

ПЕРЕМЕННАЯ ВАЛЕНТНОСТЬ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ Pb_{1-x}Sn_xSe (x=0.15), ЛЕГИРОВАННОМ НАТРИЕМ

Дегтярев Ю. А.,
Константинов П. П., Майлина Х. Р., Прокофьева Л. В.

В интервале температур 77—900 К исследованы коэффициенты Холла, термоэдс и электропроводность твердых растворов Pb_{1-x}Sn_xSe (x=0.15), легированных натрием в концентрации 0.15÷3.0 ат%. Обнаружены эффект стабилизации концентрации вблизи значения 1.5×10^{20} см⁻³ и сопровождающие его особенности в концентрационных и температурных зависимостях транспортных свойств. Интерпретация проводится на основе модели примесного спектра, в формировании которого участвуют обе примеси — натрий и олово.

По сложившейся традиции особенности в свойствах материалов IV—VI *p*-типа обычно приписывают сложной структуре валентной зоны, хотя более чем двадцатилетние исследования свойств не представили новых веских доказательств в ее пользу, и вопрос о правомерности такого подхода и по сей день продолжает оставаться дискуссионным [1].

В данной работе мы попытались подойти к этой проблеме с иных позиций, приняв во внимание результаты, полученные для разбавленных твердых растворов (ТР) Pb_{1-x}Sn_xSe *p*-типа [2]. С двукратной ионизацией олова в разбавленных ТР связаны пиннинг уровня Ферми и качественные изменения характера дырочной проводимости. Увеличение *x* смещает область стабилизации ε_F в глубь валентной зоны. Представлялось интересным выяснить, как при этом изменяются свойства.

В настоящей работе исследованы концентрационные и температурные зависимости подвижности, коэффициентов Холла R_H и термоэдс S для ТР Pb_{1-x}Sn_xSe (x=0.15). Варьирование концентрации дырок осуществлялось путем допирования 0.15÷3.0 ат% Na (в соотношении NaSe). При сопоставлении свойств материалов *p*- и *n*-типа использовались данные, полученные для ТР, легированного 0÷1 ат% Cl. Рассмотрим основные закономерности, характеризующие явления переноса.

Изменение холловской концентрации p_H при 77 К в зависимости от концентрации Na N_A представлено на вставке рис. 1. В области N_A до 1 ат% p_H линейно растет с составом, каждый примесный атом создает одну свободную дырку. Атомы Na, введенные сверх 1 ат%, акцепторным действием не обладают, p_H стабилизируется в некотором диапазоне значений, по мере увеличения N_A p_H плавно понижается.

В зависимости от концентрации Na меняется температурное поведение R_H . Полное семейство кривых $R_H(T)$ для ТР *p*-типа приведено на рис. 1. Изменение R_H в области низких *T* существенно разное. В условиях, когда все примесные центры Na электроактивны при $T=0$, R_H растет с ростом *T*. Из хода экспериментальных кривых видно, что рост R_H у ТР с концентрацией дырок, значительно меньшей максимальной, начинается при $T < 77$ К. Скорость роста R_H монотонно изменяется с изменением N_A в пределах области активности. Возрастание отношения R_T/R_{77} продолжается лишь до $N_A \approx 0.5$ ат% (кривая 4), при дальнейшем повышении N_A рост R_H замедляется, и при граничной концентрации 1 ат% (кривая 7) увеличение R_H во всем температурном интервале составляет $R_T/R_{77} = 1.9$.

