

## ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ИНДИЯ В РЬС

Алексеева Г. Т., Вейс А. Н., Гуриева Е. А.,  
Жукова Т. Б., Прокофьева Л. В.

В  $\text{PbS}\langle\text{In}\rangle$  и  $\text{PbS}\langle\text{In, Cl}\rangle$  исследованы коэффициенты Холла, электропроводности, термоэдс, спектры оптического поглощения и отражения. Появление участка слабого роста холловской концентрации в зависимости от концентрации доноров, заметное уменьшение  $n_H$  с температурой, дополнительное рассеяние высокоэнергетичных дырок, возрастающее с ростом концентрации индия, и, наконец, дополнительное оптическое поглощение в предкраевой области рассматриваются как свидетельство образования в электронном спектре квазилокальных примесных состояний. Обсуждаются механизмы их формирования.

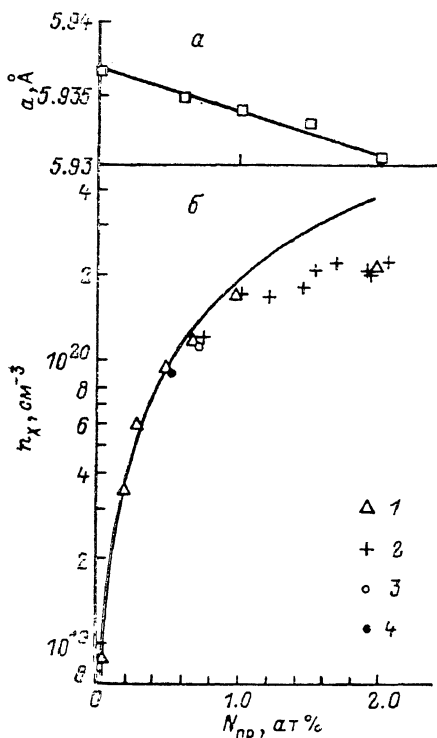
Существует несколько подходов для объяснения экспериментальных результатов, полученных при легировании  $\text{PbTe}$  элементами III группы. Имеются в виду модель квазилокальных примесных состояний с корреляционной энергией  $U \approx 0$  [1], модели  $U < 0$ -центра [2, 3], представления об изменении механизма вхождения примеси в решетку [4-8].

Выбор  $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$  как объекта исследования расширил сведения о характере изменения свойств при легировании, полученные результаты по кинетическим эффектам [9] и спектрам поглощения [10] позволили отойти от первой из указанных моделей. Важно понять, насколько общим является этот результат. С этой точки зрения актуально дополнить скудные сведения, имеющиеся в литературе, о поведении примеси  $\text{In}$  в  $\text{PbS}$  [1].

В настоящей работе объектами исследования служат поликристаллические образцы  $\text{PbS}\langle\text{In}\rangle$ ,  $\text{PbS}\langle\text{In, Cl}\rangle$ ,  $\text{PbS}\langle\text{Cl}\rangle$ , приготовленные металлокерамическим методом с последующим гомогенизирующим отжигом. Содержание индия в образцах варьировалось в пределах 0—2, хлора — 0—1.5 ат%. Исследовались параметр решетки, температурные зависимости кинетических коэффициентов: Холла ( $R_H$ ), электропроводности ( $\sigma$ ) и термоэдс ( $S$ ) в интервале температур 77—750 К, а также коэффициенты оптического поглощения  $\alpha$  ( $\hbar\omega$ ) и отражения  $R$  ( $\lambda$ ) при 120 и 300 К.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1—5. Данные рис. 1, а свидетельствуют о растворимости  $\text{In}$  в  $\text{PbS}$  в указанном пределе концентраций. На рис. 1, б показано донорное действие примесей при 77 К. В области концентраций индия ниже 0.6 ат% практически все примесные атомы электроактивны, экспериментальные значения  $n_H$  близки к расчетным, полученным в предположении, что каждый примесный атом создает один свободный электрон. В области примесных концентраций выше 1 ат% эффективность донорного действия  $\text{In}$  заметно понижена: при двукратном увеличении концентрации примесных атомов холловская концентрация возрастает лишь на  $\approx 30\%$ . Такой же характер носит зависимость  $n_H$  от концентрации доноров и при двойном легировании  $\text{PbS}$  индием и хлором. Большая часть измерений выполнена на образцах, содержащих 0.5 ат%  $\text{In}$ , концентрация хлора при этом варьировалась от 0.25 до 1.0 ат%. Уменьшение доли  $\text{In}$  до 0.2 ат% не изменило общей закономерности. Отклонение от аддитивного действия примесей становится заметным, когда суммарная концентрация примесей достигает 0.6 ат%. Величины  $n_H$  при более высоких уровнях легирования ложатся на общую кривую.

