

Особенности процесса дефектообразования в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x \leq 0.06$)

© А.Н. Вейс, Н.А. Суворова

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 октября 1997 г. Принята к печати 9 октября 1997 г.)

Исследованы спектральные зависимости коэффициента поглощения в нелегированном p - $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.00 \div 0.06$) при $T = 300$ К. Во всех исследованных образцах выявлен квазилокальный уровень, связанный с вакансией халькогена. Показано, что концентрация вакансий халькогена заметно различается в образцах с оловом и без олова и возрастает при увеличении x . Обсуждается природа этого явления.

К числу наиболее необычных свойств разбавленных твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x \leq 0.02$) без сомнения следует отнести пиннинг уровня Ферми E_F , наблюдаемый при введении примеси натрия, и происходящую при этом перезарядку олова из состояния Sn^{2+} в состояние Sn^{4+} [1–5]. Эти данные были положены в основу моделей, согласно которым пиннинг E_F в $Pb_{1-x}Sn_xSe:Na$ обусловлен либо перезарядкой олова $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+}$ [4,5], либо связыванием олова в нейтральные комплексы $Na_2Se + SnSe_2$ [2,3]. Другой механизм стабилизации E_F в $Pb_{1-x}Sn_xSe:Na$ ($x \leq 0.02$) был предложен авторами [6]. Эксперименты, выполненные в [6], не позволили обнаружить каких-либо локализованных или квазилокализованных состояний, связанных с оловом или с комплексами, включающими олова. Как и ранее [7], в спектрах оптического поглощения α разбавленных твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe:Na$ проявились только анионные вакансии V_{ch} , находящиеся, однако, в различных зарядовых состояниях. Сопоставление полученных в [6,7] результатов с данными электрофизических исследования [2] (см. также [8]) позволило предполагать [6], что пиннинг E_F в изучаемых твердых растворах обусловлен перезарядкой вакансий халькогена $V_{ch}^0 \rightleftharpoons V_{ch}^{2-}$ (верхний индекс, как и в [6], означает число локализованных на вакансии электронов). Впоследствии [9] результаты [6] нашли подтверждение в опытах по исследованию спектров $\alpha(\hbar\omega)$ в $PbSe$, легированном акцепторными примесями Na или Tl и сверхстехиометрическим свинцом. В таких образцах, согласно [10], именно анионные вакансии являются доминирующим типом собственных дефектов.

Представляется, однако, что исследование особенностей дефектообразования в разбавленных твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ должно быть продолжено. Это связано с тем, что модель, предложенная в [6], не учитывает и не отражает наличия необычных особенностей в мессбауэровских спектрах $Pb_{1-x}Sn_xSe:Na$, Tl, выявленных в [4,5]. Помимо этого она не позволяет объяснить причину появления достаточно высоких концентраций V_{ch} в изучаемых твердых растворах. Наблюдаемое в эксперименте возрастание концентрации анионных вакансий в $Pb_{1-x}Sn_xSe:Na$ может быть обусловлено не только самокомпенсацией акцепторного действия натрия [10], но и специфическим действием олова. Поэтому прежде всего необходимо установить, существует ли какая-либо связь между концентрацией V_{ch} и количеством олова в твердых растворах.

С этой целью в работе были исследованы спектры $\alpha(\hbar\omega)$ в $Pb_{1-x}Sn_xSe$, с варьируемым в пределах $x \leq 0.06$ количеством олова в шихте, не содержащем, однако, каких-либо акцепторных примесей. Все образцы обладали дырочным типом проводимости. Цель экспериментов состояла в том, чтобы выявить в спектрах $\alpha(\hbar\omega)$ исследуемых образцов полосы дополнительного поглощения, связанные с V_{ch} , и сопоставить характеристики этих полос с соответствующими данными для "чистого" p - $PbSe$, не содержащего акцепторных примесей.

Заметим, что спектры $\alpha(\hbar\omega)$ в "чистом" p - $PbSe$ изучались и ранее [11,12]. Однако никаких особенностей, связанных с V_{ch} , в этих спектрах выявить не удалось. Поэтому в настоящей работе был значительно, по сравнению с [11,12], расширен интервал энергий квантов, в пределах которого исследовалось оптическое поглощение в чистом p - $PbSe$. Все эксперименты выполнены при $T = 300$ К.

