

ЗОНА ЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В СПЛАВЕ $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0.125$), ОБЛУЧЕННОМ ЭЛЕКТРОНАМИ

I. ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Брандт Н. Б., Доропей В. Н., Дубков В. П., Скипетров Е. П.

Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла ($4.2 \leq T \leq 300$ К) в слабых магнитных полях ($B \leq 0.04$ Т), а также эффект Шубникова—де Гааза ($T=4.2$ К, $B \leq 7$ Т) у монокристаллических образцов сплава $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0.125$) n -типа, облученных быстрыми электронами ($T_{обл.} \approx 300$ К, $E=6$ МэВ, $\Phi \leq 4.1 \times 10^{17}$ см $^{-2}$), при давлениях $P \leq 18$ кбар. В облученных образцах обнаружены эффект стабилизации концентрации электронов при $\Phi > 10^{17}$ см $^{-2}$ и переход металл—диэлектрик под действием давления. Показано, что все полученные в работе результаты могут быть объяснены в рамках модели, предполагающей возникновение при облучении зоны локальных состояний, связанных, возможно, с вакансиями селена, положение которой относительно терма L_6^- не изменяется при гидростатическом сжатии.

Введение. Нелегированные монокристаллы халькогенидов свинца и сплавов на их основе ($Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$) характеризуются значительными отклонениями от стехиометрического состава и обладают поэтому высокими концентрациями свободных электронов или дырок (n , $p \geq 10^{17}$ см $^{-3}$). Электронное облучение позволяет изменять равновесное соотношение концентраций простейших точечных дефектов в подрешетках металла и халькогена и управлять, таким образом, концентрацией свободных носителей заряда и электрофизическими свойствами сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe(Se)$ [$1-5$]. Кроме того, согласно данным теоретических работ [$6-8$], облучение быстрыми электронами может приводить к возникновению локальных уровней, связанных с дефектами кристаллической решетки, в энергетическом спектре сплавов. Однако в настоящее время надежные экспериментальные данные по энергетическому положению уровней радиационных дефектов в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ крайне немногочисленны, а в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ практически отсутствуют.

В работах [$9, 10$] сообщалось об обнаружении локального уровня, или зоны локальных состояний, связанных, возможно, с вакансиями селена, в зоне проводимости облученного электронами сплава $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0.125$). Целью настоящей работы является подробное изучение гальваномагнитных эффектов у $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0.125$) n -типа, облученного электронами, в области давлений до 18 кбар. Электронное облучение применялось для генерации точечных дефектов и позволяло управлять плотностью локальных состояний в образцах. Использование гидростатического сжатия облученных кристаллов давало возможность плавно изменять расположение краев энергетических зон в L относительно зоны локальных состояний, индуцируя перетекание электронов из зоны проводимости в локальную зону и переход типа металл—диэлектрик.

1. *Методика измерений. Образцы.* Образцы n - $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0.125$) с характерными размерами $3.0 \times 0.7 \times 0.7$ мм вырезались из слитка с помощью электроэрозийного станка и подвергались травлению в растворе брома в бромистой кислоте. Токковые контакты припаивались к образцам индием, потенциальные и холловские контакты приваривались электроискровым методом. Подготовленные к измерениям образцы облучались на линейном ускорителе при $T \approx 300$ К

потоками быстрых электронов $\Phi \leq 4.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с энергией $E=6 \text{ МэВ}$. Параметры исследованных в работе образцов при $T=4.2 \text{ К}$ приведены в таблице.

