

ДЕФЕКТЫ В ЛЕГИРОВАННЫХ Na ХАЛЬКОГЕНИДАХ СВИНЦА И ОЛОВА: ОБРАЗОВАНИЕ, ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР

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

(Получена 26 октября 1995 г. Принята к печати 8 ноября 1995 г.)

Проведены исследования широкого спектра изменений в транспортных свойствах легированных Na твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03 \div 0.10$), связанных с присутствием резонансных примесных состояний, фиксирующих положение уровня Ферми. Показано, что лишь малая часть атомов Sn (не более 1.3 ат %) участвует в формировании примесной зоны. Предложена модель образования дефектов в халькогенидах свинца и олова и их взаимодействия, зависящего от типа халькогена. В рамках этой модели интерпретированы особенности свойств легированных Na твердых растворов $Pb(Sn)Te$ и $Pb(Sn)Se$.

В [1], где исследовался механизм образования резонансных примесных состояний в разбавленных твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (Na), показано, что при $x \leq 0.01$ практически все атомы Sn (изоэлектронной примеси) принимают участие в формировании примесного спектра, их концентрация определяет число состояний в примесной полосе. В твердых растворах с $x = 0.02$ активной оказывается лишь некоторая доля атомов Sn (~ 1.2 ат %), на основании чего можно полагать, что позиции атомов изоэлектронной примеси неэквивалентны.

Для получения данных, как изменяется доля активных атомов олова при дальнейшем увеличении его концентрации в твердом растворе, нами проведены исследования явлений переноса в легированном натрием $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с $x = 0.03 \div 0.10$. На рис. 1 приведены зависимости холловской концентрации дырок p от концентрации Na для твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (Na) при 77 К. Видны две области легирования: область генерации свободных дырок (при малых концентрациях Na) и область локализации. Последняя смещается к более высоким концентрациям Na с увеличением x . На рис. 2 даны температурные зависимости коэффициента Холла R_H для твердого раствора с $x = 0.1$ при различной концентрации Na. Наклон температурных зависимостей коэффициента Холла $R_H(T)$ в низкотемпературной области изменяется не только по величине, но и по знаку. Такого же типа зависимости получены и для остальных составов твердого раствора. Изменение

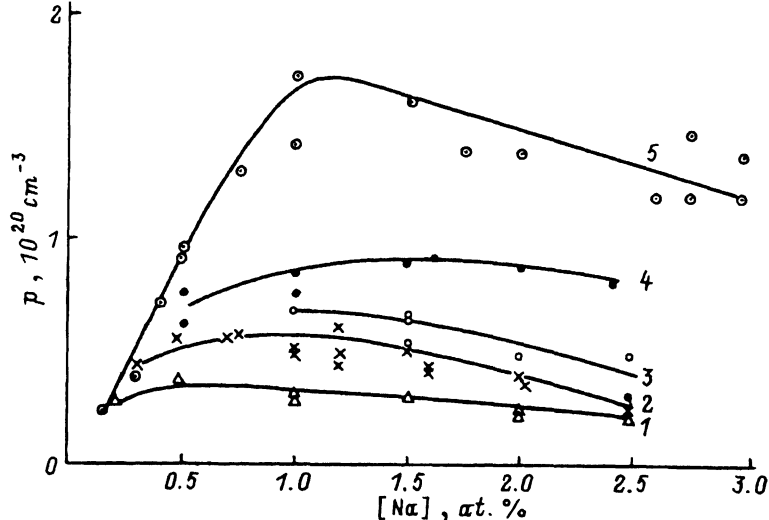


Рис. 1. Зависимость холловской концентрации дырок p от содержания натрия $[Na]$ в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$. x : 1 — 0.03, 2 — 0.05, 3 — 0.075, 4 — 0.10, 5 — 0.15. $T = 77$ К.