Объектами исследований служили монокристаллы и поликристаллические образцы. Монокристаллы были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера, поликристаллические образцы — приготовлены при помощи горячего прессования. Все образцы были подвергнуты гомогенизирующему отжигу в течение 100 ч при $T = 650^\circ C$. Состав поликристаллов указан по закладке в шихту, монокристаллов — с учетом данных рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальные результаты для монокристаллов и прессованных образцов оказались подобными. Некоторые из них приведены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что спектры $\alpha(\hbar\omega)$ для образцов, содержащих и не содержащих олова, качественно различаются. В спектрах оптического поглощения разбавленных твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ярко проявляются особенности, свидетельствующие о существовании в них локализованных и квазилокальных состояний. В длинноволновой области экспериментальных спектров этой группы образцов присутствуют интенсивные полосы дополнительного поглощения α_1 , обладающие несимметричной формой спектральных кривых и резкой красной границей. Форма частотных зависимостей $\alpha_1(\hbar\omega)$ свидетельствует о том, что рассматриваемые полосы связаны с оптическими переходами электронов из разрешенных состояний валентной зоны в локализованные состояния E_1 , расположенные выше ее потолка (см. энергетическую схему

на рис. 1). На их фоне отчетливо видны колоколообразные особенности α_2 , обусловленные оптическими переходами электронов между квазилокальным уровнем E_2 , расположенным в глубине валентной зоны, и разрешенными состояниями валентной зоны вблизи ее потолка.

Природа этих полос была детально исследована в работах [6,7,9]. Там было показано, что полосы α_1 связаны с комплексами, а α_2 — с анионными вакансиями.

Энергии оптической перезарядки обнаружены в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ локализованных (E_1^{opt}) и квазилокаль-

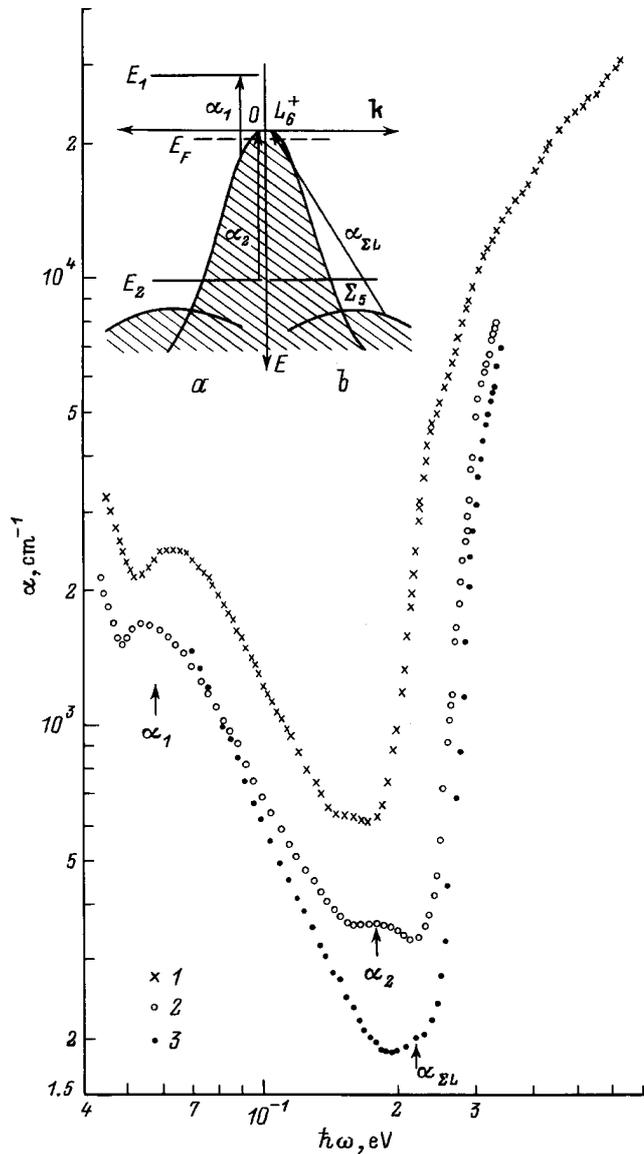


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения α в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ при $T = 300$ К. 1 — прессованный образец, 2, 3 — монокристаллы. $p_n \cdot 10^{-18}, \text{см}^{-3}$ (x): 1 — 3.0 (0.06), 2 — 2.7 (0.015), 3 — 2.8 (0). Толщина образцов, мкм: 1 — 9.4 и 2.4, 2 — 9.4, 3 — 9.1. На вставке — энергетические схемы $p\text{-}Pb_{1-x}Sn_xSe$ (a) и $p\text{-}PbSe$ (b). Стрелками обозначены наблюдаемые оптические переходы.

