

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ИНДИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ПРИ $x > 0.3$

Андроник К. И., Бойко М. П., Никорич А. В.

На серии монокристаллических образцов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Te}$ ($0.3 < x < 1$) проведены фотоэлектрические измерения в области гелиевых температур и гальваномагнитные в диапазоне (4.2 ÷ 300) К. В сплавах с $x = 0.31, 0.35, 0.40$ при $T < 20$ К обнаружено явление долговременной релаксации неравновесных носителей. В сплаве с $x = 0.6$ долговременной релаксации не обнаружено, однако кинетические характеристики свидетельствуют о слабом влиянии индия на процессы рассеяния. В $\text{Sn}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Te}$ рассеяние на атомах индия становится доминирующим при низких температурах. Построена зависимость уровня стабилизации химического потенциала от состава сплава.

Введение. Одной из наиболее актуальных проблем в физике узкозонных полупроводников $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ является проблема глубоких локальных и резонансных примесных состояний [1]. Наиболее ярко большое разнообразие свойств, связанных с легированием полупроводников $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$, проявляется в ряду сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (In). При легировании сплавов индием со стороны теллурида свинца возникает система метастабильных уровней, отделенных в конфигурационном пространстве энергетическими барьерами от зонных состояний, что обуславливает целый ряд необычных физических эффектов. Следствием сложной электронной структуры примесной подсистемы являются долговременная релаксация неравновесной концентрации носителей при температурах $T < 20$ К и эффект стабилизации химического потенциала. Низкотемпературные исследования сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (In) показали, что подобные свойства характерны для интервала ($0 < x < 0.3$) [2]. С другой стороны, подробные низкотемпературные исследования SnTe (In) обнаруживают радикально различающиеся свойства примеси индия [3]. В частности, в SnTe (In) имеется сверхпроводящий переход с высокой критической температурой, сечение рассеяния носителей на атомах индия достигает 10^{-14} см². Совокупность экспериментальных данных хорошо описывается в рамках концепции широкой резонансной примесной полосы. Сильное резонансное рассеяние свидетельствует о безбарьерном характере электронного обмена между сильно гибридизированными примесными и зонными состояниями. Промежуточные составы с $x > 0.3$ изучались только при температурах выше азотной [4] и на металлокерамических образцах. Цель данной работы — изучение поведения примеси индия в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ в интервале составов ($0.3 < x < 1$), в частности обнаружение области перехода от режима долговременной релаксации неравновесных носителей к режиму резонансного рассеяния.

Экспериментальные результаты

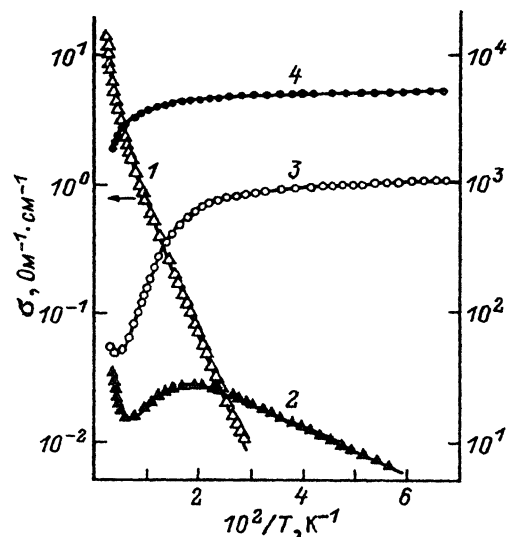
В температурном интервале (4.2 ÷ 300) К проведены гальваномагнитные измерения на монокристаллических образцах $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Te}$ с $0.31 < x < 1$. Данные об образцах содержатся в таблице. Монокристаллы выращивались методом зонной сублимации, обеспечивающим хорошую однородность распределения

