

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСИ In

С. А. Немов, Ю. И. Равич, А. В. Березин, В. Э. Гасумянц,
М. К. Житинская, В. И. Прошин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 22.07.1992. Принята к печати 27.07.1992)

Измерены электропроводность, коэффициент Холла и термоэдс в твердых растворах $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-y}In_yTe$ с содержанием индия от 2 до 20 ат% в интервале температур 4.2—400 К. Наблюдалась температурная зависимость активационного характера для электропроводности и холловской концентрации электронов. При больших концентрациях In (5 ат% и более) наблюдается смена знака термоэдс на положительный при понижении температуры, в то время как коэффициент Холла остается отрицательным. Для качественного объяснения наблюдаемых закономерностей привлечены представления о прыжковой проводимости и модель энергетического спектра с псевдощелью между зонными и примесными состояниями.

Проблема примесных состояний в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ имеет специфику, связанную с тем, что для этих соединений характерны высокие значения статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 (порядка сотен и более при низких температурах), высокие концентрации носителей тока ($n, p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и более), малые эффективные массы носителей m^* (порядка десятых долей массы свободного электрона m_0) [1]. Это приводит к тому, что кулоновский потенциал примесей и дефектов сильно экранирован и не создает примесных состояний с экспериментально заметной энергией ионизации (энергия электрона на кулоновском центре порядка $10^{-5}—10^{-6}$ эВ). Поэтому обнаруженные в эксперименте уровни в $A^{IV}B^{VI}$ связаны с короткодействующим потенциалом примесей и дефектов. К числу наиболее изученных относятся уровни, связанные с примесью In [2], которая в PbTe и твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x < 0.25$) обладает донорным действием. Энергетическое положение уровня индия (ϵ_{In}) существенно зависит от состава матрицы. Известно, что в PbTe при низких температурах он расположен на фоне состояний зоны проводимости ($\epsilon_{In} \approx 0.07$ эВ). В твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с ростом содержания олова (x) уровень In смещается в сторону валентной зоны. При содержании олова в твердом растворе $x \approx 0.2$ он выходит из зоны проводимости, при дальнейшем увеличении содержания олова в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ уровень индия пересекает запрещенную зону и смещается в глубь валентной зоны.

Примесь In удивительно хорошо растворяется в PbTe и $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Согласно [3], индий растворяется в количестве не менее 20 ат%. Это обстоятельство дает возможность провести исследование влияния роста концентрации индия (N_{In}) на электрофизические свойства и энергетический спектр материала. Подобные исследования проводились лишь для чистого PbTe ($x = 0$) [4, 5], где было обнаружено, что с ростом содержания индия выше приблизительно 5 ат% происходит смещение уровня In в сторону дна зоны проводимости. Зависимость положения уровня от концентрации примеси способствует образованию потенциального рельефа, искажающего край зоны проводимости и вызывающего сильное рассеяние электронов. При повышении температуры уровень In смещается