термоэдс S как функции концентрации дырок при 85 К для различных x показано на рис. 3, здесь же представлены аналогичные данные для твердых растворов с электронной проводимостью граничных составов ($x = 0.02$ и 0.15), полученных путем легирования твердых растворов донорной примесью Cl. Как и в случае разбавленных твердых растворов [1], вклады в термоэдс, определяемые резонансным рассеянием дырок, имеют разный знак в зависимости от уровня легирования. На

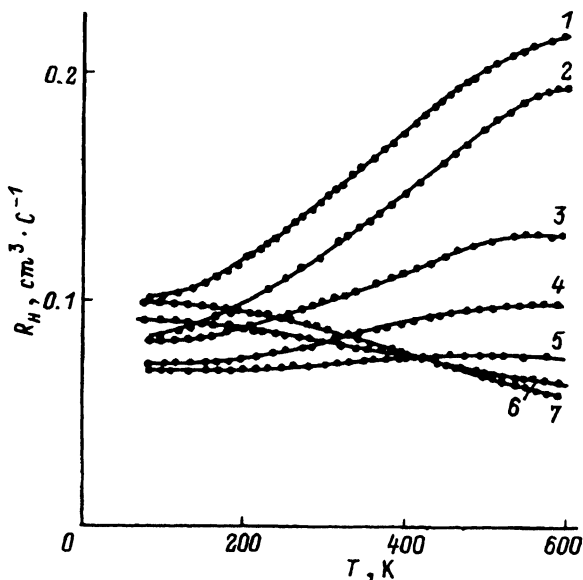


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла R_H для $Pb_{0.9}Sn_{0.1}Se(Na)$. Содержание натрия, ат. %: 1 — 0.3, 2 — 0.5, 3 — 0.7, 4 — 1.0, 5 — 1.5, 6 — 2.0, 7 — 2.5.

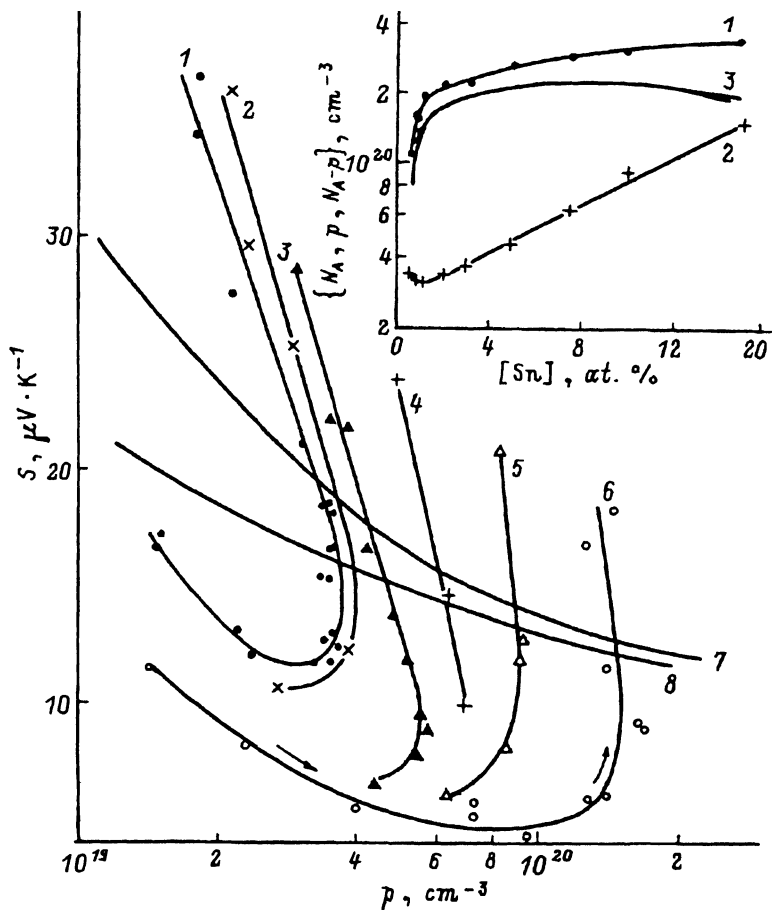


Рис. 3. Концентрационная зависимость термоэдс S в $Pb_{1-x}Sn_xSe(Na)$ с $x = 0.02$ (1), 0.03 (2), 0.05 (3), 0.075 (4), 0.10 (5), 0.15 (6) и в $Pb_{1-x}Sn_xSe(Cl)$ с $x = 0.02$ (7), 0.15 (8) (изменение p , указанное стрелками, соответствует монотонному росту концентрации Na). На вставке — зависимости N_A (1), p (2) при $K = 0.5$ и их разности (3) от концентрации олова в $Pb(Sn)Se(Na)$. $T = 85$ K.

