

Природа центров локализации дырок в халькогенидах свинца с примесью натрия

© Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 июня 1996 г. Принята к печати 1 июля 1996 г.)

Исследованы коэффициенты Холла R , термоэдс S и электропроводности в PbSe , легированном Na , при введении изовалентных свинцу примесей Cd и Mn в концентрациях до 5 ат%. Экспериментальные данные вместе с ранее полученными результатами указывают, что в халькогенидах свинца в присутствии изовалентных примесей акцепторное действие Na ослаблено вследствие локализации дырок на дефектах. Согласно предложенной модели акцепторного легирования, такими дефектами в халькогенидах свинца могут быть атомы халькогена в металлической подрешетке. Повышение температуры, а также введение изовалентных примесей с относительно малыми ионными радиусами способствуют их образованию. Антиструктурные дефекты создают резонансные уровни в валентной зоне, положение которых зависит от концентрации Na .

Согласно [1,2] введение изоэлектронной примеси замещения Sn в халькогенидах свинца совместно с акцепторной примесью Na существенно влияет на механизм легирования: помимо свободных дырок образуются центры локализации носителей, создающие квазилокальные уровни в валентной зоне. Как показали результаты мессбауэровской спектроскопии, роль атомов Sn в селениде и теллуриде свинца совершенно различна. В $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Se}(\text{Na})$ атомы Sn находятся в двух зарядовых состояниях $\text{Sn}(+2)$ (нейтральное относительно ионов свинца) и $\text{Sn}(+4)$ [3] и таким образом являются центром локализации дырок. В $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Te}(\text{Na})$ атомы Sn находятся только в состоянии $\text{Sn}(+2)$ [2], тем не менее, начиная с определенного уровня легирования, концентрация центров локализации в твердых растворах (ТР) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ при $x = 0.005-0.01$ интенсивно растет и при максимальной концентрации Na становится близкой к концентрации активных центров, т.е. к половине полной концентрации Na . Для объяснения ослабления легирующего действия Na в указанных ТР была выдвинута гипотеза, что атомы Sn создают условия для вхождения некоторого числа атомов Te в антиструктурные позиции в решетке, что и приводит к локализации дырок.

Понижение акцепторного действия Na в PbTe наблюдалось также при добавлении в указанный материал изовалентной примеси Cd [4]. Отмеченные результаты наводят на мысль, что подобного эффекта можно ожидать и в $\text{PbSe}(\text{Na})$ при введении изовалентных примесей, проявляющих в соединениях с Se валентность $+2$.

В настоящей работе с целью проверки и детализации изложенных выше представлений о механизме образования центров локализации дырок в халькогенидах свинца исследованы изменения коэффициентов Холла R , термоэдс S и электропроводности, вызванные введением в $\text{PbSe}(\text{Na})$ изовалентных свинцу примесей Cd и Mn в концентрации до 5 ат%. На рис. 1 представлена зависимость холловской концентрации дырок p при 77 К от концентрации натрия N для PbSe с разным содержанием изовалентных примесей. Строгого соответствия

между указанными концентрациями не наблюдается во всем интервале легирования: сначала концентрация дырок ниже концентрации Na , а затем по мере повышения уровня легирования это соотношение меняется на обратное. Превышение холловской концентрации над концентрацией акцепторной примеси лежит в пределах (0–20)%. Появление значений p , превышающих N , можно объяснить тем, что использованное в расчетах значение фактора Холла, равное 1, превосходит его действительную величину в данных материалах при высоких концентрациях дырок [5]. Таким образом, точное соотношение между p и N во всем интервале легирования установить не удастся, однако с уверенностью можно констатировать отставание концентрации дырок от концентрации Na при уровнях легирования ниже $1 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$. Поскольку атомы Na , замещающие Pb в решетке, не существуют в виде ионов $\text{Na}(+2)$ и не могут быть нейтральными относительно подрешетки металла, ослабление акцепторного действия Na означает, что дырки локализуются на каких-то дефектах структуры. Как видно из рисунка, в присутствии нейтральных примесей зависимость $p(N)$ качественно не изменяется, но что касается количественных изменений, то из эксперимента следует, что эффективность акцепторного действия Na понижается, величины p в ТР ниже, чем в PbSe , хотя эффект не так велик, как при добавлении Cd в PbTe [4].