На рис. 2 приведены температурные зависимости  $R_X$  для образцов разного легирования: в образцах 1 и 3 достигнута предельно высокая холловская концентрация носителей, в образцах 2 и 4 она несколько меньше. Видно, что введение примеси In вызывает температурный рост коэффициента Холла (образцы 1—3). Наиболее сильный рост (начиная от низких температур) наблюдается для образца 1. С уменьшением дозы In в образце 2 уменьшается интенсивность роста и сдвигается его начало в область более высоких температур. При двойном легировании, когда доза In еще меньше, рост  $R_X$ , как и в образце 1, начинается сразу при повышении  $T$ , однако суммарный эффект меньше.



Величины эффективных масс проводимости  $m_R$  в образцах  $PbS\langle In \rangle$ , определенные по положению плазменных минимумов в спектрах  $R(\omega)$ , не претерпевают заметных изменений по сравнению с данными для  $PbS\langle Cl \rangle$  (рис. 3).

Рис. 1. Зависимости постоянной решетки для  $PbS\langle In \rangle$  ( $T=300$  К) (а) и холловской концентрации носителей ( $T=77$  К) (б) от концентрации примесей.

1 —  $PbS\langle In \rangle$ , 2—4 —  $PbS\langle In, Cl \rangle$ .  $N_{In}$  ат%: 2 — 0.5, 3 — 0.2, 4 — 0.3. Сплошная линия — расчетные значения в предположении, что каждый примесный атом создает один свободный электрон.

Концентрационная зависимость термоэдс (рис. 4) свидетельствует о том, что эффекты дополнительного рассеяния преимущественно для высокоэнергетичных дырок в образцах  $PbS\langle In \rangle$  и  $PbS\langle In, Cl \rangle$  невелики. Налицо корреляция: при заданной холловской концентрации  $S$  снижается тем сильнее, чем больше

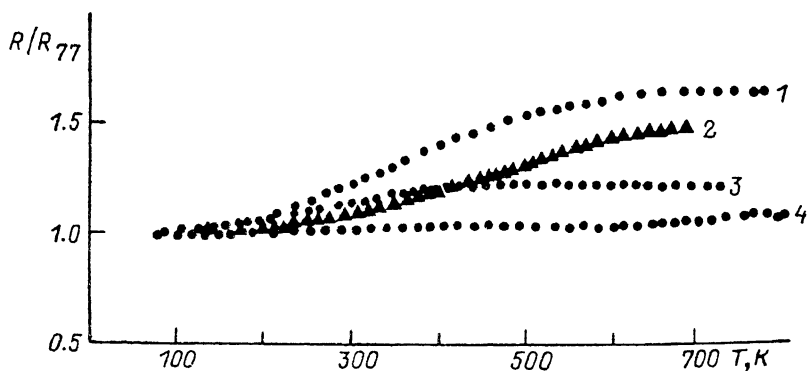


Рис. 2. Температурная зависимость постоянной Холла в  $PbS\langle In \rangle$  (1, 2),  $PbS\langle In, Cl \rangle$  (3),  $PbS\langle Cl \rangle$  (4).

$N_{In}$ , ат%: 1 — 2.0, 2 — 1.0, 3 — 0.5.  $N_{Cl}$ , ат%: 3 — 1.6, 4 — 1.0.

доза введенного индия. Температурная зависимость термоэдс (см. вставку на рис. 4) при низких температурах иллюстрирует различие в абсолютной величине  $S$ , связанное с дополнительным рассеянием, а при  $T \geq 300$  К — различие, обусловленное разным температурным ходом постоянной Холла в соответствии с данными рис. 2.

При введении индия величины подвижности ( $T=77$  К) ниже имеющих в литературе для  $\text{PbS}\langle\text{Cl}\rangle$ , но разница для образцов  $\text{PbS}\langle\text{In}\rangle$  и  $\text{PbS}\langle\text{In, Cl}\rangle$  не превышает разброса данных.

