

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Sn_xS_{1-y}Se_y$ ($x=0.19$, $y=0.5$ и 0.98)

Гарсим В. И., Заячук Д. М.

На монокристаллах $Pb_{1-x}Sn_xS_{1-y}Se_y$ ($x=0.19$, $y=0.5$ и 0.98) исследованы эффект Холла, удельная электропроводность, термо- и магнитотермоэдс, а также поперечный эффект Нернста—Эттингсгаузена. Рассчитаны подвижность носителей заряда и их эффективная масса плотности состояний на уровне Ферми и у потолка валентной зоны при 90 К. Проведена теоретическая обработка экспериментальных результатов исследований термоэдс и подвижности, в результате которой сделан вывод, что для состава $x=0.19$, $y=0.5$ в области температур порядка температуры жидкого азота основной вклад в процессы рассеяния дырок вносит рассеяние на сплавленном потенциале. Показано также, что для состава $x=0.19$, $y=0.98$ существенный вклад в рассеяние могут давать также оптические фононы.

Настоящая работа является продолжением начатых ранее [1-3] систематических исследований четырехкомпонентных твердых растворов селенидов и сульфидов свинца и олова, в которых были получены различные сведения преимущественно о $Pb_{0.92}Sn_{0.08}S_{0.8}Se_{0.2}$. Цель данной работы — расширение диапазона исследованных составов, определение некоторых зонных параметров исследуемых материалов и характера взаимодействия носителей заряда с кристаллической решеткой.

Были исследованы монокристаллы $Pb_{1-x}Sn_xS_{1-y}Se_y$ составов $x=0.19$, $y=0.5$ и 0.98 , выращенные методом Бриджмена из стехиометрических расплавов. В отличие от изученного в [1-3] состава $x=0.08$, $y=0.2$ данные

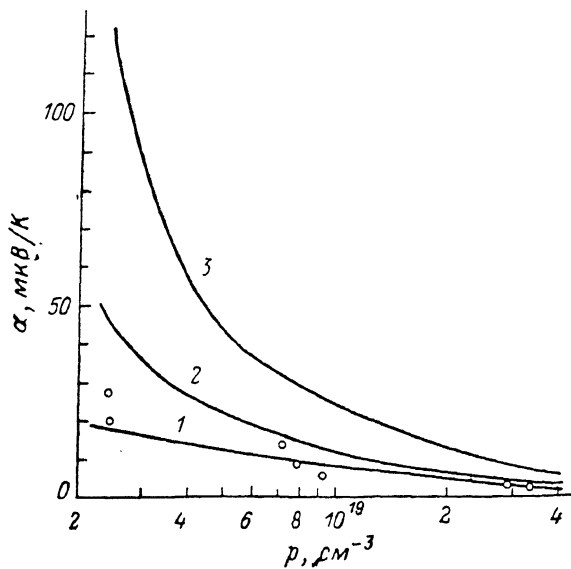


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициента термоэдс в p - $Pb_{0.81}Sn_{0.19}S_{0.5}Se_{0.5}$ при 90 К.

Точки — экспериментальные результаты, сплошные линии — расчетные зависимости для различных механизмов рассеяния. r :
1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 2.

кристаллы после выращивания всегда обладали дырочной проводимостью и довольно высокой ($\sim 3 \cdot 10^{18} \div 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) концентрацией дырок. Изменение последней достигалось изотермическим отжигом. На полученных монокристаллах были проведены исследования коэффициентов эффекта Холла R_H , электропроводности σ , термоэдс $\alpha(0)$ и ее изменения в магнитном поле $\Delta\alpha = \alpha(H) - \alpha(0)$, поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена Q_{\perp} . Концентрационные зависимости $\alpha(0)$ при 90 К приведены на рис. 1, 2, остальные значения исследованных коэффициентов приведены в таблице. На основании полученных

экспериментальных результатов при 90 К были рассчитаны подвижность носителей заряда и их эффективная масса.