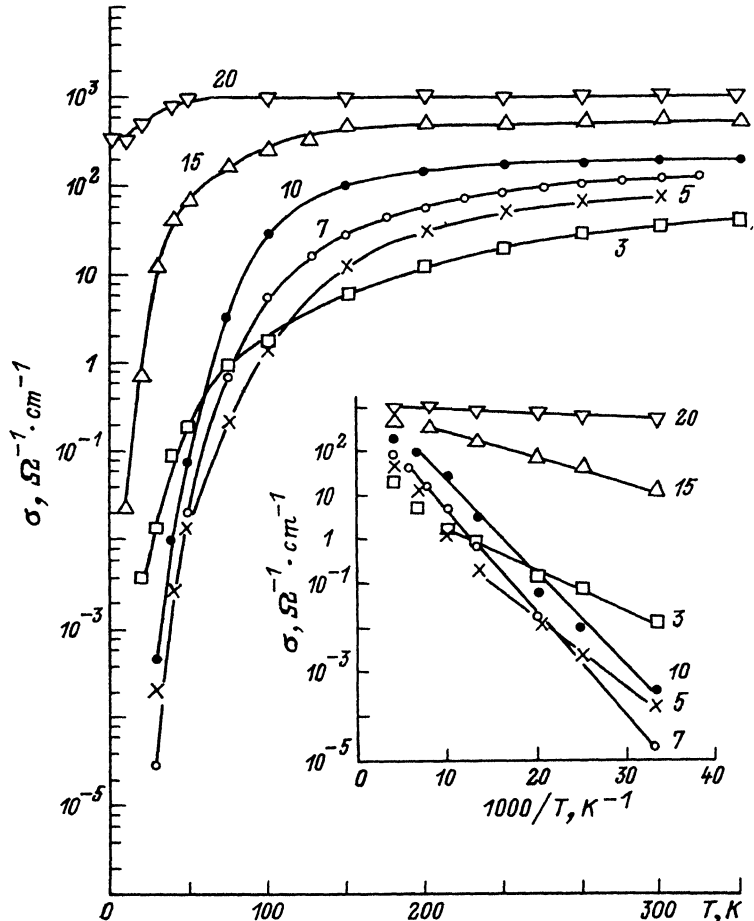


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости σ в образцах $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}(\text{In})$. Номера кривых соответствуют содержанию примеси индия в ат%. На вставке изображены зависимости $\lg \sigma$ от $1/T$.

в запрещенную зону, и в образцах с содержанием индия более 15 ат% наблюдается прыжковая проводимость [5].

Представляет интерес вопрос об эволюции энергетического спектра по мере роста концентрации In в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, где уровень In расположен в запрещенной зоне уже при гелиевых температурах, и следует ожидать, что наблюдение проводимости по примесным состояниям не затруднено большой зонной проводимостью. В качестве объекта исследования был выбран интересный в практическом отношении твердый раствор с $x = 0.22$, в котором уровень In при низких температурах находится в запрещенной зоне у самого дна зоны проводимости. Индий вводился в твердый раствор как примесь замещения катионов, то есть фактически исследованный материал представлял собой четверной твердый раствор $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$, содержание индия у составляло от 2 до 20 ат%.

Эксперимент

Образцы были изготовлены по обычной для полупроводников $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ металло-керамической технологии и подвергнуты гомогенизирующему отжигу при темпе-

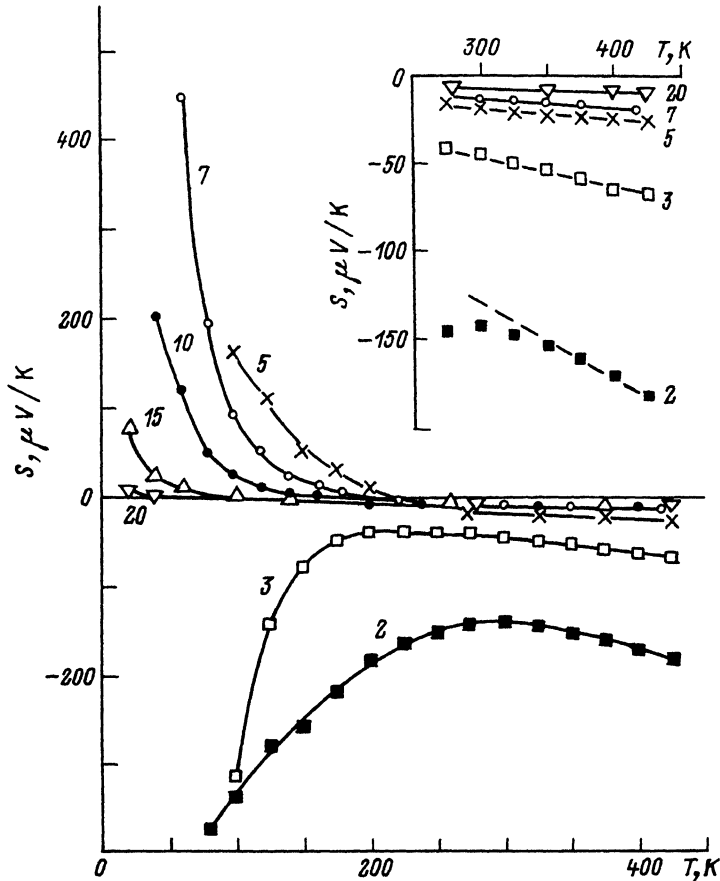


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс S в образцах $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}(\text{In})$. Номера кривых соответствуют содержанию примеси индия в ат%. На вставке изображены температурные зависимости термоэдс при температурах, близких к комнатной и выше.