Совокупность холловских кривых, характеризующих температурное поведение R_H в области стабилизации, имеет отличительную особенность. Все кривые сходятся в довольно узкой области значений T (240 ± 10 К), после чего вновь веерообразно расходятся, меняясь местами: это означает, что зависимость R_H от состава N_A становится обратной. Таким образом, температуры в окрестности 240 К для данных материалов являются выделенными: при этих T наблюдается жесткая стабилизация R_H . Слева от этой области температур R_H падает с увеличением N_A , справа растет, так что появление выделенной области T является вполне закономерным. Что касается характера изменения

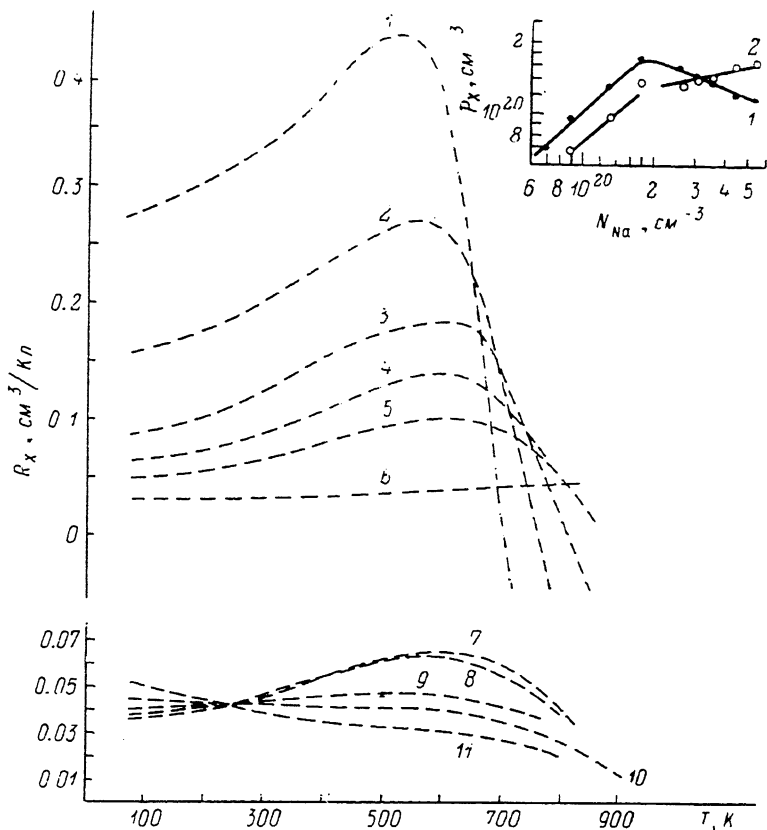


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента Холла.

N_A , ат%: 1 — 0.15, 2 — 0.30, 3 — 0.40, 4 — 0.50, 5 — 0.75, 7 — 1.0, 8 — 1.50, 9 — 1.70, 10 — 2.0, 11 — 2.50. N_D , ат%: 6 — 1.15. На вставке — зависимость холловской концентрации от концентрации Na. T , К: 1 — 77, 2 — 300.

$R_H(T)$, то никакой дополнительной особенности, связанной с началом стабилизации концентрации, не наблюдается. Температурный рост R_H продолжает ослабевать и при 2 ат% Na прекращается вовсе. При дальнейшем легировании R_H во всем интервале температур падает с ростом T .

В области высоких T R_H во всех образцах TR падает при повышении температуры. Форма максимума на зависимостях $R_H(T)$ определяется составом, при увеличении N_A максимум уплощается. Экстремальные зависимости $R_H(T)$, как известно, характерны и для p -PbSe [1], и для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x=0.02$) [2]. Сопоставление $S(T)$ для сильно легированных образцов указанных материалов в области высоких T (на рис. 2 приведены результаты для TR , $x=0.15$) дает основание полагать, что с падением R_H во всех трех сильно легированных полупроводниках связано увеличение p_H . Что касается $R_H(T)$ в легированном TR n -типа, то следует отметить, что она гораздо более слабая, это отмечалось и ранее [3].