Эффективную массу определяли на основании измерений термомагнитных эффектов в произвольном магнитном поле H по формуле

$$m(\xi) = -\frac{e\hbar^2 a(0)(3\pi^2 p)^{2/3}}{\pi^2 k_B^2 T(1+\gamma_r)}, \quad (1)$$

где

$$\gamma_r = \frac{\frac{\Delta\alpha}{\alpha_1}}{\frac{\Delta\alpha}{a(0)} + 1 + v^2}, \quad v = \frac{\Delta\alpha}{H Q_{\perp}}, \quad (2)$$

справедливой для вырожденных полупроводников [4]. Поскольку концентрация дырок в исследуемых кристаллах довольно высокая, можно было наперед

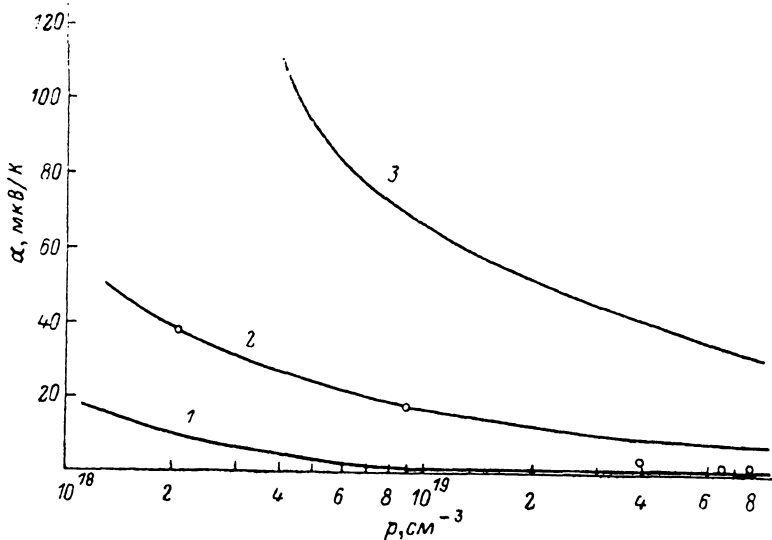


Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициента термоэдс в $p\text{-Pb}_{0.81}\text{Sn}_{0.19}\text{S}_{0.02}\text{Se}_{0.98}$ при 90 К.

Обозначения те же, что на рис. 1.

предположить, что при температурах порядка температуры жидкого азота они будут достаточно вырожденными. Далее это предположение будет обосновано более конкретно. Вычисляемая по (1) величина имеет смысл эффективной массы плотности состояний. Результаты вычислений с использованием экспериментальных значений кинетических коэффициентов, измеренных в различных магнитных полях на образцах с различной концентрацией дырок, показаны на рис. 3, 4. Как видно, результаты расчета в пределах экспериментальной погрешности не зависят от того, в каком магнитном поле проведены измерения, что подтверждает правомочность применения использованной методики для исследуемых материалов. Эффективная масса носителей тем больше, чем выше их концентрация в образцах, т. е. валентная зона исследуемых твердых растворов, как и исходных бинарных соединений, существенно непараболична.

Используя полученные концентрационные зависимости эффективной массы, путем экстраполяции к $p=0$ определили их значения у потолка валентной зоны, оказавшиеся равными 0.1 и $0.054m_0$ для составов $x=0.19$, $y=0.5$ и $x=0.19$, $y=0.98$ соответственно. Для сравнения аналогичные величины в PbSe и PbS при этой же температуре равны 0.12 и $0.22m_0$ соответственно [5], т. е. больше определенных нами значений в исследуемых материалах. Такие изменения с составом связаны, очевидно, с соответствующими изменениями ширины запрещенной зоны.

Полученные значения m_p в совокупности с определенными из оптических исследований значениями ширины запрещенной зоны и известными значениями концентрации носителей позволяют оценить положение уровня Ферми в исследованных образцах. В приближении кейновского закона дисперсии для образцов состава $x=0.19, y=0.5$ оценки дают $\eta \geq 6.0$, а для образцов состава $x=$

Электрофизические характеристики исследованных образцов $Pb_{1-x}Sn_xS_{1-y}Se_y$ (p-типа проводимости)

Состав (x, y)	Концентрация носителей, 10^{18} см^{-3}	Удельная электропроводность при 77 К, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Подвижность при 77 К, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
0.19, 0.5	2.5	1300	3300
	3.1	1696	3450
	6.9	1880	1825
	7.3	2280	1960
	8.0	1818	1420
	9.3	1894	1273
	10.0	1400	870
	12.2	1564	800
	29.6	1823	385
	33.9	1845	360
0.19, 0.98	8.3	2966	2224
	8.9	2960	2070
	28.9	3510	760
	39.1	3354	540
	40.0	3214	500
	45.2	3214	444
	66.0	2994	330

$x=0.19, y=0.98$ $\eta \geq 7.0$. Это подтверждает приемлемость принятого выше предположения сильного вырождения для определения эффективной массы носителей заряда в исследуемых материалах.