№ образца	x	$\rho_{4.2}$, Ом·см	$R_{4.2}$, см ⁻³	$\frac{\mu_{4.2}}{\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}}$	E_A , мэВ
1	0.31	10 ⁶	—	—	30
2	0.35	1.42	1.2·10 ¹⁴	36 700	6
3	0.40	9.4·10 ⁻⁴	6.2·10 ¹⁷	10 700	—
4	0.60	2·10 ⁻⁴	3.7·10 ¹⁹	840	—
5	1	6.35·10 ⁻⁴	3.2·10 ²⁰	30	—

примеси. Контроль содержания свинца и олова проводился на микронзондовом рентгеновском анализаторе «Tesla-300» по M-линии свинца и L-линиям олова и теллура. Для повышения точности количественного анализа в качестве эталонов был использован набор специально синтезированных поликристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ известного состава. Резка, полировка, травление, нанесение контактов производились стандартными способами. Типичные размеры образцов (0.5 × 0.5 × 5) мм. Измерения проводились в герметичной вакуумированной камере, стенки которой охлаждались до температуры $T = 4.2$ К и полностью экранировали образец от паразитных излучений. В этой же камере над образцом на расстоянии $l = 60$ мм был смонтирован излучатель (угольный резистор), который можно было нагревать до нужной температуры электрическим током. Температуры образца и излучателя контролировались термопарами Cu—Cu(Fe).

Температурные зависимости удельной электропроводности приведены на рис. 1. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. У образцов 1, 2 имеются низкотемпературные активационные участки $\tau \sim \exp(-E_A/2k_B T)$. Энергия активации указана в таблице. Активационные участки имеются и на температурных зависимостях коэффициента Холла для образцов 1—3. У образца 1 R_x меняет знак с положительного на отрицательный при повышении температуры.

Все образцы исследовались в режиме облучения излучателем с температурой $T_n = (5 \div 100)$ К. Температура образца при максимальной температуре излучателя не превышала 4.8 К. Темновое сопротивление образца 1 при $T = 4.2$ К было очень велико (500 МОм), что позволило провести лишь оценочные измерения. После облучения в течение нескольких минут с $T_n = 20$ К сопротивление образца хотя и уменьшалось приблизительно на порядок величины, но оставалось



слишком большим для проведения прецизионных измерений. Наиболее подробно был исследован образец 2, обладавший высокой фоточувствительностью. На рис. 2 приведены временные зависимости напряжения на потенциальных контактах образца 2 при различных значениях температуры излучателя. Включение ультраквантового магнитного поля (> 1 кЭ) приводило к аналогичным временным зависимостям сопротивления, ранее описанным в [2].

Рис. 1. Зависимость проводимости $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ от температуры.

Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

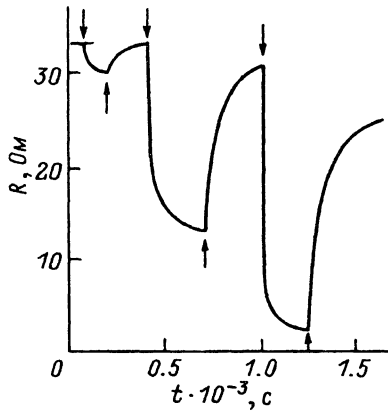


Рис. 2. Временная зависимость сопротивления образца 2.

Верхние стрелки соответствуют включению источника излучения с температурой $T_{\text{и}} = 9, 11.5, 13.2$ К; нижние — выключению.

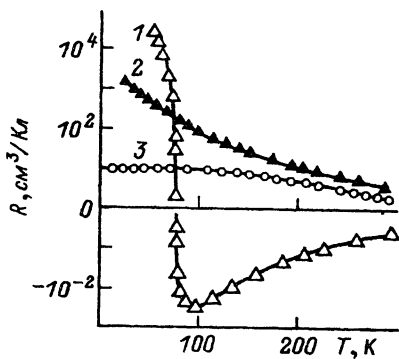


Рис. 3. Зависимость коэффициента Холла $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (In) от температуры.