Температурные зависимости коэффициента Холла в PbSe с изовалентными примесями также претерпевают изменение: уменьшается температурный рост коэффициента (см. вставку к рис. 2). Как показывает сопоставление холловских данных для PbSe и ТР при одинаковом уровне легирования (рис. 2), расхождение кривых $R(T)$ характерно для области низких температур, вблизи температуры максимума различия практически исчезают. Если полагать, что увеличение коэффициента Холла связано с уменьшением концентрации свободных дырок, т.е. с их локализацией, то последний результат означает, что максимальное число локализованных дырок в рассматриваемых материалах при неизменном N

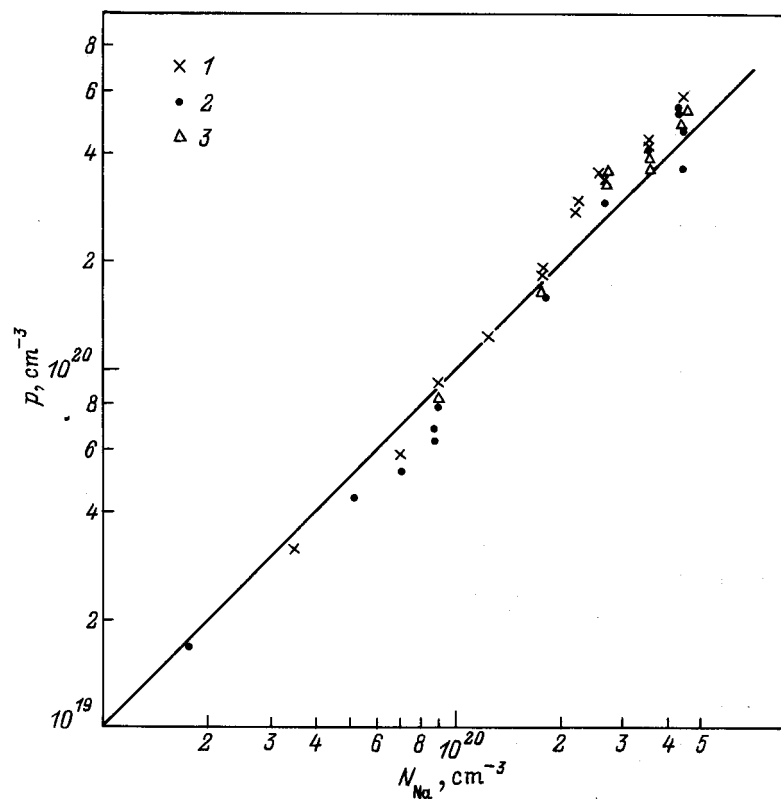


Рис. 1. Зависимость холловской концентрации от концентрации натрия (77 К): 1 — PbSe, 2 — Pb_{0.95}Mn_{0.05}Se, 3 — Pb_{0.95}Cd_{0.05}Se. Прямая — легирование в соотношении 1 : 1.

одинаково. Если в ТР часть дырок локализована уже при 0 К и повышение T дает лишь дополнительный вклад, то в PbSe в области высокого легирования безактивационный механизм малоэффективен, локализация дырок идет в основном за счет роста температуры. Такой же результат был получен в [2] для PbTe и Pb(Sn)Te, разница лишь в том, что в Pb(Sn)Te доля локализованных при 0 К дырок заметно растет с ростом концентрации Na, что приводит к закреплению уровня Ферми и к большему ослаблению температурной зависимости коэффициента Холла в сильно легированных образцах.

Коэффициент термоэдс PbSe в присутствии нейтральных примесей растет. На рис. 3 представлены его значения в области сильного легирования для материалов разного состава при 300 К. Температурные исследования S показали, что при 85 К увеличение S в ТР значительно меньше (см. вставку к рис. 3), максимальный рост отмечен при T порядка 350 К. Более высокие в сравнении с расчетными значения S при $T > 300$ К характерны и для p -PbSe. Учет уменьшения концентрации носителей в соответствии с температурным ростом R недостаточен для объяснения этого эффекта [6]. Параметром, наиболее чувствительным к появлению локализованных дырок, оказывается подвижность. Ее снижение в p -PbSe (относительно значений для электронов) [6] и еще более сильное в ТР отмечено уже при низких температурах и невысоких уровнях легирования.

Изложенные выше экспериментальные данные в совокупности с полученными ранее для других материалов [1–4] дают систематическую картину акцепторного легирования натрием материалов типа PbTe. Кратко эта картина состоит в следующем.

1. В халькогенидах свинца акцепторное действие примеси Na, обычно описываемое соотношением — одна свободная дырка на атом примеси, ослаблено, наряду со свободными дырками существуют дырки, локализованные на дефектах. Доля последних определяется составом материала (наличием дополнительных примесей), уровнем акцепторного легирования и температурой.