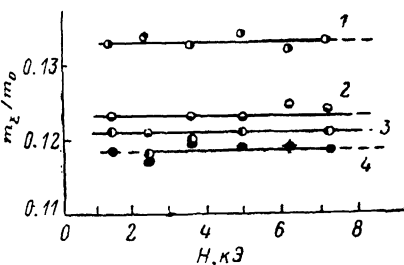


Рис. 3. Значения эффективной массы плотности состояний дырок на уровне Ферми в $Pb_{0.81}Sn_{0.19}S_{0.5}Se_{0.5}$, рассчитанные по (1) на основании термомагнитных коэффициентов, измеренных в различных магнитных полях при 90 К.

$p \cdot 10^{-18}, \text{ см}^{-3}$: 1 — 29.6, 2 — 9.3, 3 — 8.0, 4 — 7.3.

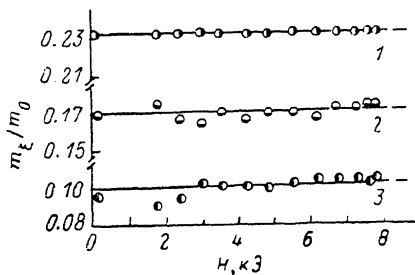


Рис. 4.

То же, что на рис. 3, для $Pb_{0.81}Sn_{0.19}S_{0.02}Se_{0.98}$. $p \cdot 10^{-18}, \text{ см}^{-3}$: 1 — 66.0, 2 — 39.1, 3 — 8.9.

При использовании полученных значений η для образцов различной концентрации носителей заряда была рассчитана концентрационная зависимость коэффициента термоэдс. Расчет проводился по формуле [4]

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \left[\frac{J_{r+1, 2}^1(\eta, \beta)}{J_{r+1, 2}^0(\eta, \beta)} - \eta \right], \quad (3)$$

где $J_{n, m}^k(\eta, \beta)$ — двухпараметричный интеграл Ферми, r — параметр, зависящий от механизма рассеяния. Результаты расчета и их сопоставление с экспериментом приведены на рис. 1, 2.

Как видно из рис. 1, для состава $x=0.19$, $y=0.5$ экспериментальные результаты очень хорошо согласуются с расчетными для случая $r=0$ практически во всем последованном интервале концентраций. Для состава $x=0.19$, $y=0.98$ (рис. 2) экспериментальные результаты лежат между расчетными кривыми, отвечающими значениям $r=1/2$ и $r=0$, причем роль последнего механизма рассеяния мала в области концентраций носителей заряда $\sim 10^{18}$ см $^{-3}$ и становится очень существенной при возрастании последней выше уровня 10^{19} см $^{-3}$. Поскольку $r=1/2$ отвечает рассеянию носителей на оптических фононах при температурах ниже дебаевской, что соответствует нашему случаю, можно заключить, что именно этот механизм рассеяния в исследуемом материале существ-

вен при невысоких концентрациях носителей заряда. При увеличении последней выше уровня 10^{19} см $^{-3}$ его роль в процессах рассеяния носителей падает. Это, по-видимому, происходит как вследствие экранирования оптических фононов свободными носителями заряда, так и из-за более быстрого роста интенсивности рассеяния при увеличении энергии Ферми для акустического и сплавного механизмов. В этой области концентраций для данного состава, а также при всех исследованных концентрациях для состава $x=0.19$, $y=0.5$ основной вклад в рассеяние дает механизм, отвечающий $r=0$. Такое значение r принимает при рассеянии носителей на акустических фононах [4] и сплавном потенциале [6]. Разделить, таким образом, роль этих двух механизмов в процессах рассеяния носителей заряда, исходя

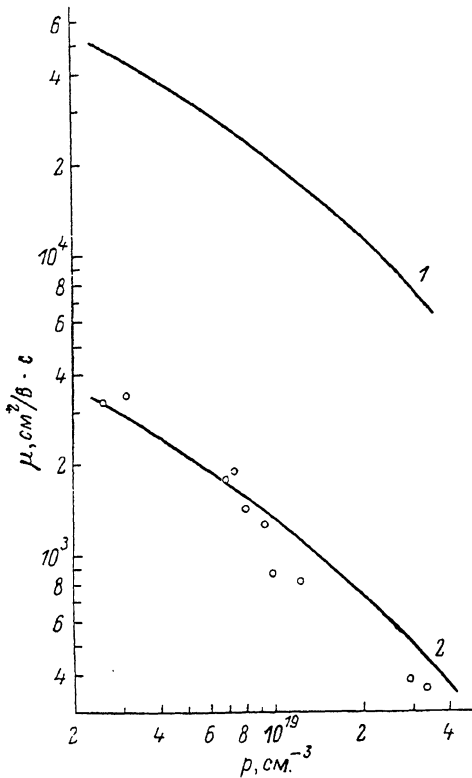


Рис. 5. Концентрационная зависимость подвижности дырок в $Pb_{0.81}Sn_{0.19}Sb_{0.5}Se_{0.5}$ при 90 К.