У каждого образца до и после облучения электронами измерялись температурные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента Холла R_H ($B \leq 0.04 \text{ Т}$) в диапазоне температур $4.2 \leq T \leq 300 \text{ К}$, а также осцилляции поперечного магнитосопротивления (эффект Шубникова—де-Гааза) при $T=$

Параметры исследованных образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x=0.125$) при $T=4.2 \text{ К}$ до и после облучения электронами

Образец	$\Phi \cdot 10^{-17}, \text{ см}^{-2}$	$n \cdot 10^{-17}, \text{ см}^{-3}$	$\rho \cdot 10^4, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$-R_H, \text{ см}^2/\text{Кл}$	$\mu_H \cdot 10^{-5}, \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
W-0	0	3.80	0.65	16.3	2.5
	3.3	3.20	0.94	19.5	2.1
	4.1	3.15	1.20	19.8	1.7
W-11	0	2.00	0.74	31.2	4.2
	3.5	1.87	1.57	33.4	2.1
W-1	0	1.83	0.86	34.3	4.0
	3.5	1.71	3.03	36.5	1.2
W-2	0	1.35	0.96	46.3	4.8
	1.6	1.32	1.22	47.2	3.9
	4.0	1.30	2.17	48.1	2.2

$=4.2 \text{ К}$ в магнитных полях $B \leq 7 \text{ Т}$ ($B \parallel \langle 100 \rangle$). Аналогичные измерения проведены затем у облученных электронами образцов W-0, W-11, W-2 в условиях гидростатического сжатия, причем образцы W-0, W-2 исследовались дважды при двух последовательных потоках облучения. Давления $P \leq 18 \text{ кбар}$ были получены с помощью камеры из термообработанной бериллиевой бронзы, рабочий канал которой заполнялся смесью керосин—масло—пентан, и измерялись при гелиевых температурах по смещению температуры сверхпроводящего перехода оловянного датчика.

2. Влияние электронного облучения на электрофизические свойства сплава. Измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла ($4.2 \leq T \leq 300 \text{ К}$), а также эффекта Шубникова—де-Гааза при $T=4.2 \text{ К}$ показывают, что характер изменения электрофизических свойств исследованных образцов

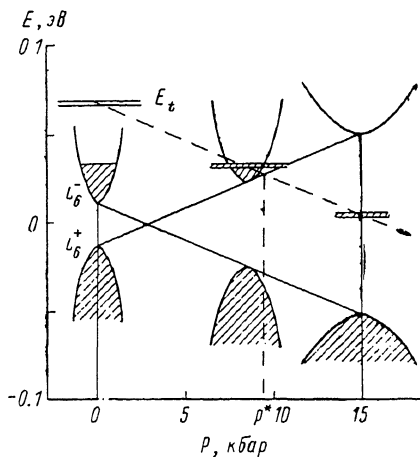


Рис. 1. Схема перестройки энергетического спектра сплава $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x=0.125$), облученного электронами, под давлением.

при облучении электронами определяется исходной концентрацией носителей заряда (см. таблицу). В образце W-2 с минимальной исходной концентрацией электронов величина концентрации практически не изменяется при облучении, а в образце W-0 с наибольшей исходной концентрацией электронов медленно уменьшается с ростом потока облучения. Таким образом, можно считать, что электронное облучение приводит к стабилизации концентрации носителей заряда в исследованных образцах.

Этот результат выглядит необычным, так как, по данным известных в настоящее время работ по низко- и высокотемпературному электронному облучению сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{Se})$ [1-5], облучение кристаллов с $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ потоками электронов $\Phi \geq 10^{17} \text{ см}^{-2}$ должно приводить к заметному увеличению концентрации электронов. Основываясь на результатах теоретических работ Парради и Пратта [6, 7], а также Волкова и Панкратова [8], мы предполагаем, что при электронном облучении в энергетическом спектре сплава $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x=0.125$) возникает зона локальных состояний, связанных, вероятно, с вакан-

сиями селена, расположенная несколько выше уровня Ферми в исследованных кристаллах (рис. 1). Генерация вакансий селена при облучении приводит к увеличению плотности локальных состояний и, возможно, ширины локальной зоны, вызывая захват электронов из зоны проводимости на локальные состояния в пределах хвоста плотности состояний локальной зоны. Понятно, что максимальные изменения концентрации электронов должны наблюдаться при этом в кристаллах с наибольшей исходной концентрацией носителей заряда.