основании всех приведенных данных можно заключить, что одни и те же качественные изменения в кинетических эффектах характерны для всех исследованных составов системы. Спектр их широк, что говорит о различном расположении уровня Ферми относительно середины примерной полосы в образцах одного состава (одного x), но разного уровня легирования. Это означает, что при увеличении x число состояний в примесной полосе изменяется мало, примесная полоса опускается в глубь валентной зоны. Есть основания полагать, что механизм формирования примесных состояний остается неизменным, в основе его лежит образование таких позиций для атомов Sn, находясь в которых они получают возможность изменить свой заряд в присутствии акцепторных центров [1]. Такие позиции для изоэлектронной примеси образуются либо при формировании твердого раствора $Pb(Sn)Se$, либо при его акцепторном легировании. Если допускать вторую возможность, то появление примесных состояний, заполненных электронами,

следует связываться с наличием электрически активных акцепторов, взаимодействующих с атомами изоэлектронной примеси. Число таких состояний определяет холловскую концентрацию дырок. Примесные состояния, в которых локализованы дырки, формируются в этом случае под влиянием акцепторов, утративших способность создавать свободные дырки благодаря взаимодействию с атомами изоэлектронной примеси. Общее число примесных состояний достигает максимума при предельной концентрации Na. Поскольку p в легированных твердых растворах $Pb(Sn)Se$ всегда конечна, примесные состояния никогда не бывают полностью пусты; при степени компенсации $K = 0.5$ число локализованных дырок совпадает с числом свободных. Эта модель обсуждалась в [2], объектом исследования был твердый раствор с $x = 0.15$, у которого действительно число локализованных дырок при $K = 0.5$ близко к числу свободных.

Для выяснения, как обстоит дело в общем случае, были произведены оценки концентраций локализованных и свободных дырок при $K = 0.5$ и определено полное число примесных состояний как функция x . Условие $K = 0.5$, т. е. уровень Ферми проходит через середину примесной полосы, выполняется для концентрации акцепторной примеси натрия N_A , при которой наблюдается минимум в подвижности, а резонансное рассеяние дырок не вносит изменений в величину термоэдс, так что S в образце p -типа проводимости совпадает в абсолютной величине S в соответствующем электронном образце $Pb_{0.9}Sn_{0.1}Se(Cl)$, имеющем только зонные состояния с близкими параметрами. Построив зависимость N_A , соответствующей $K = 0.5$, от состава (вставка к рис. 3) и такую же зависимость для p при этой N_A , можно найти разность $N_A - p$ ($K = 0.5$) и тем самым определить число состояний с локализованными дырками, которое составляет половину от полного числа состояний в примесной полосе. Если для каждого твердого раствора сопоставить число локализованных дырок при $K = 0.5$ с числом свободных, то можно видеть, что их приблизительное равенство имеет место лишь в твердых растворах с $x = 0.16$, во всех других случаях число локализованных дырок превышает число свободных. Следовательно, можно заключить, что полное число состояний в примесной полосе не зависит от уровня легирования и в отсутствие Na оно имеет ту же величину. В таком случае примесь Na ответственна только за создание условий, необходимых для заселения примесных состояний носителями заряда. Иными словами, активные позиции Sn образуются при формировании $Pb(Sn)Se$ и являются характеристикой его кристаллической структуры. Возвращаясь к вставке рис. 3, отметим, что полное число состояний в примесной полосе сначала следует за концентацией Sn, затем его изменение становится много меньше и, наконец, при увеличении x в интервале $0.075 \div 0.15$ полное число примесных состояний даже слегка падает. Таким образом, активной, способной влиять на концентрацию свободных дырок, в твердом растворе $Pb(Sn)Se$ оказывается лишь доля атомов Sn, не превышающая 1.3 ат %.

В $Pb(Sn)Te(Na)$ атомы Sn не являются центрами, на которых локализуются дырки [3], тем не менее их присутствие необходимо, чтобы локализация дырок в определенном интервале концентраций Na имела место. От того, в какой концентрации атомы Sn введены в твердый раствор, зависит, при какой концентрации Na начинается заполнение примесных состояний и какая доля дырок в этом участвует. Как было установлено в [3], в $Pb(Sn)Te(Na)$ область локализации дырок всегда

примыкает к верхней границе области растворимости Na, при этом число локализованных дырок всегда не больше, чем число свободных. И еще один экспериментально установленный факт — в твердом растворе Pb(Sn)Te (Na) заполнение примесных состояний носителями заряда всегда не превышает 0.5.

Учитывая все имеющиеся данные по свойствам легированных Pb(Sn)Se и Pb(Sn)Te, можно предположить следующий механизм пиннинга уровня Ферми в данных материалах.