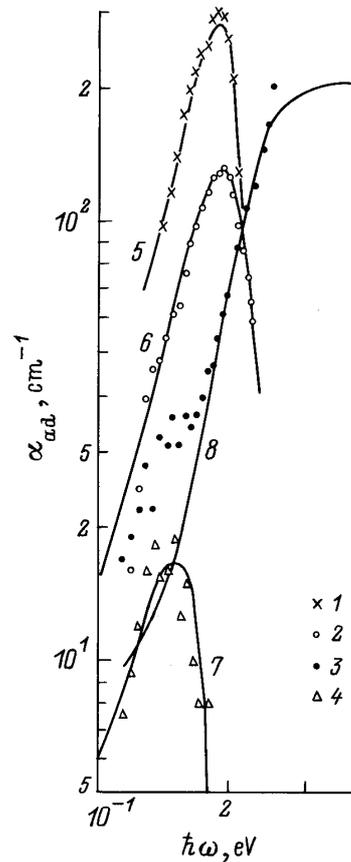


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента дополнительного поглощения α_{ad} в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ при $T = 300$ К. Точки — эксперимент: 1–3 — соответствуют обозначениям образцов на рис. 1. 4 — зависимость $\alpha_2(\hbar\omega)$ в образце 3 на рис. 1, линии — расчет: 5–7 — $\alpha_2(\hbar\omega)$, 8 — $\alpha_{\Sigma L}(\hbar\omega)$.

ных (E_2^{opt}) состояний были определены при помощи расчета спектральных зависимостей коэффициента дополнительного поглощения α_{ad} . Для этого по методике, подробно изложенной в [7,13], из экспериментальных спектров $\alpha(\hbar\omega)$ были выделены отдельные составляющие коэффициента дополнительного поглощения. Некоторые из полученных при этом результатов показаны на рис. 2. Расчет частотных зависимостей $\alpha_1(\hbar\omega)$, как и в работе [7], был произведен по формуле $\alpha_1 \sim (\hbar\omega)^{-3}(\hbar\omega - E_1^{opt})^{1/2}$, а для расчета $\alpha_2(\hbar\omega)$ было использовано выражение (1) из [14]. Расчетные зависимости $\alpha_2(\hbar\omega)$ представлены на рис. 2 линиями. Расчет показал, что величины E_1^{opt} и E_2^{opt} не изменяются заметным образом в интервале $0.01 \leq x \leq 0.06$ и составляет — (0.054 ± 0.006) и (0.205 ± 0.020) эВ соответственно. Полуширина квазилокальных полос Γ_2 в исследованных образцах в пределах погрешности эксперимента оказалась одинаковой, равной (0.010 ± 0.005) эВ. Отметим, что определенные в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ значения энергетических параметров локализованных и квазилокальных состояний хорошо согласуются с соответствующими данными [6,7,9].