3. *Переход металл—диэлектрик под действием давления.* Под действием давления удельное сопротивление ρ и коэффициент Холла R_H при $T=4.2$ К

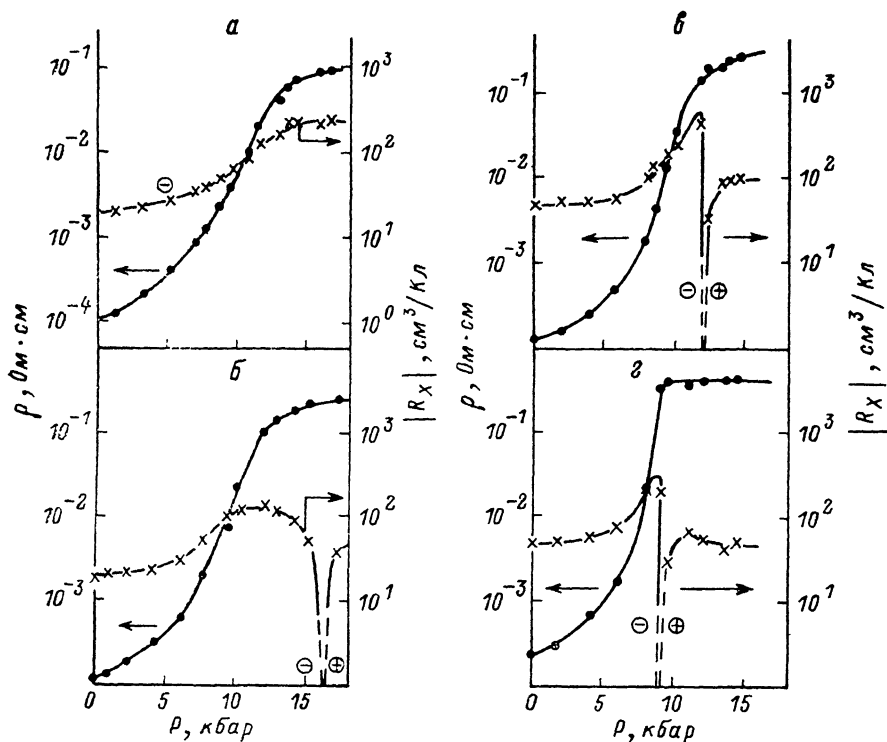


Рис. 2. Барические зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента Холла R_H при $T=4.2$ К образцов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0.125$), облученных электронами. $\Phi \cdot 10^{-17}$, $см^{-2}$: а — 3.3, б — 4.1 (для образца W-0); в — 1.6, г — 4.0 (для образца W-2).

образцов W-0, W-11, W-2, облученных электронами, увеличиваются (рис. 2), что свидетельствует об уменьшении концентрации электронов в образцах. У всех исследованных образцов удельное сопротивление увеличивается примерно на 3 порядка и стремится к насыщению при $P > 12$ кбар. Более сложный вид имеют барические зависимости коэффициента Холла облученных образцов в области максимальных давлений. Все исследованные образцы по характеру зависимости $R_H(P)$ можно разбить на две группы: к первой группе относятся образцы W-0 ($\Phi=3.3 \cdot 10^{17} см^{-2}$), W-11 ($\Phi=3.5 \cdot 10^{17} см^{-2}$), ко второй — W-0 ($\Phi=4.1 \cdot 10^{17} см^{-2}$), W-2 ($\Phi=1.6 \cdot 10^{17}$, $4.0 \cdot 10^{17} см^{-2}$). Коэффициент Холла образцов первой группы остается отрицательным при $T=4.2$ К во всем исследованном диапазоне давлений и стремится к насыщению в области максимальных давлений. Осцилляции Шубникова—де-Гааза наблюдаются при всех давлениях, причем период осцилляций $\Delta_{100} (1/B)$ монотонно увеличивается с ростом давления. У образцов второй группы наблюдаются уменьшение величины R_H и инверсия знака коэффициента Холла при $T=4.2$ К с ростом давления. Дальнейшее увеличение давления приводит к стабилизации величины R_H на уровне $40 \div 100 см^3/Кл$. Период шубниковских осцилляций увеличивается под давлением, а при максимальных давлениях осцилляции магнитосопротивления не наблюдаются.