Концентрационные зависимости S при 85 К для TR ($x=0.15$) n - и p -типа представлены на рис. 3. Кривая термоэдс для дырочных сплавов более сложная;

как и зависимость ρ_x от состава, она имеет два существенно разных участка. Для первого участка характерны более низкие значения S в сравнении со значениями для ТР n -типа. Различие возрастает с увеличением электроактивной добавки, в пределе величина $|S_p|/S_p$ достигает 3. Минимального значения S достигает при $N_A=0.5$ ат% еще в области полной активности Na. Сопоставление низкотемпературных наклонов кривых $S(T)$ для сплавов разного легирования (см. вставку на рис. 2) позволяет допустить, что при $T < 77$ К взаимное положение кривых $S(T)$ изменится и S будет достигать своего минимального значения при максимальной концентрации на границе области стабилизации. Коэффициент S для ТР с 2 ат% Na, характеризующегося отсутствием зависимости $R_x(T)$ в области низких T , по абсолютной величине такой же, как в соот-

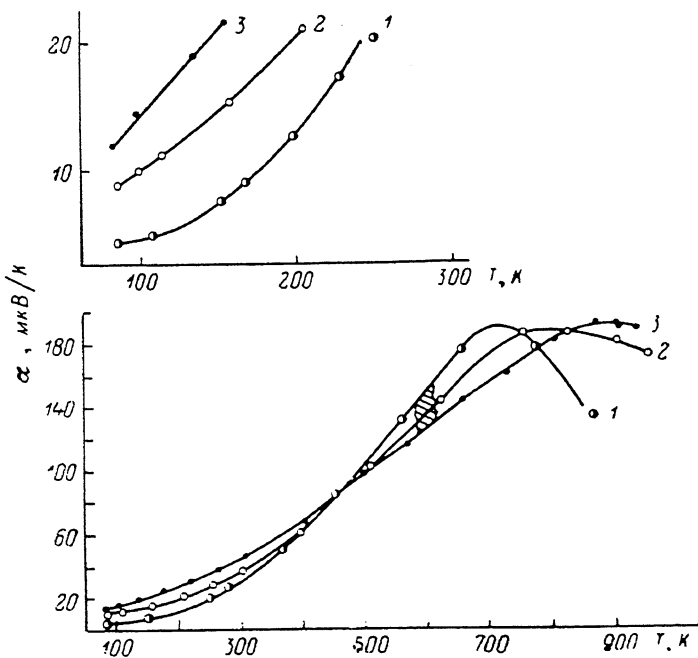


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс.

N_A , ат%: 1 — 0.5, 2 — 1.0, 3 — 2.0. Заштрихована область максимума на $R_x(T)$. На вставке увеличен масштаб для начальной области температур.

ветствующем материале n -типа. В ТР, для которых характерно падение R_x с ростом T , величина S превышает абсолютные значения, полученные на электронных материалах.

Повышение T вызывает более резкое возрастание коэффициента S в ТР p -типа в сравнении с ТР n -типа, сначала S_p превышает $|S_n|$ при высоких уровнях легирования (рис. 3), затем при последующем росте T эта закономерность оказывается справедливой уже и для более низких концентраций. Это видно из данных, приведенных на рис. 4 для ТР ($x=0.15$) n - и p -типа с близкими значениями концентрации при 77 К. С учетом того, что ρ_x в сплавах изменяется с повышением T , на рис. 4, в представлена дополнительная зависимость $S(T)$ для ТР n -типа с меньшей n_x , соответствующей максимуму на кривой $R_x(T)$ для ТР p -типа. Начиная с $T=300$ К она тоже идет ниже кривой для p -образца, следовательно, заметно более резкий рост S с температурой в ТР p -типа связан не только с уменьшением ρ_x . Особенно показательны в этом плане данные рис. 4, г. Несмотря на падение $R_x(T)$ в материале p -типа, коэффициент S в нем существенно выше при всех T , и особенно при высоких.

Зависимость подвижности дырок от содержания Na в интервале 77—300 К особенностей не имеет. Подвижность монотонно убывает с увеличением N_A наиболее резко в области энергий ниже области стабилизации. Подвижность электронов в ТР более чем на порядок превосходит подвижность дырок.