Спектральные зависимости $\alpha(\hbar\omega)$ для чистого p -PbSe, не легированного акцепторными примесями, на первый взгляд, существенно беднее. Помимо края фундаментальной полосы и поглощения свободными носителями тока, в них отчетливо проявляется лишь одна составляющая $\alpha_{\Sigma L}$, обусловленная оптическими переходами электронов между неэквивалентными экстремумами валентной зоны ($\Sigma_5 \rightarrow L_6^+$) с энергетическим зазором ΔE_v между ними. Однако детальный анализ полученных результатов показывает, что зависимости $\alpha_{ad}(\hbar\omega)$ в чистом p -PbSe в действительности имеют более сложный вид. Такой вывод следует из сопоставления экспериментальных спектров α_{ad} и расчетных зависимостей $\alpha_{\Sigma L}(\hbar\omega)$, построенных, как и в [12], в рамках теории Хаги и Кимуры, по формуле (4) работы [15]. Соответствующие данные для одного из исследованных в работе образцов показаны на рис. 2. Точками (3) на этом рисунке представлена зависимость $\alpha_{ad}(\hbar\omega)$, выделенная из экспериментального спектра $\alpha(\hbar\omega)$ посредством вычитания экстраполированного в коротковолновую область поглощения свободными носителями тока. Линией (8) — результат расчета составляющей $\alpha_{\Sigma L}$. При построении зависимостей $\alpha_{\Sigma L}(\hbar\omega)$ во всех исследованных образцах в соответствии с [12] было использовано значение $\Delta E_v = 0.23$ эВ. Как видно из рис. 2, в достаточно широком спектральном интервале наблюдается хорошее согласие между экспериментальными точками и расчетной кривой. Однако в длинноволновой области спектра α_{ad} расчетная зависимость $\alpha_{\Sigma L}(\hbar\omega)$ располагается существенно ниже экспериментальных точек. Аналогичные результаты были получены и в остальных образцах чистого p -PbSe. Это свидетельствует о том, что помимо составляющих $\alpha_{\Sigma L}$ в спектральных зависимостях дополнительного поглощения чистого p -PbSe присутствует еще одна компонента.

Эта компонента была выделена из экспериментальных кривых посредством вычитания расчетных значений $\alpha_{\Sigma L}$. Один из полученных при этом результатов представлен на рис. 2 (зависимость 4). Оказалось, что рассматриваемая составляющая спектров α_{ad} чистого p -PbSe имеет колоколообразную форму и достаточно резкие красную и коротковолновую границы. Это позволяет связать ее с оптическими переходами электронов с квазилокального уровня, расположенного в глубине валентной зоны, в разрешенные состояния валентной зоны вблизи ее потолка. Соответствующие между энергетическим положением рассматриваемой особенности и данными для $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (рис. 2) указывает на то, что обсуждаемая компонента спектров чистого p -PbSe связана с анионными вакансиями. Об этом же свидетельствуют и результаты расчета частотных зависимостей коэффициента поглощения в рассматриваемых полосах, выполненного, как и в случае $Pb_{1-x}Sn_xSe$, по формуле (1) работы [14]. Расчет показал, что энергетические параметры центра, ответственного за появление колоколообразных особенностей в спектрах $\alpha(\hbar\omega)$ чистого p -PbSe ($E^{opt} = (0.190 \pm 0.025)$ эВ, $\Gamma = (0.010 \pm 0.005)$ эВ), соответствует данным [6,7,9] для V_{ch} в селениде свинца

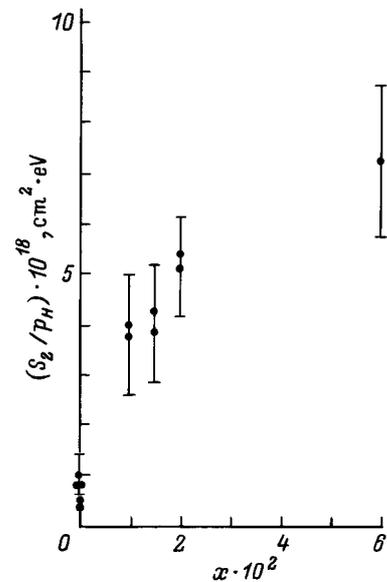


Рис. 3. Зависимость отношения интегральных сечений поглощения S_2 в полосах α_2 к холловской концентрации дырок p_H в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ от количества олова x при $T = 300$ К.

и разбавленных твердых растворах на его основе с различным составом лигатуры.

Для того чтобы произвести сопоставление экспериментальных данных для разных образцов, в каждом из них было определено отношение величины интегрального сечения поглощения S_2 в полосе α_2 ($S_2 \sim \int_0^\infty \alpha_2 d(\hbar\omega)$) к холловской концентрации дырок p_H . Полученная таким образом зависимость $\frac{S_2}{p_H}(x)$ показана на рис. 3. Из рис. 3 видно, что величины $\frac{S_2}{p_H}$ в образцах с оловом и без олова заметно различаются и обнаруживают тенденцию к возрастанию при увеличении количества олова в шихте.