Необходимо отметить, что указанные изменения электрофизических параметров являются, очевидно, следствием облучения образцов быстрыми электронами, так как в необлученных кристаллах $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x=0.125$) в интервале давлений $P \leq 15$ кбар при $T=4.2$ К удельное сопротивление увеличивается лишь на порядок, а величина коэффициента Холла и период шубниковских осцилляций Δ_{100} ($1/B$) практически не изменяются.

Полученные результаты связаны, видимо, с уменьшением концентрации электронов в облученных образцах под давлением и объясняются, на наш взгляд, перераспределением электронов между зоной проводимости и зоной локальных состояний при перестройке энергетического спектра исследованного сплава под давлением (рис. 1). Предварительный анализ показал, что наилучшее согласие с экспериментальными данными удастся получить, предполагая, что расстояние между термом L_0^- и серединой локальной зоны E_i почти не изменяется под давлением. Тогда при увеличении давления происходит сначала уменьшение ширины запрещенной зоны в L , приводящее к уменьшению плотности состояний в зоне проводимости. Поэтому, несмотря на неизменность расстояния между дном зоны проводимости и локальной зоной, концентрация электронов медленно уменьшается в результате повышения энергии Ферми и захвата электронов на локальные состояния в пределах хвоста плотности состояний локальной зоны. После инверсии зон в L уменьшается расстояние между дном зоны проводимости L_0^+ и локальной зоной, что приводит к перетеканию электронов из зоны проводимости в зону локальных состояний и быстрому уменьшению концентрации свободных электронов.

Характер барических зависимостей электрофизических параметров облученных образцов в области максимальных давлений определяется соотношением исходной концентрации электронов в образце n_0 и суммарной емкостью локальной зоны N_i , зависящей от потока облучения. При $n_0 > N_i$ (образцы первой группы) зона локальных состояний, расположенная в запрещенной зоне сплава, оказывается полностью заполненной электронами. Кроме того, часть электронов $n' = n_0 - N_i$ остается в зоне проводимости. Поэтому дальнейшее увеличение давления не приводит к существенным изменениям электрофизических параметров, которые достигают некоторых предельных значений.

При $n_0 < N_i$ (образцы второй группы) в области максимальных давлений локальная зона оказывается лишь частично заполненной электронами. Это означает, что при увеличении давления электроны полностью перетекают из зоны проводимости в зону локальных состояний и при некотором давлении P^* концентрация электронов обращается в нуль, что соответствует переходу типа металл—диэлектрик под действием давления.

Переход металл—диэлектрик сопровождается уменьшением величины R_x и инверсией знака коэффициента Холла при $T=4.2$ К. Отметим, что с ростом потока облучения точка инверсии знака коэффициента Холла сдвигается в сторону меньших давлений, что соответствует уменьшению давления перехода металл—диэлектрик P^* . Это обстоятельство, с нашей точки зрения, прямо указывает на значительное (~ 10 мэВ) уширение зоны локальных состояний в облученных образцах. Положительный знак R_x в диэлектрической фазе свидетельствует о смене типа основных носителей заряда и объясняется, видимо, тем, что основным механизмом проводимости при низких температурах становится проводимость по зоне локальных состояний, имеющая дырочный характер. В диэлектрическом состоянии электрофизические параметры образцов второй группы стремятся к предельным значениям, что позволяет оценить подвижность при проводимости по локальной зоне. Величина холловской подвижности при $T=4.2$ К у большинства образцов составляет $\mu_H \approx 10^2$ см²/В·с и, по-видимому, не зависит от степени заполнения локальной зоны.