ратуре 650°C в течение 100 ч. Характерный размер зерна в образцах составлял $d \sim 0.1$ мм. Основные кинетические коэффициенты Холла R , термоэдс S и удельной электропроводности σ были измерены в диапазоне температур 4.2—400 К. Рассмотрим более подробно полученные результаты, представленные на рис. 1—3.

Как видно из рис. 1, при понижении температуры в образцах всех исследованных составов наблюдается резкое (экспоненциальное) уменьшение проводимости. В области комнатных и более высоких температур электропроводность слабо зависит от температуры.

Коэффициент термоэдс (рис. 2) при температурах, близких к комнатной и выше, отрицателен, причем его величина приблизительно линейно растет с температурой. При низких температурах в образцах с относительно небольшим содержанием индия ($N_{\text{In}} < 3$ ат%) абсолютная величина термоэдс увеличивается с понижением температуры приблизительно по закону $1/T$ с сохранением знака, а в образцах с $N_{\text{In}} > 5$ ат% наблюдается смена знака с минуса на плюс со значительным ростом величины S при понижении температуры до величин порядка сотен мкВ/К.

Коэффициент Холла (рис. 3) в исследованных образцах резко увеличивается при понижении температуры, не изменяя своего отрицательного знака. Строя

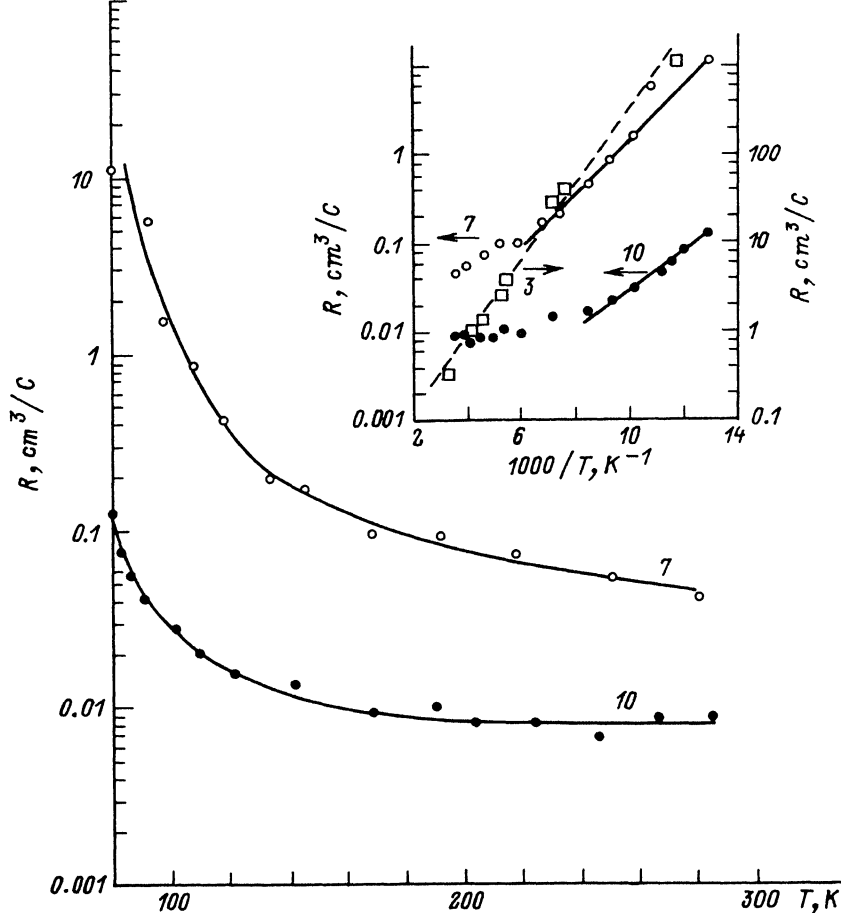


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Холла R в образцах $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te(In)$. Номера кривых соответствуют содержанию примеси индия в ат%. На вставке изображены зависимости $\lg R$ от $1/T$.