О возрастании концентрации олова в твердых растворах при увеличении его количества в шихте свидетельствует уменьшение ширины запрещенной зоны E_g в исследованных образцах. В соответствии с выводами [16] величины E_g были определены по отсечке зависимостей $\alpha^2(\hbar\omega)$ на оси абсцисс. Оказалось, что при возрастании x величины E_g убывают от (0.29 ± 0.01) эВ в PbSe до (0.245 ± 0.010) эВ в $Pb_{0.94}Sn_{0.06}Se$, как это и должно быть в твердых растворах селенидов свинца и олова [17].

Зависимость $\frac{S_2}{p_H}(x)$, приведенная на рис. 3, указывает на то, что в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x \leq 0.06$) действительно существует связь между количеством олова в шихте и концентрацией анионных вакансий. Это в свою очередь позволяет предполагать, что достаточно высокие концентрации V_{ch} в $Pb_{1-x}Sn_xSe:Na$ могут быть обусловлены не только самокомпенсацией акцепторного действия натрия, но и перестройкой в подсистеме атомов изоэлектронной примеси. Согласно [2,3], подобная перестройка в подсистеме атомов олова происходит вследствие образования комплексов $Na_2Se:SnSe_2$, концентрация которых

может быть сравнимой с x . Однако исследованные в настоящей работе образцы не содержат примеси натрия, и комплексов указанного состава в них не может быть образовано. В таких образцах, как это было показано ранее [7], возникают другие комплексы, в состав которых могут входить собственные дефекты. Но концентрация этих комплексов, по данным [7], не превосходит $(10^{17} \div 10^{18}) \text{ см}^{-3}$. Поэтому с их образованием нельзя связывать появление достаточно высоких $(10^{19} \text{ см}^{-3}$ и более) концентраций анионных вакансий в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, не содержащем электроактивных примесей. Это свидетельствует о том, что в изучаемых твердых растворах реализуется как-то другой механизм перестройки в подсистеме атомов олова, обуславливающий появление в этих соединениях достаточно высоких концентраций V_{ch} .

В частности, нельзя исключить, что олово в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ может размещаться в двух неэквивалентных кристаллографических позициях: в узлах подрешетки металла и в тетраэдрических пустотах подрешетки халькогена. В рамках этого предположения возможно не только объяснить особенности мессбауэровских спектров $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, но и указать на вероятную причину появления в этих соединениях достаточно высоких концентраций V_{ch} .

Действительно, в результате подобной перестройки в подсистеме атомов олова часть узлов в подрешетке металла должна оказаться свободной. Учитывая различия в электрической активности катионных вакансий (двухзарядные акцепторы [18–21]) и атомов металла в междоузлиях (однозарядные доноры [18]), можно было бы ожидать, что в результате перехода части атомов олова в междоузлия произойдет существенное возрастание концентрации дырок. Однако в действительности этого не происходит. По данным [2,7] величины p_H в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.02$), не содержащем акцепторных примесей, не превосходят $\approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Подобная ситуация может иметь место, если в процессе изменения структурной позиции олова, наряду с катионными, возникают и анионные вакансии, которые обладают в халькогенидах свинца донорным действием [18–21] и компенсируют акцепторное действие вакансий металла. Таким образом, одной из возможных причин появления достаточно высоких концентраций V_{ch} в разбавленных твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ может быть самокомпенсация.

Предположение в переходе части атомов олова в междоузлия согласуется и с данными мессбауэровской спектроскопии [4,5]. Экспериментально наблюдаемое изменение величины изомерного сдвига линии ^{119}Sn может быть следствием различия в типе химической связи олова, находящегося в узельной (на p -орбиталях) и междоузельной (на sp^3 -гибридных орбиталях) позициях. Отметим также, что высказанное предположение не противоречит основным положениям кристаллохимии соединений $A^{IV}B^{VI}$ (см., например, [22]). Это обстоятельство следует рассматривать как аргумент в его пользу.