4. *Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла.* У всех исследованных образцов температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла в области давлений $P \leq 6$ кбар имеют «металлический» характер, типичный для нелегированных сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ (рис. 3, 4). Однако при давлениях $P \geq 8$ кбар удельное сопротивление при гелиевых температурах оказывается выше, чем при комнатной температуре, на зависимостях ρ ($1/T$) появляется активационный участок, наклон которого

монотонно увеличивается под действием давления. Активационный участок на зависимостях ρ ($1/T$) ($T \geq 100$ К) связан, очевидно, с собственной генерацией носителей заряда, которая проявляется в результате понижения концентрации электронов в зоне проводимости под давлением, а увеличение угла его наклона соответствует возрастанию ширины запрещенной зоны исследованного сплава после инверсии зон в L под давлением.

Дальнейшее повышение давления не приводит к качественным изменениям электрофизических параметров образцов первой группы: коэффициент Холла остается отрицательным в исследованных диапазонах давлений ($P \leq 18$ кбар) и температур ($4.2 \leq T \leq 300$ К), в области максимальных давлений ($P \geq 15$ кбар) электрофизические параметры образцов при гелиевых температурах достигают предельных значений. Такое поведение величин ρ и R_H под давлением связано с тем, что в образцах первой группы исходная концентрация электронов n_0 превышает емкость локальной зоны N_i . Поэтому при увеличении давления концентрация электронов в зоне проводимости стремится к предельному значению, определяемому тип проводимости и предельные значения электрофизических параметров исследованных образцов и составляющему в образцах W-0 ($\Phi = 3.3 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$) и W-11 ($\Phi = 3.5 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$) $n' = n_0 - N_i \approx 1.1 \cdot 10^{16}$, 0.3×10^{16} см $^{-3}$ соответственно.

В области давлений $P \geq P^*$ качественно изменяется вид температурных зависи-

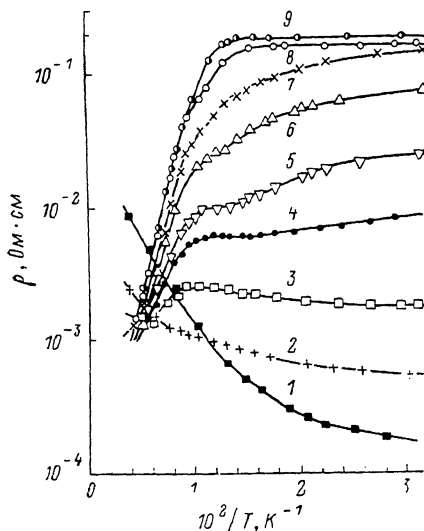


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления образца W-2 ($\Phi = 1.6 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$) при разных давлениях.

P , кбар: 1 — 0, 2 — 5.85, 3 — 8.15, 4 — 9.4, 5 — 10.2, 6 — 11.9, 7 — 12.3, 8 — 13.4, 9 — 13.85.

мостей удельного сопротивления и коэффициента Холла образцов второй группы. Начиная с давления $P = 8 \div 9$ кбар на зависимостях ρ ($1/T$) появляется второй активационный участок ($T < 100$ К), соответствующий глубокому локальному уровню в запрещенной зоне сплава (рис. 3). Энергия активации локального уровня $\Delta E_i = E_c - E_i$, определенная по зависимостям ρ ($1/T$), монотонно увеличивается под давлением со скоростью, близкой к скорости изменения ширины запрещенной зоны сплава под давлением. Появление второго активационного участка на зависимостях ρ ($1/T$) объясняется пересечением дна зоны проводимости с серединой локальной зоны при давлении $P \approx 9$ кбар. При дальнейшем повышении давления максимум плотности состояний локальной зоны оказывается в запрещенной зоне, и при понижении температуры происходит вымораживание электронов из зоны проводимости на локальные состояния. Совпадение скоростей увеличения энергии активации ΔE_i и ширины запрещенной зоны сплава под давлением свидетельствует о неизменности положения локальной зоны относительно потолка валентной зоны L_6^- .