зависимости удельной электропроводности и коэффициента Холла от обратной температуры (см. вставки на рис. 1, 3), можно убедиться, что при низких температурах зависимости проводимости $\sigma(T)$ и холловской концентрации электронов $n(T)$ имеют экспоненциальный характер с близкой по порядку величины энергией активации (порядка сотых долей эВ). При фиксированной температуре (например, комнатной) концентрация электронов, вычисленная по формуле $n_H = (eR)^{-1}$, монотонно возрастает с ростом количества индия в образцах (см. рис. 4), достигая значений, характерных для металлов. Следует отметить, что абсолютная величина термоэдс при комнатной температуре коррелирует с холловской концентрацией электронов, монотонно уменьшаясь от $|S| \approx 160$ мкВ/К ($N_{In} = 2$ ат%) до $|S| \approx (5-10)$ мкВ/К ($N_{In} \approx 10-20$ ат%).

Сравнивая полученные для твердого раствора $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ экспериментальные данные с результатами для $PbTe$ [4, 5], мы видим, что наряду с некоторыми общими закономерностями (экспоненциальным ростом электропроводности и падением коэффициента Холла с повышением температуры) имеются значительные отличия. Экспоненциальный рост электропроводности в твердом растворе наблюдается уже при содержании индия ~ 3 ат%, в то время как в $PbTe$ при

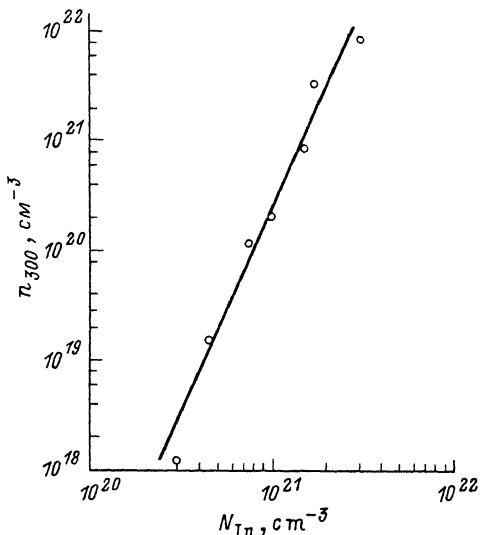


Рис. 4. Зависимость холловской концентрации электронов n_{300} при комнатной температуре от содержания примеси индия N_{In} в образцах $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te(In)$.

$N_{In} > 15$ ат%. Существенной особенностью твердого раствора при низких температурах является смена знака термоэдс на положительный, при сохранении обычного отрицательного знака коэффициента Холла. При температурах, близких к комнатной, исследуемый твердый раствор ведет себя как металл или полуметалл (термоэдс пропорциональна температуре, холловская концентрация достигает значений, характерных для металлов), однако холловская подвижность электронов оказывается очень низкой $(R\sigma)_{300\text{ К}} \sim 1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Обсуждение экспериментальных данных при относительно малых содержаниях индия

При содержании индия $N_{In} \leq 3$ ат% наблюдаемые температурные зависимости σ , R и S при низких температурах могут быть объяснены ионизацией примесных уровней In , расположенных в запрещенной зоне вблизи края зоны проводимости (рис. 5, а). Примесная полоса In заполнена приблизительно наполовину [2], химический потенциал μ стабилизирован на примесном уровне, $\epsilon_1 \approx \mu < 0$, и при экспоненциальном характере температурной зависимости концентрации электронов в зоне проводимости

$$n = N_c \exp(-|\mu|/kT) \sim \exp(-\epsilon_1/kT), \quad (1)$$

где N_c — интегральная плотность состояний в зоне проводимости и химический потенциал отсчитывается от дна зоны, k — постоянная Больцмана. Электропроводность, пропорциональная n , в твердом растворе экспоненциально растет с температурой, в то время как в $PbTe$, где уровень In при гелиевых температурах находится внутри зоны проводимости, при содержании индия вплоть до величины ~ 10 ат% наблюдается падение σ при повышении T . Энергия активации холловской концентрации, определенная из экспериментальных данных, оказывается приблизительно равной 80 мэВ при $N_{In} = 3$ ат%. Возможно, эта величина несколько больше абсолютной величины химического потенциала при $T = 0$ за счет потенциального рельефа и андерсоновской локализации электронных состояний вблизи дна зоны проводимости. В этом случае энергия активации электропро-

