

К вопросу о природе донорного действия примеси гадолиния в кристаллах теллуридов свинца и олова

© Д.М. Заячук, О.А. Добрянский

Государственный университет "Львівська Політехніка",
290646 Львів, Украина

(Получена 27 января 1998 г. Принята к печати 4 марта 1998 г.)

Исследованы ЭПР и эффект Холла выращенных из расплава кристаллов $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{Gd}$. Установлено, что в данных кристаллах между концентрацией свободных электронов и концентрацией примеси гадолиния в состоянии Gd^{3+} нет прямого соответствия. Сделан вывод, что электронная проводимость $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{Gd}$ обусловлена не примесью Gd, а вызываемыми ею электрически активными собственными дефектами кристаллической решетки с нулевой энергией активации.

1. Гадолиний, как примесь в кристаллах $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, привлекает к себе большое внимание [1–8]. Главным образом это обусловлено эффективностью его влияния на систему собственных дефектов кристаллов, в частности — возможностью варьировать в широких пределах концентрацией свободных носителей заряда, что важно с точки зрения практического использования данных полупроводников. Легирование гадолинием приводит к уменьшению концентрации дырок и инверсии типа проводимости кристаллов $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ с дырочной на электронную, т.е. в исследуемых материалах Gd ведет себя как донор [2–8]. Относительно причин донорного действия Gd пока нет единой точки зрения. Одни авторы связывают такое действие с непосредственной донорной активностью примеси, считая, что Gd входит в решетку кристаллов $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ в ионизированном относительно нее состоянии Gd^{3+} [4,5,8]. Другие считают, что Gd в кристаллах $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ является примесью электрически нейтральной, а электронная проводимость легированных им кристаллов, как и нелегированных, обусловлена вакансиями халькогена [2,3].

2. В данной работе для выяснения вопроса о механизме донорного действия примеси Gd в кристаллах $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ были предприняты исследования эффекта Холла, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), а также проведен электронно-зондовый микроанализ кристаллов $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ состава $0 \leq x \leq 0.25$, выращенных методом Бриджмена и легированных Gd в процессе роста. Реальная концентрация примеси в исследованных образцах не превышала $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Условия выращивания, процедура микроанализа и электрических исследований были аналогичными описанным в [3,6]. ЭПР исследовали на спектрометре с чувствительностью 10^{12} спинов на частоте 9.4 ГГц. Проблема решается путем поиска корреляций между реальной концентрацией примеси Gd N_{Gd} , концентрацией ионов Gd^{3+} и концентрацией свободных электронов n в легированных кристаллах.

3. С точки зрения изучаемого вопроса главные итоги проведенных исследований сводятся к следующему.

— Между концентрацией введенной примеси и концентрацией свободных электронов в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{Gd}$ нет прямого соответствия. При фиксированном составе матрицы кристалла соотношение между

этим концентрациями разное на различных участках слитка (рис. 1), причем электрическая активность примеси Gd минимальна в начале слитка, где отношение N_{Gd}/n максимально и может достигать значения, превышающего 1 порядок величины. В конечной части слитка, где концентрация примеси резко падает, концентрация свободных электронов начинает превосходить ее.

— В легированных Gd образцах концентрация свободных электронов в области примесной проводимости не зависит от температуры.

— Чем меньше олова в матрице легированного кристалла, тем, при прочих равных условиях, концентрация электронов в легированном кристалле больше.

— В исследуемых образцах наблюдаются спектры ЭПР гадолиния, характерные для ионов Gd^{3+} ($S = 7/2$) в кристаллическом поле кубической симметрии (рис. 2).