На основании представленных экспериментальных данных можно сделать одно весьма важное заключение. Оказывается, что поведение коэффициентов переноса, которое характерно для ТР p -типа с уровнем Ферми, близким к энергии стабилизации, наблюдается и при существенно меньших энергиях дырок. Особенности те же, но только в количественном отношении они тем слабее, чем ниже p_x . Списать эти особенности на счет появляющегося в ТР сплавного рассеяния трудно, хотя бы потому, что рост R_x с температурой в вырожденных образцах слишком большой, чтобы связывать его с изменением фактора Холла. Аналогичный результат был отмечен ранее и для разбавленных ТР [2].

Обсуждение экспериментальных результатов

Рассмотрим две области легирования ТР натрием.

Область электрической активности примеси Na. Наблюдаемые закономерности концентрационных и температурных зависимостей кинетических коэффициентов, их характерные отличия от аналогичных свойств ТР n -типа однозначно указывают на то, что в энергетическом спектре дырок присутствуют квазилокальные примесные состояния, энергетическое положение которых определяется уровнем Ферми, примесный уровень «следит» за химическим потенциалом, опускаясь вместе с ним в глубь валентной зоны при увеличении N_A . Число примесных состояний определяется концентрацией натрия, растет

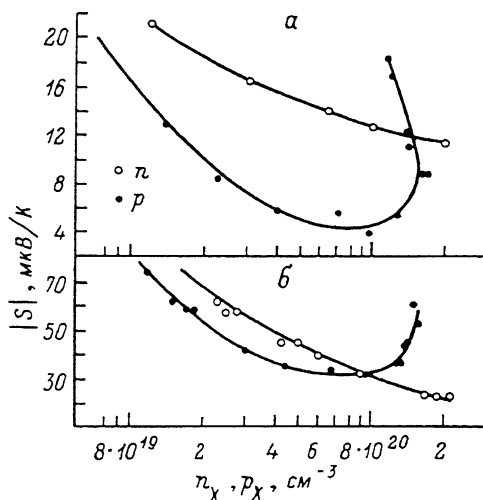


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента термоэдс для ТР n - и p -типа.

T, K : $a - 85$, $b - 300$. Значения p_x соответствуют указанным температурам.

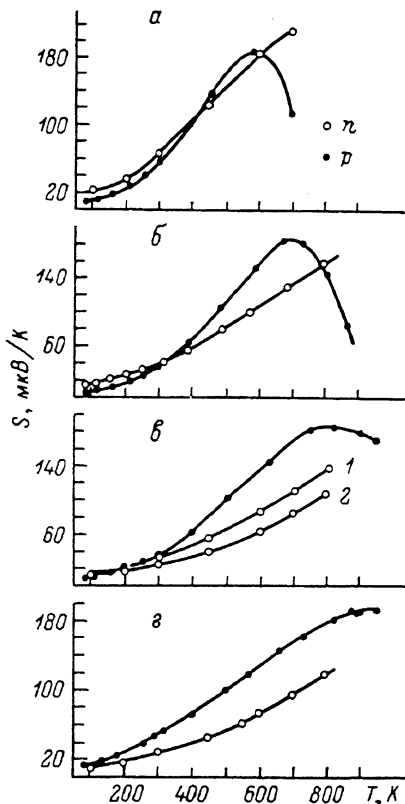


Рис. 4. Сопоставление $S(T)$ для ТР n - и p -типа.

Концентрация носителей (77 K), cm^{-3} : $a - 2.3 \times 10^{19}$; $b - 7.2 \cdot 10^{19}$; $в - 1.7 \cdot 10^{20}$ (1), $9.3 \cdot 10^{19}$ (2); $г - 1.4 \cdot 10^{20}$.

с увеличением N_A . При 0 K примесные состояния заполнены электронами, активация дырок в эти состояния в ТР с разной концентрацией Na начинается при очень близких температурах. Резонансное рассеяние высокоэнергетических дырок в эти состояния при конечных T определяет снижение подвижности и коэффициента термоэдс. Указаний на то, что эти уровни двухэлектронные с отрицательной корреляционной энергией, не имеется. Ясно одно, что образование этих состояний инициировано введением примеси Na. Опираясь на аналогичные результаты для разбавленных ТР, сделать такое заключение было трудно, поскольку область электрической активности Na

в разбавленных сплавах значительно более узкая. Одинаковые по порядку величины концентрации Na и Sn усугубляли эту трудность.