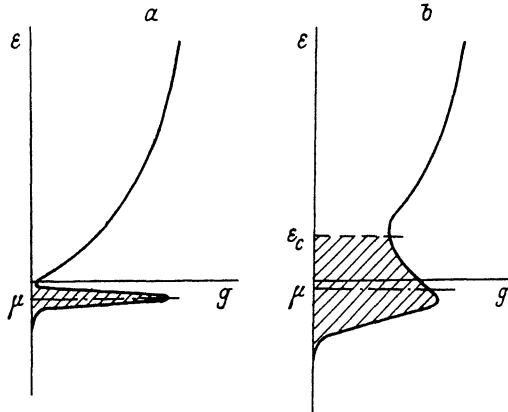


Рис. 5. Схема энергетического спектра $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ с индием (a — при $N_{\text{In}} < 3$ ат%, b — при $N_{\text{In}} > 5$ ат%). Область локализованных электронных состояний заштрихована.

водности и холловской концентрации равна $\varepsilon_1 = \varepsilon_c - \mu$, где ε_c — порог подвижности [6, 7].

Поскольку в рассматриваемом случае статистическое вырождение электронов в зоне проводимости отсутствует, коэффициент термоэдс равен

$$S = -\frac{k}{e} (\text{const} + \varepsilon_1/kT) \quad (2)$$

и убывает с температурой по абсолютной величине, что и наблюдается в эксперименте.

Кинетические коэффициенты и эволюция энергетического спектра при больших содержаниях индия

При больших концентрациях индия ($N_{\text{In}} > 5$ ат%) характер температурных зависимостей σ и R сохраняется, однако термоэдс зависит от температуры качественно иным образом, чем при относительно малых содержаниях In, изменяя свой знак при понижении температуры, что делает непригодным приведенное выше объяснение. Исходя из полученных экспериментальных данных, мы привлечем для качественного объяснения основных особенностей явлений переноса представления о прыжковой проводимости и модель энергетического спектра, включающую мягкую щель плотности состояний.

Мы предположим, что по мере увеличения концентрации индия примесная полоса уширяется, частично перекрываясь с расположенной поблизости зоной проводимости. Плотность состояний $g(\varepsilon)$ при этом имеет вид, изображенный на рис. 5, в. Энергетическая щель между примесными состояниями и зоной проводимости исчезает, превращаясь в псевдощель [5], заполненную локализованными состояниями. Распространяющиеся состояния расположены выше псевдощели, их нижняя граница ε_c является порогом подвижности.

Существование псевдощели предполагает, что имеется интервал энергий, в котором энергетическая производная плотности электронных состояний $dg/d\varepsilon$ отрицательна. Область энергий, где $dg/d\varepsilon < 0$ (точнее, $d\sigma(\varepsilon)/d\varepsilon < 0$ [5]), вносит вклад в термоэдс, имеющий знак, противоположный обычному. При низких температурах определяющую роль в явлениях переноса играют электроны вблизи уровня Ферми, и положительный знак термоэдс приводит к выводу, что химический потенциал расположен в области отрицательной производной $dg/d\varepsilon$.

Поскольку число состояний в примесной полосе, как следует из результатов исследований примесных состояний $\ln [^2]$, в два раза больше полного числа электронов, вносимых атомами \ln , такое расположение химического потенциала имеет место, если примесная полоса несимметрична, и выше максимума плотности состояний расположено больше половины всех примесных состояний.

При низких температурах, когда область энергий шириной порядка kT вблизи химического потенциала расположена внутри области отрицательной производной $dg/d\varepsilon$, термоэдс имеет положительный знак. По мере роста температуры kT -слои все более захватывают соседние области с положительной производной $dg/d\varepsilon$, и термоэдс сначала уменьшается, а затем меняет свой знак на обычный отрицательный. По-видимому, с ростом концентрации индия псевдощель все более заполняется, и область отрицательной производной сокращается, поэтому термоэдс уменьшается, и точка смены знака сдвигается в область более низких температур. Возможно, с ростом температуры также происходят какие-то изменения энергетических параметров спектра и сдвиг химического потенциала, также способствующие смене знака термоэдс.