В диэлектрической фазе ($P > P^*$) коэффициент Холла образцов второй группы при $T = 4.2$ К имеет положительный знак, указывающий на дырочный характер проводимости по локальной зоне. Однако с ростом температуры наблюдается инверсия знака R_H , причем по мере увеличения давления точка инверсии сдвигается в сторону высоких температур (рис. 4). Инверсия знака R_H объясняется, на наш взгляд, термической активацией электронов из зоны локальных состояний в зону проводимости и переходом от дырочной проводимости по локальной зоне к электронной проводимости по разрешенной зоне. Кроме того, возможно изменение взаимного расположения зоны проводимости и локальной зоны при увеличении температуры. Известно, что в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с инверсным спектром ширина запрещенной зоны уменьшается с ростом температуры. Поэтому при увеличении температуры могут происходить уменьшение расстоя-

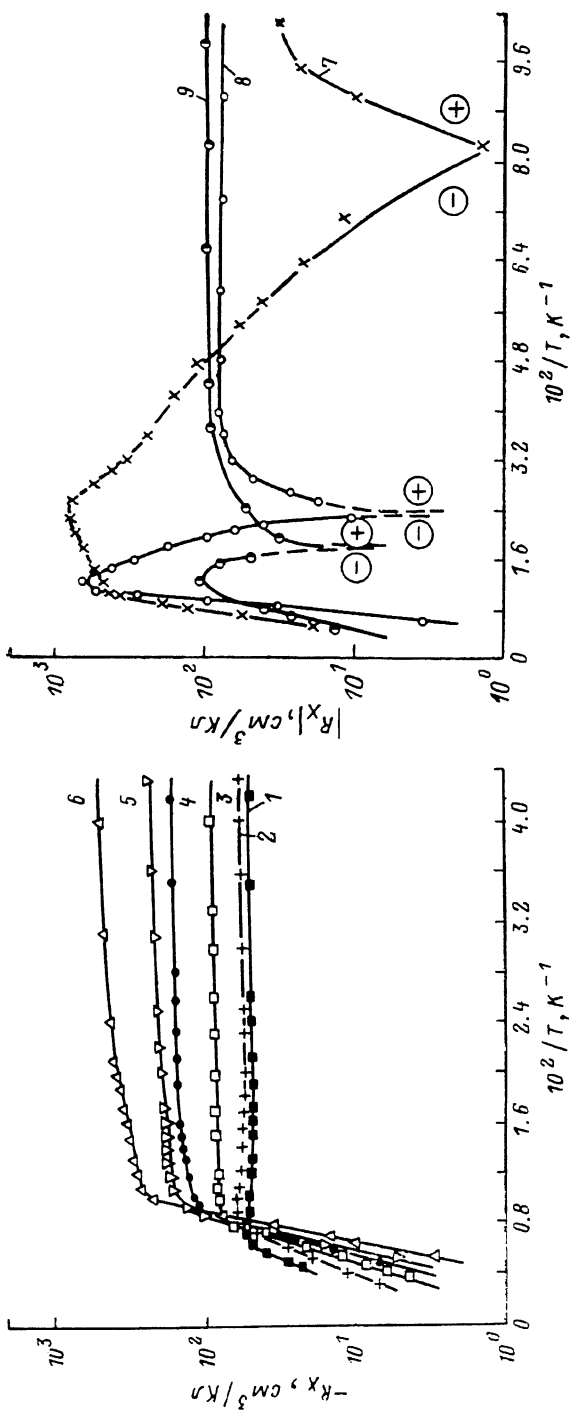
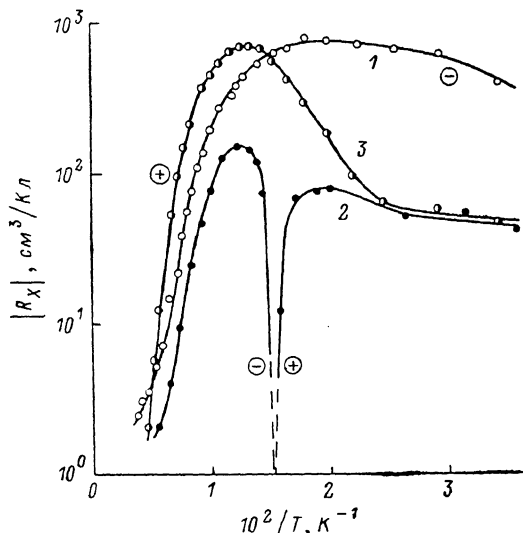


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Холла образца W-2 ($\Phi = 1.6 \cdot 10^{17}$ см⁻²) при разных давлениях.
P, кбар: 1 — 0, 2 — 5.85, 3 — 8.15, 4 — 9.4, 5 — 10.2, 6 — 11.9, 7 — 12.3, 8 — 13.4, 9 — 13.85.