Сопротивление образца 3 при освещении практически не изменяется. При температуре излучателя $T_{\text{и}} = 60$ К стационарная холловская концентрация устанавливается через $t \sim 3$ с и превышает темновую на 3%. Отметим, что увеличение концентрации не связано с тепловым эффектом, так как в области гелиевых температур коэффициент Холла постоянен (рис. 3).

Пороговая температура излучателя для проявления фоточувствительности зависит от состава. Наименьшая пороговая температура у образца 2, у которого $T^* < 4.2$ К. Об этом свидетельствует порядок установления значения темнового сопротивления. После охлаждения до $T = 4.2$ К сопротивление уменьшается в течение 1 ч до стационарного значения (в ~ 3 раза меньше первоначального). В частности, на рис. 2 в качестве стартового отмечено сопротивление, установившееся через 1 ч после охлаждения образца. У образцов других составов этот эффект не обнаружен.

В пределах экспериментальной точности изменения сопротивления и холловской концентрации у образцов 4 и 5 не обнаружены.

Многочисленные циклы охлаждение—нагрев не изменяли свойств образцов. Для проверки влияния возможных макроскопических неоднородностей образец 1 был разрезан на две части. Электрофизические свойства частей и исходного образца 1 полностью совпали.

Обсуждение результатов

Изменение электрических свойств легированных индием сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при изменении x в первую очередь связано с перестройкой энергетического спектра. Следует отметить, что исследованные в данной работе образцы обнаруживают несколько отличные от схемы [5] свойства. В частности, образец 1 с $x = 0.31$ обладает ярко выраженными диэлектрическими свойствами. Стабилизированный уровень Ферми в нем располагается вблизи середины запрещенной зоны. Лишь в образце 2 с $x = 0.35$ уровень Ферми находится у потолка валентной зоны. Данные по значениям уровня стабилизации энергии Ферми E_f при низких температурах из нашей работы и работы [5] приведены на рис. 4, где изображена перестройка энергетического спектра в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Кроме того, отмечены экспериментальные значения E_f из [6], где сообщалось о сохранении n -типа проводимости в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (In) вплоть

$x = 0.30$, и из работ [4, 7]. Энергия на рис. 4 отсчитана от середины щели ионности, а перестройка экстремумов в точке приведена в соответствии с работой [8]. Наибольшие трудности вызывает определение уровня Ферми в $\text{SnTe}(\text{In})$. Вследствие высокой концентрации носителей двухзонная модель не применима, а значения параметров многозонной схемы в имеющихся немногочисленных экспериментальных работах сильно неоднозначны [9, 10]. Наиболее достоверными представляются результаты работы [11], в которой значение E_i определялось из исследований сверхрешеток $\text{PbTe}-\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Основная масса экспериментальных значений укладывается на линейную зависимость $E_i(x)$, хотя следует предположить, что энергетическое положение, корреляционные характеристики примесных центров в определенной степени зависят от способа получения сплава, от способа введения и количества примеси, процедуры отжига и пр., так что линейная зависимость $E_i(x)$, приведенная на рис. 4, не является строгим результатом, а лишь отражает тенденцию в изменении положения уровня стабилизации химического потенциала при вариации состава. Тем не менее это позволяет сделать определенные качественные оценки изменений динамических свойств решетки сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ при изменении состава. Дело в том, что существующие теоретические исследования метастабильных электронных состояний в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ основываются на модели локальной структурной неустойчивости решетки вблизи дефекта при изменении электронной плотности на нем [7, 12] и, естественно, содержат параметры как дефекта, так и кристаллической матрицы. Воспользуемся выражением для энергии системы, состоящей из локального центра и двух электронов:

$$E_n(\Delta) = \frac{\Delta^2}{2\Delta_0} + n(E_0 - \Delta) + (2 - n)E_F + U_n, \quad (1)$$

где Δ — конфигурационная координата, $\Delta^2/2\Delta_0$ — упругая энергия, E_0 — энергия пустого дублетного уровня, n — число электронов на центре, U_n — энергия кулоновского взаимодействия электронов на центре ($U_{0,1} = 0$, $U_2 \sim 10$ мэВ).