2. Введение изовалентных примесей замещения свинца (изовалентное легирование) увеличивает концентрацию локализованных дырок при низких температурах.

3. В случае Cd и Mn в PbSe относительная доля локализованных носителей не увеличивается при увеличении концентрации N . При наличии Sn в PbTe указанная доля растет, что приводит к закреплению уровня Ферми. Повидимому, аналогичным образом изменяется концентрация дырок в PbTe и при введении Cd.

4. Повышение температуры вызывает дальнейшую локализацию дырок в легированных Na материалах, в отсутствие изовалентных примесей этот процесс при невысоких температурах идет более интенсивно. Убытие холловской концентрации носителей в бинарном соединении и в рассматриваемых ТР прекращается по

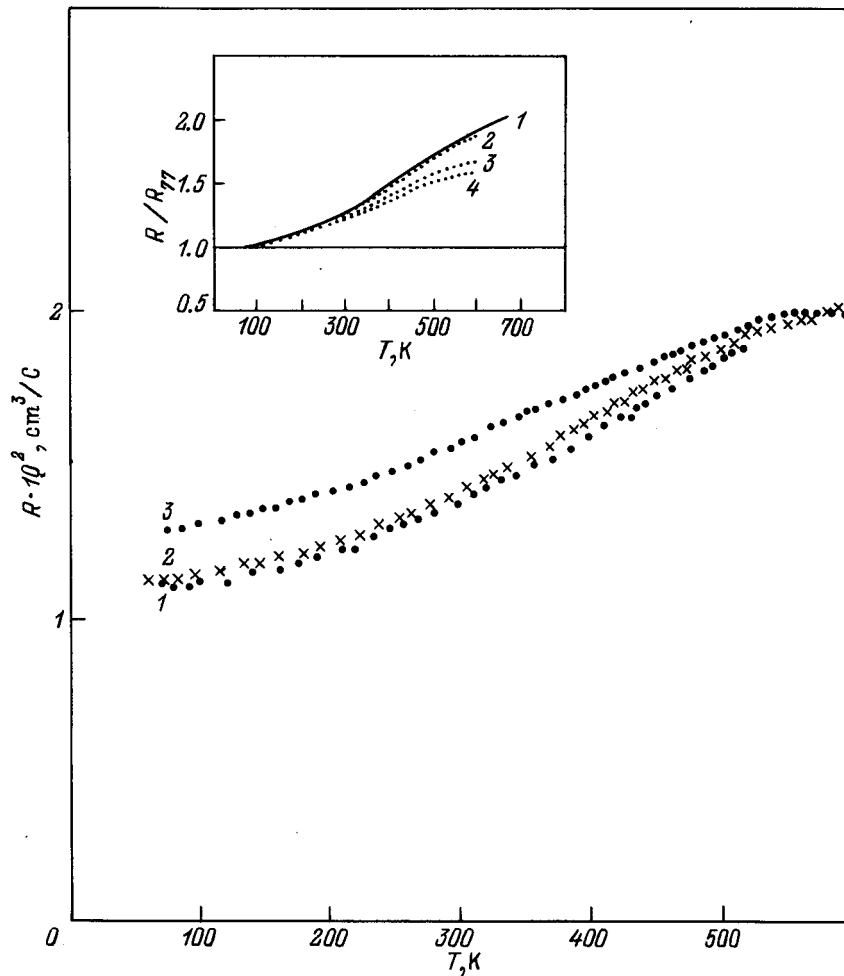


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла: 1 — PbSe, 2 — $\text{Pb}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}$, 3 — $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{Se}$ ($N = 2.5$ ат%). На вставке — температурная зависимость отношения коэффициента Холла к значению при 77 К: 1 — PbSe, 2 — $\text{Pb}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}$, 3 — $\text{Pb}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$, 4 — $\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{Se}$ ($N = 1.5$ ат%).

достижении одной и той же температуры, определяемой составом матрицы (PbTe — 400 К, PbSe — 660 К), лишь в слабо легированных материалах это происходит раньше вследствие начала собственной проводимости. При всех уровнях легирования холловская концентрация носителей убывает не более чем в 2 раза.

5. Локализация дырок вызывает снижение подвижности и увеличение коэффициента термоэдс, т.е. существенно изменяется характер рассеяния дырок.

