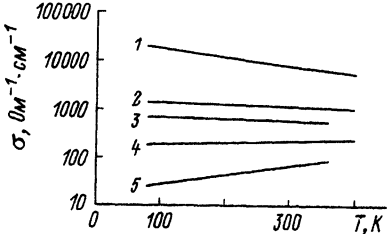
Основываясь на демонстрируемых на рис. 1 особенностях: а) двойственности (в зависимости от величин  $\mu$  и  $N_{\text{In}}$ ) значений параметра  $\eta$  для In для GeTe, б) характерном положении границы ( $x = 2y$ ), разделяющей области различных  $\eta$  в обогащенных теллуrom составах GeTe(In), а также учитывая черты принципиального физического подобия исследованных составов и аналогичных свойств PbTe(Tl) [1] и SnTe(In) [4,5] при очевидном физико-химическом родстве этих материалов, можно утверждать, что примесь индия в GeTe образует резонансный уровень (амфотерного, подобно In и Tl в PbTe [1], характера) на фоне спектра разрешенных состояний валентной зоны.

Весьмом дополнителным аргументом, подтверждающим концепцию примесного резонансного уровня (полосы), служат данные по зависимости холловской концентрации дырок от содержания избыточного теллура в образцах с фиксированной (5 ат%) концентрацией индия. На рис. 2 показано, что присутствие In в GeTe качественно трансформирует характерную для составов  $\text{GeTe}_{1+y}$  зависимость  $p$  от избытка теллура [11], определяющуюся известной [2] акцепторной активностью катионных вакансий в  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $\eta = 2$  дырки на катионную вакансию) и особенностями устройства электронного спектра этого соединения в области энергий, соответствующих основному экстремуму валентной

<sup>1</sup> Определение концентрации зонных дырок во всех исследованных образцах проводилось (вследствие отсутствия надежных данных о величине холл-фактора) по упрощенной формуле  $p = (eR)^{-1}$

рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  для образцов  $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с номинальным содержанием индия.

$x$ : 1 — 0 [3], 2 — 0.04, 3 — 0.06, 4 — 0.08, 5 — 0.1.



зоны [12]. В частности, монотонное падение коэффициента Холла, сопровождающее рост концентрации избыточного теллура в образцах  $\text{GeTe}_{1+y}$ , сменяется немонотонным (с двумя экстремумами) поведением  $R$  в образцах, легированных индием, т. е. поведением, аналогичным случаю, когда уровень химического потенциала проходит через полосу резонансных состояний In в  $\text{SnTe}$  (рис. 2) или Tl в  $\text{PbTe}$  [9,13].<sup>2</sup> В области между экстремумами на рис. 2 концентрация дырок (а следовательно, и уровень химического потенциала) в первом приближении можно считать не зависящей от избытка теллура (пиннинг уровня Ферми).

Следует отметить, что аналогичные результаты для  $\text{GeTe}_{1+y}(\text{In})$  были получены ранее в работе [14], однако интерпретированы они как изменение растворимости теллура в зависимости от содержания индия в теллуриде германия.

Дополнительным аргументом в пользу существования квазилокального примесного уровня индия является сильное влияние примеси на вид температурной зависимости проводимости  $\sigma(T)$  (рис. 3). С ростом концентрации введенной In по мере приближения  $\mu$  к уровню индия происходит изменение характера зависимости  $\sigma(T)$  от «металлического» в  $\text{GeTe}$  без In до «полупроводникового», характеризующегося растущей с температурой (в диапазоне  $77 \div 400$  K) проводимостью.

Характерной особенностью примесных уровней, расположенных на фоне разрешенного спектра, является резонансное рассеяние на них носителей заряда [1]. Однако проведенный нами анализ данных по холловской подвижности ( $R\sigma$ ) в исследованных образцах  $\text{GeTe}(\text{In})$  не выявил ярких признаков резонансного рассеяния дырок на примеси индия, что может быть связано с более низкими значениями подвижности дырок по сравнению с  $\text{SnTe}(\text{In})$  [5,10] и  $\text{PbTe}(\text{Tl})$  [1,13]. Признаков сверхпроводящего перехода в диапазоне  $0.4 \div 4.2$  K в  $\text{GeTe}(\text{In})$  также не обнаружено. (Аналогичное поведение примеси индия наблюдается в  $\text{PbTe}$  [1]).

В заключение отметим, что полученные в работе экспериментальные данные по явлениям переноса свидетельствуют, на наш взгляд, о существовании резонансного уровня индия, расположенного на фоне разрешенного зонного спектра в области энергий Ферми, соответствующей концентрации дырок  $(3 \div 4) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Авторы благодарны Р. В. Парфеньеву и Д. В. Шамшуру (ФТИ им. А. Ф. Иоффе) за проведение измерений сопротивления образцов в области сверхнизких температур, Ю. И. Равичу за участие в обсуждении результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51—86.
- [2] Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе  $\text{A}^4\text{B}^6$ . 1975. М., 175 с.
- [3] Коржув М. А. // Теллурид германия и его физические свойства. М., 1986. 103 с.

<sup>2</sup> В условиях интенсивного резонансного рассеяния дырок в квазилокальные состояния, связанные с примесными дефектами, как это имеет место в случаях  $\text{PbTe}(\text{Tl})$  [1] и  $\text{SnTe}(\text{In})$  [10], т. е. в случае сильной гибридизации примесных и зонных состояний, строгая теория эффекта Холла до настоящего времени отсутствует, поэтому аргументированный перевод экспериментальных величин  $R$  в этой области значений  $\mu$  в значения дырочных концентраций  $p$  остается проблематичным.

- [4] Дудкин Л. Д., Ерасова Н. А., Кайданов В. И., Калашникова Т. Н., Косолапова Э. Ф. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 11. С. 2294—2296.
- [5] Бушмарина Г. С., Грузинов Б. Ф., Драбкин И. А., Лев Е. Я., Юнеев В. М. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 12. С. 2203—2208.
- [6] Черник И. А., Лыков С. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 5. С. 1400—1406.
- [7] Hulm J. K., Jones C. K., Miller R. C., Tick P. Y. // Proc. X Int. Conf. Low Temp. Phys. 2A. Moscow, 1966.
- [8] Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. В. 12. С. 517—519.
- [9] Черник И. А., Лыков С. Н., Гречко Н. И. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 10. С. 2931—2937.
- [10] Бушмарина Г. С., Драбкин И. А., Компаниец В. В., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В., Шахов М. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 4. С. 1094—1099.
- [11] Коломоец Н. В., Лев Е. Я., Сысоева Л. Н. // ФТТ. 1963. Т. 5. В. 9. С. 2871—2876; ФТТ. 1964. Т. 6. В. 2. С. 706—713.
- [12] Черник И. А., Константинов П. П., Вышинский А. Г., Березин А. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 6. С. 1939—1941.
- [13] Кайданов В. И., Немов С. А., Равич Ю. И., Зайцев А. М. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 9. С. 1613—1617.
- [14] Близнюк Г. С., Лев Е. Я., Сысоева Л. М., Жукова Т. Б., Коломоец Н. В. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. 1974. Т. 10. В. 2. С. 213—216.

С.-Петербургский государственный технический университет

Получена 5.02.1992  
Принята к печати 21.02.1992