В данной модели мерой жесткости решетки является величина, обратная Δ_0 , так что задачей оценки является определение зависимости $\Delta_0(x)$. В условиях стабилизации уровня Ферми средняя энергия одного электрона на двукратно заполненном центре есть экспериментально определяемая величина E_i . Тогда определяющими для оценки $\Delta_0(x)$ будут предположения относительно значений $E_0(x)$. В работах [13, 14] предприняты попытки прямого экспериментального определения E_0 . В силу того что получены разные результаты для образцов различной технологической природы, затруднительно пользоваться ими в нашем случае. Для проведения оценок в качестве уровня E_0 нами использовался хорошо изученный уровень вакансий халькогена. Основанием для такой замены являются общий генезис глубоких уровней индия и вакансий, их близкое энергетическое положение и, вероятно, схожий характер зависимости от состава сплава. Кроме этого, имеются достаточно веские основания считать, что за стабилизацию уровня Ферми в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ могут быть ответственны комплексы типа вакансии—примесь [15]. В данном случае этот вопрос не принципиален. На рис. 5 приведена качественная зависимость $\Delta_0(x)$, полученная с использованием (1) и $E_0(x)$ из [8]. В соответствии с рассмотренной моделью увеличение $\Delta_0(x)$ с ростом x свидетельствует о смягчении решетки. Этот же факт хорошо показывает экспериментальная зависимость температуры фазового перехода $T_c(x)$ из [9]. Однако следует отметить, что параметр Δ_0 комплексный, зависящий, кроме жесткости решетки, еще от деформационного потенциала. Сведениями о зависимости деформационного потенциала от состава твердого раствора мы не располагаем. Вероятно, изменения деформационного потенциала малы, о чем свидетельствует подобие зависимостей $T_c(x)$ и $\Delta_0(x)$.

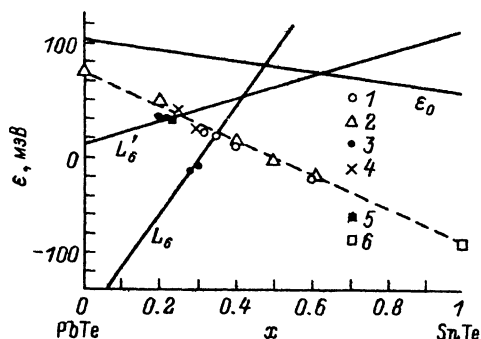


Рис. 4. Зависимость уровня стабилизации химического потенциала в $Pb_{1-x}Sn_xTe (In)$ от состава.

1 — наши данные, 2 — [4], 3 — [5], 4 — [6], 5 — [7], 6 — [11].
 / — наши данные, 2 — [4], 3 — [5], 4 — [6], 5 — [7], 6 — [11].
 Сплошными линиями обозначены положения экстремумов L_6^+ и L_6^- -зон и уровня E_0 .