Для объяснения полученных экспериментальных данных мы привлечем модель акцепторного легирования халькогенидов свинца, предложенную ранее в [2]. При введении Na в сочетании с равным числом атомов халькогена два атома Na могут создать полностью насыщенные связи только у одного атома халькогена (по формуле типа $2\text{NaTe} = \text{Na}_2\text{Te} + \text{Te}$). Возможно, они занимают межузельное положение, при этом появляется вакансия металла, образующая вместе с атомами Na нейтральный комплекс. Ненасыщенные связи другого атома халькогена и вызывают акцепторное действие, создавая

дырки в валентной зоне: образующиеся изолированные вакансии являются двойными акцепторами. Хотя вакансии металла могут создавать квазилокальные состояния в глубине валентной зоны [7], их нельзя отождествлять с наблюдаемыми центрами локализации, поскольку в этом случае эффект локализации дырок был бы свойствен бинарным соединениям и рассматриваемым ТР в равной степени.

Локализацию двух дырок на дефекте можно представить как уход двух электронов с одного из ионов халькогена и образование нейтрального атома. Нейтральный атом халькогена занимает вакансию металла, образуя таким образом антиструктурный дефект. В результате одного такого перехода исчезают две вакансии в металлической подрешетке (одна, занятая атомом халькогена, другая, от которой ушел этот атом, компенсированная образовавшейся вакансией халькогена). Радиусы нейтральных атомов халькогена относительно малы (Te — 1.7 Å, Se — 1.6 Å) по сравнению с радиусами двукратно заряженных ионов, из которых состоит подрешет-

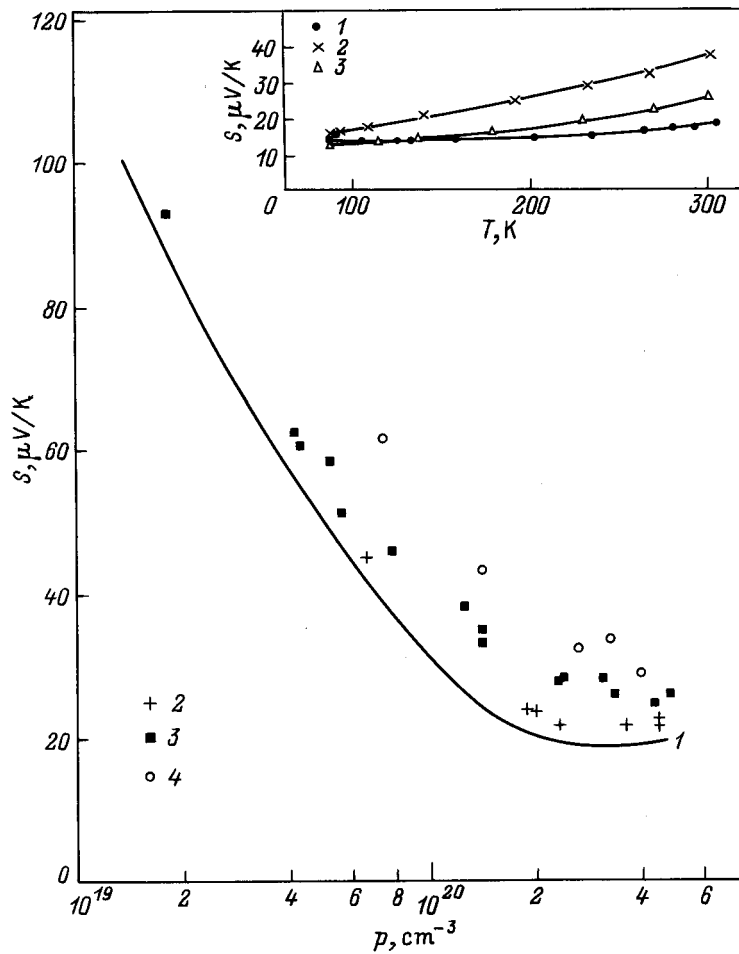


Рис. 3. Концентрационная зависимость термоэдс при 300 К: 1 — PbSe, 2 — Pb_{0.99}Mn_{0.01}Se, 3 — Pb_{0.95}Mn_{0.05}Se, 4 — Pb_{0.95}Cd_{0.05}Se. На вставке — температурная зависимость термоэдс: 1 — PbSe, 2 — Pb_{0.95}Mn_{0.05}Se, 3 — Pb_{0.95}Cd_{0.05}Se (*N* = 2 ат%)

ка халькогена: Te(−2) — 2.1 Å, Se(−2) — 1.98 Å [8]. Это облегчает размещение этих атомов в антиструктурных позициях.