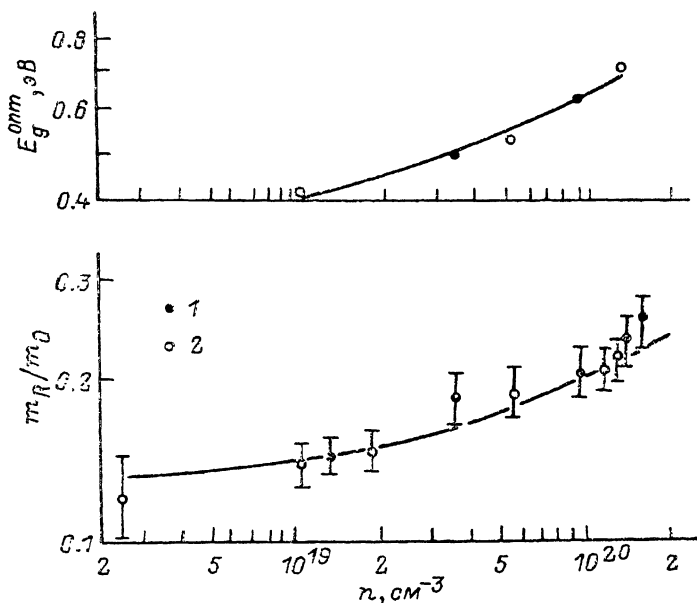


Рис. 3. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны  $E_g^{\text{opt}}$  и эффективной массы проводимости  $m_R$  от холловской концентрации носителей для  $\text{PbS}\langle\text{Cl}\rangle$  (1) и  $\text{PbS}\langle\text{In}\rangle$  (2) ( $T=300$  К).

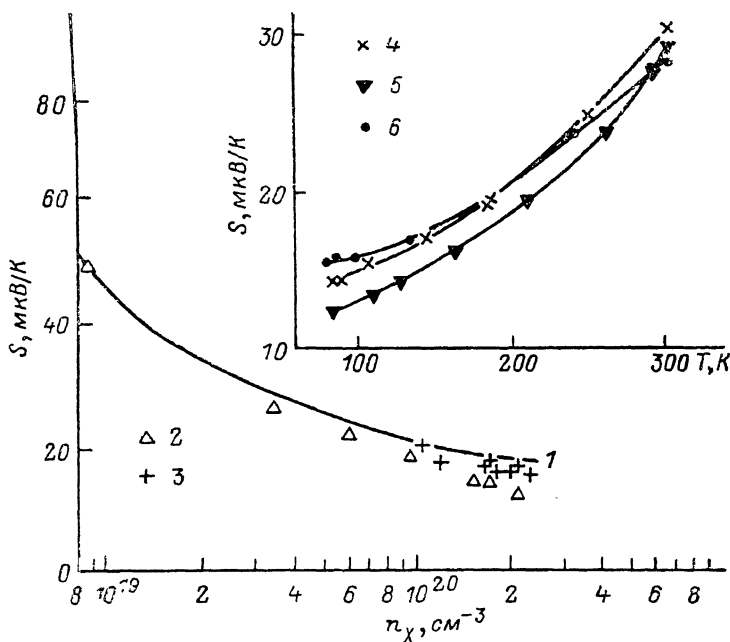


Рис. 4. Концентрационная зависимость термоэда при  $T \approx 80$  К в  $\text{PbS}\langle\text{Cl}\rangle$  (1),  $\text{PbS}\langle\text{In}\rangle$  (2),  $\text{PbS}\langle\text{In, Cl}\rangle$  (3).

На вставке — температурная зависимость термоэда для образцов: 4, 5 —  $\text{PbS}\langle\text{In}\rangle$ , 6 —  $\text{PbS}\langle\text{In, Cl}\rangle$ .  $N_{\text{In}}$ , ат%: 4 — 1.0, 5 — 2.0, 6 — 0.5.  $N_{\text{Cl}}$ , ат%: 6 — 1.0.