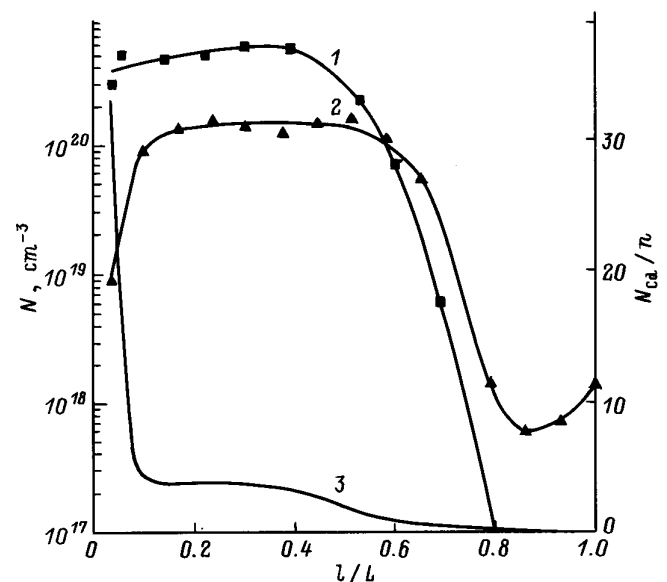


Рис. 1. Распределение вдоль слитка (l — расстояние от начала роста слитка, L — общая длина слитка) концентрации Gd (1), концентрации свободных электронов (2) и отношения усредненных значений n/N_{Gd} (3) для одного из исследованных кристаллов $\text{PbTe}:\text{Gd}$, выращенного из шихты с содержанием $\text{Gd} N_{\text{Gd}} = 1.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

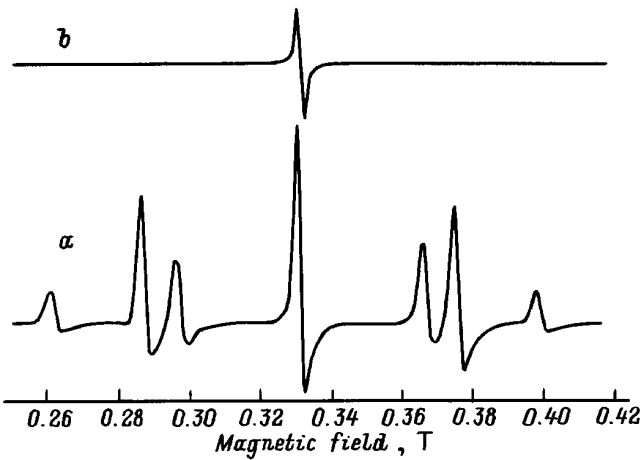


Рис. 2. Спектры ЭПР при комнатной температуре (V — коэффициент усиления: a — $4 \cdot 10^3$, b — $0.5 \cdot 10^2$). а) n -PbTe:Gd. Полная концентрация Gd по данным микроанализа $2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Концентрация ионов Gd^{3+} по данным ЭПР $2.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Концентрация свободных электронов $3.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. б) Образец ультрамарина с калиброванным содержанием спинов $1.5 \cdot 10^{17}$, который использовался в качестве эталона для определения концентрации ионов Gd^{3+} в исследуемых образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{Gd}$.

— Концентрация ионов Gd^{3+} , формирующих спектр ЭПР кристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{Gd}$, на порядок-два меньше концентрации свободных электронов в образцах.

4. Из полученных данных следует, что в легированных Gd кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{Gd}$ не существует прямого соответствия ни между общей концентрацией примеси и концентрацией свободных электронов, ни между концентрацией примеси в ионизированном относительно кристаллической решетки состоянии Gd^{3+} и n . Таким образом, можно однозначно утверждать, что изменение электрических параметров кристаллов $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ при их легировании Gd не связано с ионизацией примеси. Иначе, концентрация ионов Gd^{3+} в исследуемых кристаллах должна была быть равной n или больше ее, учитывая возможность существования в кристаллах компенсирующих акцепторных центров. Следовательно, наличие свободных электронов в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{Gd}$ обусловлено собственными дефектами кристаллической решетки. Учитывая независимость n от T в легированных кристаллах, эти донорные центры должны обладать нулевой энергией активации. Такими центрами в кристаллах $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, как известно, являются вакансии халькогена [9,10]. Роль самого Gd, таким образом, сводится к изменению соотношения равновесных в точке кристаллизации собственных электрически активных точечных дефектов в пользу указанных вакансий. В нелегированных кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, как известно, ситуация противоположная [11].