1. Образование дефектов Френкеля в нелегированном твердом растворе Pb(Sn)Se (Te)

Можно представить, что часть атомов Sn в Pb(Sn)Se (Te) не замещают атомы Pb в регулярных узлах решетки, а образуют дефекты Френкеля — межузельный атом металла и соответствующую вакансию. Эти дефекты электрически нейтральны:

$$n \left(\underbrace{\text{Sn}_i^{2+} + V_{\text{Pb}}^{2-}}_{\text{Frenkel defect}} \right) = 0,$$

где n — концентрация дефектов Френкеля.

В электронном спектре появляется локальный уровень ε_i с двумя электронами, полное число состояний $N_{\text{tot}} = 2n$ (рис. 4, а).

2. Электрически активное легирование твердого раствора Pb(Sn)Se (Te) примесью Na

Полагая, что при замещении Pb натрием акцепторный эффект связан с образованием металлической вакансии ($2\text{NaSe}(\text{Te}) = \text{Na}_2\text{Se}(\text{Te}) + \text{Se}(\text{Te}) = V_{\text{Pb}}^{2-} + 2p$, две дырки на вакансию, что эквивалентно 1 дырке на атом Na в соответствии с экспериментальными данными), электрически активное легирование твердого раствора Pb(Sn)Se (Te) можно записать в виде

$$n(\text{Sn}_i^{2+} + V_{\text{Pb}}^{2-}) + m\text{Se}(\text{Te}) = n(\text{Sn}_i^{2+} + V_{\text{Pb}}^{2-}) + m(V_{\text{Pb}}^{2-} + 2p),$$

где m — концентрация электрически активных V_{Pb}^{2-} , $m = (1/2)N_A$. Здесь N_A — концентрация атомов Na в области электрически активного легирования. Концентрация свободных дырок $p = 2m$ (рис. 4, б).

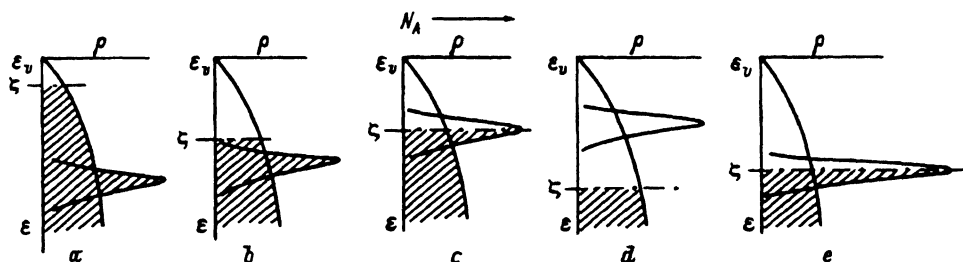


Рис. 4. Примесные состояния в нелегированных твердых растворах Pb(Sn)Se (Te) (а) и в легированных Na твердых растворах Pb(Sn)Se (b, c, d) и Pb(Sn)Te (b, e) (ρ — плотность состояний, ε — энергия, ε_v — валентная зона, ζ — уровень Ферми).

3. Взаимодействие дефектов в легированном твердом растворе Pb(Sn)Se. Локализация дырок

Когда концентрация изолированных вакансий металла превышает величину, критическую для данного состава твердого раствора (скажем, величину m), взаимодействие дефектов становится фактором, в значительной степени определяющим энергетическую и кристаллическую структуры материала. В результате взаимодействия дефектов образуются преципитаты, включающие межузельный примесный дефект и бивакансию металла,

$$n(\text{Sn}_i^{2+} + V_{\text{Pb}}^{2-}) + m(V_{\text{Pb}}^{2-} + 2p) + k\text{Se} = (n - k)(\text{Sn}_i^{2+} + V_{\text{Pb}}^{2-}) + m(V_{\text{Pb}}^{2-} + 2p) + k \left(\frac{\text{Sn}_i^{4+} + 2V_{\text{Pb}}^{2-}}{\text{precipitate}} \right),$$

где k — концентрация преципитатов, $m + k = (1/2)N_A$, $p = 2m = \text{const}(k)$ (рис. 4, *c*). Дырки занимают квазилокальные состояния, относящиеся к преципитатам ($N_{\text{tot}} = 2n$), двукратная ионизация олова, действительно, наблюдается в эксперименте [3].