В оптических спектрах  $\alpha(\hbar\omega)$   $\text{PbS}\langle\text{In}\rangle$  появляются полосы дополнительного поглощения  $\alpha_0$ , отсутствующие в  $\text{PbS}\langle\text{Cl}\rangle$  (рис. 5). Эти полосы обладают колоколообразной формой спектральных кривых. Красная граница примесного поглощения с ростом концентрации введенного индия (а следовательно,

и  $n_x$ ) смещается в длинноволновую область спектра, а интенсивность полос  $\alpha_0$  увеличивается таким образом, что площадь, ограниченная зависимостями  $\alpha_0(\hbar\omega)$  и осью энергий, оказывается пропорциональной  $n_x N_{In}$ . Это позволяет связать наблюдаемые в спектрах  $\alpha(\hbar\omega)$  особенности  $\alpha_0$  с примесью индия. Отметим, что спектр  $\alpha(\hbar\omega)$  наиболее чистого из исследованных образцов помимо полосы  $\alpha_0$  содержит еще две составляющие —  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , отмеченные на рис. 5 стрелками. Сравнение полученных данных с результатами [10] показывает, что длинноволновые полосы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  связаны с вакансиями халькогена.

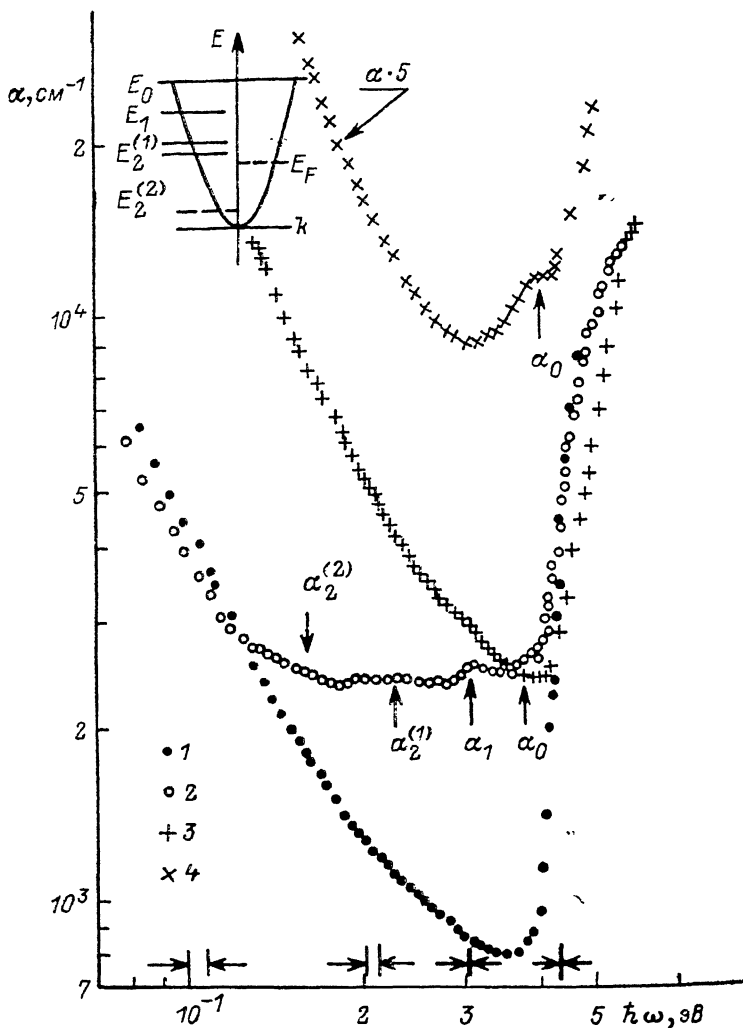


Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициента поглощения в  $PbS\langle In \rangle$ .

$n_x \cdot 10^{-19}$ ,  $cm^{-3}$  ( $N_{In}$ , ат %): 1 — 1.24 (0), 2 — 1.08 (0.05), 3, 4 — 3.47 (0.2).  $T$ , К: 1 — 3 — 300, 4 — 120.

Анализируя приведенные данные, можно сделать следующие заключения. Прежде всего отметим, что введение индия не влияет заметным образом на величины основных зонных параметров сульфида свинца. Об этом свидетельствуют неизменность эффективных масс в образцах с различным составом лигатуры и независимость оптической ширины запрещенной зоны  $E_g^{opt}$   $PbS$  от способа легирования (рис. 3).

Исходя из данных рис. 3, мы определили величину эффективной массы плотности состояний на дне зоны проводимости  $m_{d_0}$ , которая оказалась равной  $(0.27 \pm 0.03) m_0$  при  $T=300$  К. Учитывая выражение (6.41) из [11], получаем  $m_{d_0}$  (77 К) =  $0.21 m_0$ , что близко к данным [12].