Такой перестройке дефектов с образованием антиструктурного халькогена способствует повышение *T*, а также введение изовалентных примесей, занимающих узлы металла, с относительно малыми ионными радиусами. Ионный радиус Sn(+2) — 1.02 Å, Cd(+2) — 1.03 Å, Mn(+2) — 0.91 Å, в то время как ионный радиус иона Pb(+2), который они замещают, равен 1.26 Å [8].

Таким образом, при легировании материалов натрием образуются два типа структурных дефектов. Дефекты одного типа (вакансии Pb) создают свободные дырки, дефекты второго типа (антиструктурные) локализуют дырки. С ростом *T* одни дефекты перестраиваются в другие, полная концентрация дефектов при этом не меняется, являясь функцией только концентрации натрия *N*. Каждый антиструктурный дефект, образовавшийся в результате введения 4 атомов Na, связывает 2 дырки, а 2 дырки, остаются в валентной зоне. Если антиструктурные дефекты преобладают, то эффективность акцептор-

ного действия Na уменьшается вдвое, что согласуется с экспериментом.

Образующийся антиструктурный дефект является центром локализации дырок и образует резонансные состояния, которые рассеивают дырки, если энергия этих состояний удалена от уровня Ферми в пределах величины порядка *kT*. Число таких дефектов зависит как от состава материала, так и от температуры. Экспериментальный факт, что наличие центров локализации проявляется в широкой области концентраций Na, заставляет предположить, что резонансные состояния при увеличении *N* смещаются в глубь валентной зоны вместе с уровнем Ферми. Рассеяние дырок на дефектах носит резонансный характер [9].

Легирование халькогенидов свинца другой акцепторной примесью, например, таллием, имеет иной механизм. Легирование PbTe таллием дает одну дырку на атом примеси, и никакого ослабления активности П1 в присутствии Sn не наблюдается вплоть до концентраций 10²⁰ см^{−3}, при которых начинается заполнение примесной полосы П1 [10]. Ситуация не изменяется при добавлении к PbTe 5 мол% PbS [11].

Развитый новый взгляд на механизм дырочной проводимости в халькогенидах свинца, легированных Na, возможно, будет полезным и при обсуждении свойств SnTe и GeTe, которые ранее, как и в халькогенидах свинца, связывались с существованием валентной зоны тяжелых дырок.

Список литературы

- [1] Л.В. Прокофьева, М.Н. Виноградова, С.В. Зарубо. ФТП, **14**, 2201 (1980).
- [2] Г.Т. Алексеева, Б.Г. Земсков, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, К.Т. Уразбаева. ФТП, **26**, 358 (1992).
- [3] Л.В. Прокофьева, С.В. Зарубо, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин. Письма ЖЭТФ, **33**, 14 (1981).
- [4] A.J. Crocker, L.M. Rogers. J. de Physique, Suppl. 11–12, 4 (1968).
- [5] A.J. Crocker. J. Phys. Chem. Sol., **28**, 1903 (1967).
- [6] Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, Х.Р. Майлина. ФТП, **20**, 1823 (1986).
- [7] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. ЖЭТФ, **88**, 280 (1985).
- [8] Г.В. Войткевич и др. *Краткий справочник по геохимии*. (М., Недра, 1970).
- [9] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **26**, 201 (1992).
- [10] В.И. Кайданов, С.А. Немов, А.М. Зайцев. ФТП, **19**, 268 (1985).
- [11] С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, Р.В. Парфеньев, М.К. Житинская, А.В. Черняев, Д.В. Шамшур. ФТТ, **38**, 550 (1996).

Редактор В.В. Чалдышев

Nature of hole localization centers in lead chalcogenides with sodium impurity

G.T. Alekseeva, E.A. Gurieva, P.P. Konstantinov,
L.V. Prokof'eva, Yu.I. Ravich

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

Abstract Hall coefficient, thermoelectromotive force and electroconductivity have been investigated in Na-doped PbSe containing isovalent impurities of Cd and Mn with concentrations up to 5 at.%. The experimental data together with the results obtained earlier point out that the addition of the isovalent impurities in Na-doped lead chalcogenides leads to weakening the acceptor action of sodium due to localization of holes at the defects. According to the proposed new model of the acceptor doping of lead chalcogenides, chalcogen atoms in the metallic sublattice are likely to be such defects. The temperature rise as well as the introduction of isovalent impurities with relatively small ionic radii promote their formation. The antisite defects create resonant levels in the valence band, their energy position being dependent on the sodium concentration.