Результаты, полученные в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, свидетельствуют о том, что самокомпенсация может оказывать существенное влияние на свойства соединений $A^{IV}B^{VI}$ даже в отсутствие электроактивных примесей. На это же указывают и данные для чистого p - PbSe , рассмотренные выше. В подобных образцах, согласно [22], доминирующим типом собственных дефектов являются вакансии металла. Напротив, концентрация собственных дефектов, обладающих донорным действием, в таких образцах должна быть мала. Несмотря на это, в спектрах оптического поглощения исследованных в настоящей работе образцов чистого p - PbSe были выявлены особенности, связанные в оптической перезарядкой анионных вакансий. Сопоставление полученных в них данных (рис. 3) с соответствующими результатами [9] показывает, что концентрация V_{ch} в исследованных нами образцах чистого p - PbSe не мала и может достигать $(2 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это означает, что все исследованные в настоящей работе образцы чистого p - PbSe являются самокомпенсированными, а величины p_H в них определяются разностью между концентрациями катионных и анионных вакансий. Впервые эта идея была высказана в [23]. По-видимому, результаты настоящей работы следует рассматривать в качестве прямого экспериментального подтверждения этой идеи.

Авторы признательны Л.В. Прокофьевой за предоставленные для исследований образцы и данные рентгеноструктурного анализа, О.Е. Квятковскому — за полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] Л.В. Прокофьева, М.Н. Виноградова, С.В. Зарубо. ФТП, **14**, 2201 (1980).
- [2] Л.В. Прокофьева, Е.А. Гуриева, К.Г. Гарцман, Ш.М. Жумаксанов, С.В. Зарубо, Х.Р. Майлина, К.Т. Уразбаева. Препринт № 1049, ФТИ им.А.Ф. Иоффе РАН (Л., 1986).
- [3] Ю.А. Дегтярев, П.П. Константинов, Х.Р. Майлина, Л.В. Прокофьева. ФТП, **23**, 1576 (1989).
- [4] Л.В. Прокофьева, С.В. Зарубо, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин. Письма ЖЭТФ, **33**, 14 (1981).
- [5] Ф.С. Насрединов, Л.В. Прокофьева, П.П. Серегин, ЖЭТФ, **87**, 951 (1984).
- [6] А.Н. Вейс, Н.А. Суворова. ФТП, **29**, 278 (1995).
- [7] А.Н. Вейс, Е.А. Гуриева, О.Г. Нефедов, Л.В. Прокофьева. ФТП, **18**, 1723 (1984).
- [8] Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Н.В. Максимова, Л.В. Прокофьева. ФТП, **29**, 1388 (1995).
- [9] А.Н. Вейс, Н.А. Суворова. ФТП, **30**, 2089 (1996).
- [10] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **14**, 74 (1980).
- [11] Т.Г. Поташевская, Н.С. Целищева. Тр. ЛПИ, **325**, 111 (1971).
- [12] А.Н. Вейс, Р.Ф. Кутейников, С.А. Кумзеров, Ю.И. Уханов. ФТП, **10**, 2218 (1976).
- [13] А.Н. Вейс, А.Ю. Рыданов, Н.А. Суворова. ФТП, **27**, 701 (1993).
- [14] А.Н. Вейс. ДАН СССР, **289**, 1355 (1986).
- [15] А.Н. Вейс, Ю.И. Уханов. ФТП, **10**, 1315 (1976).

- [16] И.А. Драбкин, Ю.Я. Елисева, Г.Ф. Захарюгина, И.В. Нельсон, Ю.И. Равич. ФТП **8**, 1947 (1974).
- [17] G. Nimtz, B. Schliht. *Narrow Gap Semiconductors* (Springer Verlag, Berlin e. a., 1983) v. 98, p. 1
- [18] H. Heinrich. *Proc. Int. Summer School on Narrow Gap Semicond. Physics and Applications* (Nimes, France, 1979; Springer Verlag, Berlin, 1980) p. 407.
- [19] Г.А. Калюжная, К.В. Киселева. Тр. ФИАН, **177**, 5 (1987).
- [20] N.J. Panda, G.W. Pratt. *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 180 (1969).
- [21] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. ЖЭТФ, **88**, 280 (1985).
- [22] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* (М., Наука, 1975).
- [23] R.F. Brebrick. *J. Phys. Chem. Sol.*, **18**, 116 (1961).

Редактор В.В. Чалдышев

Peculiarities of defects formation process in $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x \leq 0.06$)

A.N. Veis, N.A. Suvorova

St. Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Spectral dependences of the absorption coefficient of undoped p - $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.00-0.06$) were investigated at $T = 300$ K. The quasilocal level connected with chalcogen vacancy was obtained in all samples under tests. It has been shown that the concentration of the chalcogen vacancies measurably differs in samples with and without tin and increases with increasing x . The nature of this phenomenon is discussed.