Результаты по эффекту Холла и спектрам оптического поглощения указывают на то, что при введении индия в электронный спектр PbS появляются примесные состояния. При концентрации индия 0.5 ат% примесные состояния пусты, электроны заполняют зону проводимости. Концентрация зонных электронов повышается, если дополнительно вводить хлор. Когда концентрация хлора достигает величин 0.5 ат% и выше, идет заполнение преимущественно примесных состояний, рост  $n_x$  существенно замедляется. К сожалению, в экспериментах не удалось получить заполнения примесных состояний более чем наполовину из-за ограниченной растворимости хлора (предельная растворимость порядка 1 ат%).

Энергии Ферми в режиме пиннинга были найдены по формуле (6. 27) из [11] и оказались равными 0.3 (77) и 0.26 эВ (300 К). Существенно выше в энергетической шкале расположены одноэлектронные состояния, оптические переходы в которые обнаружены в эксперименте. Расчет спектров примесного поглощения, выполненный по формуле (1) из [10], показал, что в наиболее чистом образце величина оптической энергии при перезарядке примесных центров  $\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^0$  ( $E_0^{0 \rightarrow +1}$ ) составляет  $(0.40 \pm 0.02)$  эВ, при повышении  $n_x$  отмечается тенденция к возрастанию  $E_0^{0 \rightarrow +1}$  до  $(0.42 \pm 0.02)$  эВ (при  $n_x = 9.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $T = -300 \text{ К}$ ). Ширина примесных полос  $\Gamma_0$  оказалась существенно большей, чем в PbSe [10], равной  $(1.4 \pm 0.3) k_0 T$ . С понижением температуры до 120 К величины  $E_0^{0 \rightarrow +1}$  в образцах с низкими  $n_x$  возрастают до  $(0.43 \pm 0.02)$  эВ,  $\Gamma_0$  уменьшается пропорционально температуре.

Значительная разница между энергией пиннинга и  $E_0^{0 \rightarrow +1}$  не находит объяснения в модели [1]. Можно предполагать, что примесь индия в PbS является  $U < 0$ -центром. В этом случае величина  $U/2 \cong 100$  мэВ, чем и объясняется малость резонансных эффектов.

Возможен и другой подход в отношении наблюдаемых закономерностей — изменение характера растворимости индия. В этом случае пустые и двукратно заполненные состояния примесных дефектов соответствуют разным структурным позициям примесных атомов, поэтому говорить о пиннинге уровня Ферми двухэлектронной примесной полосой не приходится [13].

#### Список литературы

- [1] Аверкин А. А., Кайданов В. И., Мельник Р. Б. // ФТП. 1971. Т. 5. В. 1. С. 91—95.
- [2] Андреев Ю. В., Гейман К. И., Драбкин И. А. и др. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 10. С. 1873—1878.
- [3] Волков Б. А., Тугушев Б. В. // Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 46. В. 5. С. 193—196.
- [4] Rosenberg A. J., Wald F. // J. Phys. Chem. Sol. 1965. V. 26. N 7. P. 1079—1086.
- [5] Рогачева Е. И., Горне Г. В., Панасенко Н. М. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1979. Т. 15. В. 8. С. 1366—1369.
- [6] Александров О. В., Каложная Г. А., Киселева К. В., Строганкова Н. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1978. Т. 14. В. 7. С. 1277—1279.
- [7] Белоконов С. А., Дарчук С. Д., Пляцко С. В., Сизов Ф. Ф., Тетеркин В. В. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1988. Т. 24. В. 10. С. 1618—1622.
- [8] Смородина Т. А., Цуранов А. П. // Письма ЖЭТФ. 1981. Т. 34. В. 2. С. 80—82.
- [9] Гурьева Е. А., Прокофьева Л. В., Равич Ю. И., Майлина Х. Р. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 10. С. 1823—1828.
- [10] Беспалова Н. С., Вейс А. Н., Прокофьева Л. В., Майлина Х. Р. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 11. С. 2091—2094.
- [11] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. // Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М., 1968. С. 313—324.
- [12] Дубровская И. Н., Равич Ю. И., Грязнов О. С. // ФТП. 1969. Т. 3. В. 12. С. 1770—1773.
- [13] Прокофьева Л. В., Гурьева Е. А., Гарцман К. Г., Жумансанов Ш. М., Зарубо С. В., Майлина Х. Р., Уразбаева К. Т. // Препринт ФТИ АН СССР. Л., 1986. № 1049.