Данное выше объяснение смены знака термоэдс при низких температурах предполагает, что перенос заряда при больших содержаниях \ln осуществляется перескоками электронов между локализованными состояниями вблизи химического потенциала. Вклад прыжковой проводимости в полную электропроводность увеличивается по мере увеличения концентрации атомов \ln из-за перекрытия примесных волновых функций, и при $N_{\ln} > 5$ ат% прыжковый механизм электропроводности становится основным. Прыжковая проводимость σ_h носит активационный характер

$$\sigma_h \sim \exp(-\varepsilon_3/kT), \quad (3)$$

энергия активации ε_3 , определенная из представленных на рис. 1 экспериментальных данных, оказывается равной 45 мэВ в образце с $N_{\ln} = 7$ и 40 мэВ при $N_{\ln} = 10$ ат%.

Что касается эффекта Холла, то, согласно имеющимся представлениям [5, 6], вклад прыжковой проводимости в холловскую (недиагональную) компоненту тензора проводимости пренебрежимо мал, и холловская проводимость обусловлена зонными состояниями электронов, расположенными выше порога протекания ε_c , в то время как диагональная компонента проводимости определяется прыжковым механизмом. Коэффициент Холла при этом равен [5, 6]

$$R \approx R_b \left(\frac{\sigma_b}{\sigma_h} \right)^2, \quad (4)$$

где коэффициент Холла для электронов в зоне проводимости R_b пропорционален n^{-1} , зонная электропроводность $\sigma_b \sim n$, и из формул (1), (3) и (4) следует

$$R \sim e \frac{2\varepsilon_3 - \varepsilon_1}{kT}, \quad (5)$$

то есть энергия активации холловской концентрации $\varepsilon_H = 2\varepsilon_3 - \varepsilon_1$. Определяя величины ε_H и ε_3 из экспериментальных данных (рис. 1, 3), можно оценить величину ε_1 . В частности, для образца с $N_{\ln} = 7$ ат% получаем $\varepsilon_3 = 45$, $\varepsilon_H = 60$ мэВ, откуда $\varepsilon_1 = 30$ мэВ. Таким образом, все активационные энергии оказываются одного порядка.

При температурах, близких к комнатной, эти энергии оказываются порядка kT . Температурные зависимости кинетических коэффициентов в этой области, как отмечено выше, подобны тем, которые обычно наблюдаются в металлах или полуметаллах. В то же время очень низкие значения холловских подвижностей,

падающих от 4 до 0.4 см²/В·с при увеличении содержания In от 5 до 20 ат%, указывают на то, что явления переноса происходят в сильно разупорядоченной подсистеме. Наблюдаемые закономерности можно понять, предполагая, что при высоких температурах благодаря тепловому размытию немонотонность энергетической зависимости плотности состояний не проявляется в кинетических коэффициентах, и все имеющиеся в примесной зоне и зоне проводимости электроны принимают участие в явлениях переноса, термоэдс при гладкой зависимости плотности состояний от энергии вблизи химического потенциала пропорциональна T , а холловская концентрация по порядку величины близка к полной концентрации электронов.

Таким образом, предложенная модель энергетического спектра электронов позволяет качественно объяснить основные закономерности изменения кинетических коэффициентов в твердых растворах при больших содержаниях индия.

Авторы благодарны А. И. Лебедеву за проведение рентгеноструктурных исследований образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ю. И. Равич, Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов. Методы исследования полупроводниковых материалов в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS, 384. М. (1968).
- [2] В. И. Кайданов, Ю. И. Равич. УФН, 145, 51 (1985).
- [3] A. J. Rosenberg, R. Grierson, J. C. Wooley, P. Nicolic. Trans. of AIME, 230, 342 (1964); A. J. Rosenberg, F. Wald. J. Phys. Chem. Sol., 26, 1079 (1965).
- [4] В. Г. Голубев, Н. И. Гречко, С. Н. Лыков, Е. П. Сабо, И. А. Черник. ФТП, 11, 1704 (1977).
- [5] С. Н. Лыков, Ю. И. Равич, И. А. Черник. ФТП, 11, 1731 (1977).
- [6] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах, т. 1, 2, 658. М. (1982).
- [7] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников, 416. М. (1979).

Редактор В. В. Чалдышев