4. Вторая область электрически активного легирования в разбавленном твердом растворе Pb(Sn)Se

Холловская концентрация остается неизменной до тех пор, пока большая часть дефектов Френкеля не окажется связанной в преципитаты с вносимыми при легировании вакансиями металла. После этого, если предел растворимости Na еще не достигнут, дополнительные вакансии металла снова будут свободными и способными создавать дырки в валентной зоне (рис. 4, *d*). Холловская концентрация вновь будет расти с ростом легирующей добавки:

$$n(\text{Sn}_i^{4+} + 2V_{\text{Pb}}^{2-}) + m(V_{\text{Pb}}^{2-} + 2p) + s\text{Se} = n(\text{Sn}_i^{4+} + 2V_{\text{Pb}}^{2-}) + (m + s)(V_{\text{Pb}}^{2-} + 2p),$$

где s — дополнительная концентрация электрически активных металлических вакансий, $m + n + s = 0.5N_A$, $p = 2(m + s)$.

5. Взаимодействие дефектов в легированном твердом растворе Pb(Sn)Te

По-иному взаимодействуют дефекты в легированных Na твердых растворах Pb(Sn)Te. Атом олова перемещается в узел металлической подрешетки и создает условия для перестройки двух металлических вакансий в антиструктурную позицию атома Te:

$$n(\text{Sn}_i^{2+} + V_{\text{Pb}}^{2-}) + m(V_{\text{Pb}}^{2-} + 2p) + k\text{Te} =$$

$$= (n - k)(\text{Sn}_i^{2+} + V_{\text{Pb}}^{2-}) + (m - k)V_{\text{Pb}}^{2-} + k \frac{\text{Te}_{\text{Pb}}}{\text{antisite defect}} + 2mp + k\text{Sn}_{\text{Pb}} + k\text{Te}_{\text{Te}},$$

$k = n$ — концентрация атомов Te_b , $k \leq n$. Холловская концентрация не меняется, $p = 2m = \text{const}(k)$. В полосе примесных состояний вместо двух электронных состояний, связанных с дефектом Френкеля, формируются четыре состояния, наполовину заполненные электронами, связанные с атомом Te_b (рис. 4, e). Полное число примесных состояний, таким образом, становится функцией не только концентрации Sn в твердых растворах (концентрации атомов Sn в межузельных позициях), но и концентрации Na (концентрации антиструктурных дефектов Te_b), $N_{\text{tot}} = 2(n - k) + 4k$. В предельном случае, когда $k \simeq n$, т.е. доминирующим типом дефектов в легированном $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Te}(\text{Na})$ являются антиструктурные атомы Te , число состояний в примесной полосе равно $4k$, примесная полоса заполнена наполовину. Эта ситуация реализуется в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с $x = 0.005 \div 0.010$ и максимальной концентрацией $\text{Na} - 2.2 \text{ ат } \%$ [3]. Согласно данным [3], при предельном легировании Na в указанных твердых растворах концентрации электрически активных и электрически нейтральных центров примерно одинаковы и равны $m \simeq k = 0.5 \text{ ат } \%$, такова и концентрация Sn в твердом растворе с $x = 0.005$. Следовательно, все атомы Sn в этом твердом растворе занимают межузельные позиции. Поскольку в твердом растворе с $x = 0.01$ все особенности в свойствах, связанные с наличием резонансных состояний, имеют тот же не только качественный, но и количественный характер, можно полагать, что указанная выше концентрация межузельного Sn для $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Te}$ является максимальной. Такого же порядка и максимальная концентрация антиструктурных атомов Te , которые образуются в $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Te}$ при введении Na .

Список литературы

- [1] Г.Т. Алексева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Н.В. Максимова, Л.В. Прокофьева. ФТП, **29**, 1388 (1995).
- [2] Ю.А. Дегтярев, П.П. Константинов, Х.Р. Майлина, Л.В. Прокофьева. ФТП, **23**, 1576 (1989).
- [3] Г.Т. Алексева, Б.Г. Земсков, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, К.Т. Уразбаева. ФТП, **26**, 358 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

Defects in Na-doped lead-tin chalcogenides: formation, interaction, and influence on the electron spectrum

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

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

A study has been made of a wide spectrum of changes in transport properties of Na-doped $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x = 0.03 \div 0.10$) alloys, which are associated with the Fermi level pinning due to the filling of the resonance impurity states. Only a small portion of Sn atoms (not more than 1.3 at %) has been shown to participate in forming the impurity band. A model of generation of defects in lead-tin chalcogenides and their interaction, which is governed by the chalcogen type, is proposed. In the framework of this model, the features of properties characteristic of the Na-doped $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Te}$ and $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Se}$ alloys are interpreted.