Область стабилизации ϵ_F . Ее появление в ТР ($x=0.15$) не явилось неожиданным, так как было известно, что она имеется при малых x и что с ростом x она опускается в глубь валентной зоны. В связи с этим есть достаточно оснований полагать, что увеличение содержания Sn не меняет сущности эффекта стабилизации ϵ_F . В основе его по-прежнему лежит двукратная ионизация изоэлектронных примесных центров [1]. В области энергий ниже уровня Ферми появляется второй примесный уровень, при 0 К заполненный дырками. Их число определяется концентрацией компенсированного Na. Утрату акцепторного действия можно связывать с изменением характера растворимости Na — образованием комплексов в соответствии с реакцией $2NaSe - SnSe = Na_2Se - SnSe_2$. Образование иона Sn^{4+} и компенсация акцепторного действия двух атомов Na равносильны формированию уровня комплекса с двумя локализованными дырками. В соответствии с экспериментальными результатами положение уровня Ферми при 0 К в зазоре между двумя примесными уровнями меняется в зависимости от соотношения между числом состояний на этих уровнях. Когда концентрация комплексов невелика, уровень Ферми «прижат» к нижнему уровню, превалируют забросы дырок в примесные состояния. Когда концентрация неактивного Na превосходит концентрацию активных центров, реализуется обратная ситуация, при этом в рассеянии доминируют резонансные переходы низкоэнергетичных носителей в состояния комплексов. В случае равенства указанных концентраций ($N_A = 2$ ат%) в первом приближении можно полагать, что ϵ_F располагается в середине энергетического зазора.

Как показывает эксперимент, область стабилизации нетривиально изменяется с T ; возможно, что с ростом T за счет уширения примесных уровней энергетический зазор между ними уменьшается и при $T \sim 240$ К исчезает вовсе. Аналогичные явления можно ожидать и в других материалах, например в ТР $Pb_{1-x-y}Tl_xNa_yTe$. Вообще эта система в отношении примесного спектра представляется не менее сложной, поскольку в его формировании должно найти отражение взаимодействие атомов Tl не только друг с другом, но и с атомами Na. Подобная перестройка примесного спектра имеет место в PbSe с примесями In и Cl [2].

Последний вопрос, который хотелось бы затронуть в связи с обсуждением полученных результатов, касается энергетического спектра дырок в PbSe (Na). Натрий в PbSe электрически активен во всей исследованной области концентраций, для концентрационных и температурных зависимостей кинетических коэффициентов в широкой области ρ_x характерны те же закономерности, что и для рассматриваемого ТР в области легируемости [1]. Это дает основание интерпретировать их в рамках предложенной модели с одним примесным уровнем, связанным с введением Na. Условий для образования нейтральных комплексов в кристаллах PbSe не имеется, поэтому и отсутствует пиннинг ϵ_F . Аргументированно обсуждать вопрос об атомных функциях, формирующих примесные состояния, связанные с введением Na, при разных составах матрицы пока затруднительно.

В заключение авторы выражают глубокую признательность А. Ю. Зюзину за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Гурцева Е. А., Прокофьева Л. В., Равич Ю. И., Майлина Х. Р. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 10. С. 1823—1828.
- [2] Прокофьева Л. В., Гурцева Е. А., Гарцман К. Г., Жумаханов Ш. М., Зарубо С. В., Майлина Х. Р., Уразбаева К. Т. // Препринт ФТИ АН СССР. Л., 1986. № 1049.
- [3] Гурцева Е. А., Никулин Ю. А., Прокофьева Л. В., Равич Ю. И. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 11. С. 2285—2287.
- [4] Прокофьева Л. В., Насредин Ф. С., Никулин Ю. А., Серегин П. П. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 6. С. 1630—1634.