5. В рамках изложенной модели электрической активности примеси Gd в кристаллах $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ причина отсутствия соответствия между концентрацией введенной

примеси и концентрацией свободных электронов в легированных кристаллах очевидна. Логически объясняется также зависимость концентрации свободных электронов, вызываемых легированием кристаллов гадолинием, от состава матрицы слитка, а в его пределах — от координаты. В твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ положение максимума на кривой ликвидуса зависит от процентного содержания Sn. Он тем сильнее смещен в обогащенную относительно стехиометрии теллурием область, чем больше x [11]. Поэтому при увеличении последнего необходимо все больше Gd, чтобы переместить этот максимум в область составов, обогащенных металлическими компонентами, что эквивалентно уменьшению n при фиксированном N_{Gd} . Минимальная донорная активность Gd на начальных участках выращенных с расплава легированных слитков объясняется действием Te, который в отсутствие легирования выделяется в таких слитках в виде преципитатов. Как известно, процесс преципитации Te в выращиваемых с расплава кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ имеет место всегда, а концентрация таких преципитатов максимальна в начале слитка [12–14]. Этот Te и нейтрализует в значительной степени донорную активность Gd. Необходимо отметить, что это типичное явление во взаимодействии преципитатов Te и донорных примесей в исследуемых материалах [15,16].

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность проф. С. Вапляку и магистру В. Беднарскому (Институт молекулярной физики АН Польши) за помощь в проведении исследований ЭПР и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] M. Bartkowski, D.J. Northcott, J.M. Park, A.H. Reddoch. Sol. St. Commun., **56**, 659 (1985).
- [2] Д.М. Заячук, Д.Д. Иванчук, Р.Д. Иванчук, В.И. Микитюк, П.М. Старик. ФТП, **23**, 1654 (1989).
- [3] D.M. Zayachuk, D.D. Ivanchuk, R.D. Ivanchuk, S.S. Masluanchuk, V.I. Mikityuk. Phys. St. Sol. (a), **119**, 215 (1990).
- [4] M. Gorska, J.R. Anderson, G. Kido, S.M. Green, Z. Golacki. Phys. Rev. B, **45**, 11 702 (1992).
- [5] T. Story, M. Gorska, M. Arciszewska, E. Grodzicka, Z. Golacki, R.R. Galazka. J. Magn. Magn. Mater., **140–144**, 2041 (1995).
- [6] D.M. Zayachuk, E.L. Matulenis, V.I. Mikityuk. J. Cryst. Growth, **121**, 235 (1992).
- [7] Д.М. Заячук, Р.Д. Иванчук, В.И. Кемпник, В.И. Микитюк. ФТТ, **38**, 2502 (1996).
- [8] T. Story, M. Gorska, A. Lusakowski, M. Arcizewska, W. Dobrowolski, E. Grodzicka, Z. Golacki, R.R. Galazka. Phys. Rev. Lett., **77**, 3447 (1996).
- [9] N.J. Parada, G.W. Pratt. Phys. Rev. Lett., **22**, 180 (1969).
- [10] Б.А. Волков, О.А. Панкратов, ЖЭТФ, **88**, 280 (1985).
- [11] G. Nimtz, B. Schlicht. *Narrow-gap semiconductors* (Berlin, 1985) p. 1.
- [12] R. Breschi, A. Camanzi, V. Fano. J. Cryst. Growth, **58**, 399 (1982).

- [13] M. Muchlberg, D. Hesse. Phys. St. Sol. (a), **76**, 513 (1983).
[14] T. Watanabe, K. Kinoshita. J. Cryst. Growth, **80**, 391 (1987).
[15] П.М. Старик, Д.М. Заячук. УФЖ, **31**, 1377 (1986).
[16] D.M. Zayachuk, P.M. Starik, V.A. Shenderovskii. Phys. St. Sol. (a), **107**, 95 (1988).

Редактор В.В. Чалдышев

On the of Gd impurity donor action in lead and tin-telluride crystals

D.M. Zayachuk, O.A. Dobryansky

State University "Lvivska Polytechnika",
290646 Lviv, Ukraine

Abstract EPR and the Hall effect have been investigated on n - $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{Gd}$ crystals grown from the melt. It is found that there is no direct correlation between the free electron density and that of Gd^{3+} impurity in these crystals. A conclusion is drawn that the electron conductivity of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{Gd}$ crystals is not caused by Gd impurity. It's caused by intrinsic defects of the crystal lattice which have zero energy of activation due to Gd impurities.

E-mail: Zayachuk@polynet.lviv.ua