ния между дном зоны проводимости и локальной зоной и даже их перекрытие, приводящее к перетеканию электронов из зоны локальных состояний в зону проводимости.

И наконец, в области максимальных давлений коэффициент Холла остается положительным во всем исследованном температурном интервале, а на зависимостях R_H ($1/T$) появляется характерный максимум при $T \approx 70$ К (рис. 5). Такое (примерно на порядок) увеличение коэффициента Холла свидетельствует



об участии в явлениях переноса третьего типа носителей заряда, имеющих положительный заряд и высокую подвижность, сравнимую с подвижностью электронов в L , и может объясняться появлением при увеличении температуры дырок в L в результате тепловой генерации электронов из валентной зоны на незаполненные состояния в пределах зоны локальных состояний.

Заключение. Таким образом, все экспериментальные результаты, полу-

Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента Холла образца W-2 ($\Phi = 4.0 \times 10^{17}$ см $^{-2}$) в диэлектрической фазе ($P > P^*$).

P , кбар: 1 — 9.4, 2 — 10.95, 3 — 14.25.

ченные в настоящей работе, могут быть непротиворечиво объяснены в рамках следующей модели. При облучении быстрыми электронами в зоне проводимости сплава $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0.125$) появляется зона локальных состояний, связанных, возможно, с вакансиями селена, положение которой относительно терма L_6^- практически не зависит от давления. Поведение электрофизических параметров облученного сплава под давлением, а также при изменении температуры является следствием движения дна зоны проводимости относительно зоны локальных состояний и перераспределения электронов между зоной проводимости и локальной зоной, приводящего, в частности, к переходу типа металл—диэлектрик под действием давления.

Л и т е р а т у р а

- [1] Harper H. T., Green B. A., Leadon R. E., Naber J. A. — IEEE Trans. Nucl. Sci., 1974, v. NS-21, N 6, p. 30—33.
- [2] Naber J. A., Leadon R. E., Harper H. T., Green B. A., Mallon C. E. — In: Lat. Def. Semicond. Conf. Ser. 23, 1975, p. 325—331.
- [3] Брудный В. Н., Войцеховский А. В., Кривов М. А., Лиленко Ю. В., Петров А. С., Потапов А. И. — ФТП, 1978, т. 12, в. 8, с. 1495—1498.
- [4] Voitshovski A. V., Broudnyi V. N., Lilenko Yu. V., Krivov M. A., Petrov A. S. — Sol. St. Commun., 1979, v. 31, N 2, p. 105—108.
- [5] Зломанов В. П., Ладыгин Е. А., Пырегов Б. П., Скипетров Е. П. — ФТП, 1985, т. 19, в. 1, с. 53—57.
- [6] Parada N. J., Pratt G. W. — Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, N 5, p. 180—182.
- [7] Parada N. J. — Phys. Rev. B, 1971, v. 3, N 6, p. 2042—2055.
- [8] Волков Б. А., Панкратов О. А. — ЖЭТФ, 1985, т. 88, в. 1, с. 280—292.
- [9] Скипетров Е. П., Зломанов В. П., Ладыгин Е. А. — В кн.: Матер. VII Всес. симп. «Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы». Львов, 1986, ч. 2, с. 125—127.
- [10] Брандт Н. Б., Зломанов В. П., Ладыгин Е. А., Пономарев Я. Г., Скипетров Е. П., Шibaев П. В. — ФТП, 1987, т. 29, в. 1, с. 246—249.