Точки — экспериментальные результаты, сплошные линии — расчетные кривые, отвечающие рассеянию на акустических фононах (1) при $E_c=40$ эВ и сплавному рассеянию (2).

только из данных измерения термоэдс, невозможно. Ситуация, правда может несколько измениться, если учесть влияние непараболичности на матричный элемент электрон-фононного взаимодействия. В этом случае можно ожидать некоторого отличия r от приведенных выше значений для акустических и оптических фононов [5]. Однако из-за известных погрешностей экспериментального определения коэффициента термоэдс эти уточнения вряд ли смогут дать более надежное выделение роли различных механизмов рассеяния в процессах переноса носителей заряда, исходя из этого эффекта.

Дополнительную информацию в данном вопросе может дать исследование подвижности носителей заряда. Экспериментальная концентрационная зависимость подвижности дырок для состава $x=0.19$, $y=0.5$ при 90 К и ее сопоставление с расчетными результатами для случаев акустического и сплавного рассеяния показаны на рис. 5. Подвижность рассчитывали по формуле [4]

$$\mu = \frac{e\tau_0}{m_s} \frac{J_{1,2}^0(\gamma, \beta)}{J_{3/2,0}^0(\gamma, \beta)} \quad (4)$$

с использованием следующих выражений для τ_0 [6, 7]:

$$\tau_0(\text{ак}) = \frac{\sqrt{2\pi} \hbar^4 C_1}{3 (m_{p1} k_0 T)^{3/2} E_c} \quad (5)$$

$$\tau_0 (\text{см}) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi^2} \frac{\hbar^4}{(m_{p_1}^3 k_0 T)^{1/2} \Omega [\Delta E_x^2 x (1-x) + \Delta E_y^2 y (1-y)]}, \quad (6)$$

— эффективная масса проводимости, m_{p_1} — эффективная масса плотности состояний в одном эллипсоиде.

Выражение (6) модифицировано по сравнению с приведенным в [6] с учетом того, что замещение атомов идет одновременно как в подрешетке металла, так в подрешетке халькогена, что и учитывается величинами $\Delta E_x^2 x (1-x)$ и $\Delta E_y^2 y (1-y)$. В первом приближении для оценок ΔE_x и ΔE_y брались равными разнице в ширинах запрещенных зон соответствующих крайних значений тройных твердых растворов, как это делалось, например, при исследовании $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [8].

Как видно из рис. 5, кривая, отвечающая сплавному рассеянию, очень хорошо согласуется с экспериментальными результатами, в то время как расчетные значения подвижности, отвечающие акустическим фононам, даже при самом большом, встречающемся в литературе для $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ значении константы деформационного потенциала $E_c = 40$ эВ [9], более чем на порядок превышают экспериментальные результаты. Исходя из этого и принимая во внимание данные по термоэдс, можно заключить, что основную роль в рассеянии носителей для данного состава твердого раствора в исследованном диапазоне концентраций и температур играет рассеяние на сплавном потенциале.

Список литературы

- [1] Гарасим В. И., Драпак Э. Т., Заячук Д. М. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1985. Т. 21. В. 6. С. 910—913.
- [2] Гарасим В. И., Заячук Д. М., Лотоцкий В. Б. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1988. Т. 24. В. 11. С. 1775—1778.
- [3] Garasim V. I., Layachuk D. M., Ivanchuk R. D., Lototskii V. B., Shenderovski V. A. // Phys. St. Sol. (a). 1989. V. 111. N.1. P. K99—K103.
- [4] Аскеров Б. М. Кинетические эффекты в полупроводниках. Л., 1970. 303 с.
- [5] Равич Ю. И., Морговский Л. Я. // ФТП. 1969. Т. 3. В. 10. С. 1528—1538.
- [6] Harrison J. W., Houser J. R. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 1. P. 292—301.
- [7] Зеерер К. Физика полупроводников. М., 1977. 615 с.
- [8] Glicksman M., Enstrom R. E., Mittleman S. A., Appert J. R. // Phys. Rev. B. 1974. V. 49. N 4. P. 1621—1626.
- [9] Горлей П. Н., Шендеровский В. А. // Препринт ИП АН УССР. Киев, 1979. № 10.

Черновицкий государственный университет

Получена 31.07.1989
Принята к печати 14.11.1989