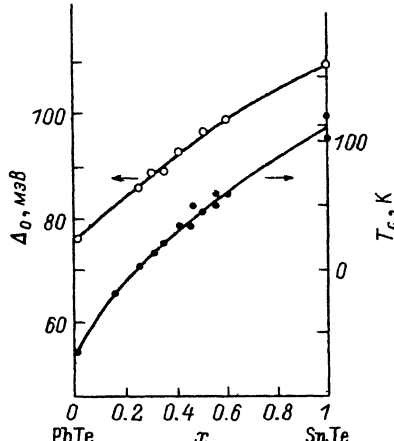


Рис. 5. Изменение параметра Δ_0 и температуры структурного фазового перехода T_c с составом сплава $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Наиболее существенным фактором для понимания трансформации свойств примесных атомов индия является наличие или отсутствие долговременной фотопроводимости в исследованных составах. Парадоксальна, на первый взгляд, меньшая фоточувствительность высокоомного образца 1 по сравнению с образцом 2. Одно из объяснений немонотонной фоточувствительности в ряду сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe (In)$ было дано в работе [16], где главной причиной считалось изменение высот потенциальных барьеров между локализованными и зонными состояниями. Для полного описания явления необходимы более полные знания о свойствах сплавов, находящихся в диэлектрическом состоянии, что связано с проведением дополнительных исследований. В рамках задач, поставленных в данной работе, самым важным результатом является то, что смещение уровня E_i в глубь валентной зоны не приводит к немедленному исчезновению долговременной релаксации неравновесных носителей. Об этом свидетельствует обнаружение долговременной фотопроводимости в образце 3, несмотря на маскирующий эффект большой концентрации равновесных носителей. В образце 4, как отмечалось, фотопроводимости не обнаружено, что может быть связано с целым комплексом причин. Однако определенно можно сказать, что в образце 4 индий не является сильно рассеивающей примесью. Оценка сечения рассеяния дает обычное для примесей в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ значение $S = 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. В $SnTe (In)$ (образец 5) аналогичная оценка дает $S = 8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, что согласуется с данными работы [4] для примеси индия и близко к сечению рассеяния типичной резонансной примеси таллия в $PbTe$ [1]. Большие значения S в последнем случае связываются с интенсивным перемешиванием локальных уровней с состояниями Σ -зоны. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что трансформация свойств примеси индия в ряду твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при $x > 0.31$ носит двухступенчатый характер, а именно имеется плавное уменьшение времен перезарядки примесных центров, вероятно, за счет увеличения плотности состояний L -зон, с которыми происходят перемешивание и радикальная перестройка свойств при наличии перемешивания с тяжелой валентной Σ -зоной.

- [1] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51—86.
- [2] Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Рябова Л. И., Соковишин В. В. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. В. 4. С. 1349—1360.
- [3] Бушмарина Г. С., Дабкин И. А., Компаниец В. В., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В., Шахов М. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 4. С. 1094—1099.
- [4] Ерасова Н. А., Ефимов Б. А., Захарюгина Г. Ф., Кайданов В. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1978. Т. 14. В. 5. С. 870—874.
- [5] Акимов Б. А., Рябова Л. И., Яценко О. Б., Чудинов С. М. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 4. С. 752—759.
- [6] Nagtman K. N., Mollman K. P. // Phys. St. Sol.(a). 1985. V. 91. N 2. P. K147—K150.
- [7] Засавицкий И. И., Мационашвили Б. Н., Панкратов О. А., Трофимов В. Т. // Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 42. В. 1. С. 3—6.
- [8] Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. В. 4. С. 1395—1408.
- [9] Nimtz G., Schlicht B. // Spring. Tracts Mod. Phys. 1983. V. 98. P. 1—117.
- [10] Melvin J. S., Hendry D. C. // J. Phys. C.: Sol. St. Phys. 1979. V. 12. P. 3003—3012.
- [11] Murase K., Shinomura S., Takaoka S., Ishida A., Fujiyasu H. // Superlatt. a. Microstruct. 1985. V. 1. N 2. P. 177—182.
- [12] Волков Б. А., Панкратов О. А. // ДАН СССР. 1980. Т. 255. В. 1. С. 93—97.
- [13] Засавицкий И. И., Мационашвили Б. Н., Трофимов В. Т. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 11. С. 2019—2026.
- [14] Кайданов В. И., Рыков С. А., Рыкова М. А., Сюрис О. В. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 1. С. 144—151.
- [15] Каширская Л. М., Рябова Л. И., Тананаева О. И., Широкова И. А. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 8. С. 1349—1353.
- [16] Панкратов О. А., Фойгель М. Г. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 7. С. 1203—1208.

Институт прикладной физики
АН Молдовы
Кишинев

Получена 18.04.1991
Принята к печати 23.10.1991