

Влияние добавок In на кинетические коэффициенты в твердых растворах $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$

© С.А. Немов, В.И. Прошин, С.М. Нахмансон

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

(Получена 23 марта 1997 г. Принята к печати 24 марта 1998 г.)

В четверных твердых растворах $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ ($z = 0.35$ и 0.04) на образцах, полученных с помощью металлокерамической технологии, изучено влияние добавок In ($5 \div 20$ ат%) на температурные зависимости удельной электропроводности σ , коэффициентов Холла R и Зеебека S , а также на холловскую подвижность u . Обнаружены: немонотонный характер зависимости концентрации дырок p от содержания индия N_{In} с тенденцией к насыщению на уровне $p_{\text{max}} \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, резкое снижение подвижности в образцах с $p \approx p_{\text{max}}$, изменение характера температурных зависимостей $R(T)$ и $\sigma(T)$. Показано, что отмеченные особенности в кинетических коэффициентах могут быть объяснены существованием квазилокальных примесных состояний In (с энергией $\varepsilon_{\text{In}} \approx 0.3 \text{ эВ}$) на фоне спектра валентной зоны и резонансного рассеяния дырок в эти состояния.

Теллуриды олова, германия и их взаимные твердые растворы кристаллизуются с большим отклонением от стехиометрии (~ 1 ат% и более) в сторону избытка халькогена. Образующиеся вакансии в металлической подрешетке электрически активны — поставляют дырки в валентную зону. Образцы имеют типичные концентрации дырок $p \sim 10^{20} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [1]. В связи с этим легирование примесями малоэффективно для управления электрофизическими свойствами этих материалов. Исключение составляет примесь индия, которая сочетает огромную растворимость (~ 10 ат%) в соединениях $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ с чрезвычайно сильной локализацией примесных электронных состояний [2]. В ряде соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ индий создает квазилокальные примесные состояния на фоне разрешенного спектра электронов в кристаллах. В SnTe и тройных твердых растворах на его основе In образует квазилокальные состояния, расположенные глубоко в валентной зоне [3–5].

Представляет интерес изучение возможности существования подобных сильно локализованных состояний In в четверных твердых растворах $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-y}\text{Ge}_y\text{Te}$, в частности, в связи с интересными свойствами сверхпроводимости тонких слоев подобных систем [6,7].

В настоящей работе исследованы электрофизические свойства твердых растворов с фиксированным содержанием свинца ($z = 0.35$ и 0.40), германия ($y = 0.05$) и переменной концентрацией индия N_{In} ($5 \div 20$ ат%).

Состав исследованных образцов соответствовал химической формуле $[(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.95}\text{Ge}_{0.05}]_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$. Образцы представляли собой поликристаллы, изготовленные металлокерамическим способом, подвергнутые гомогенизирующему отжигу. Состав образцов и их основные электрофизические характеристики приведены в таблице. В диапазоне температур $77 \div 400 \text{ К}$ были исследованы температурные зависимости удельной электропроводности (σ), коэффициентов Холла (R) и Зеебека (S).

Судя по знаку термоэдс и коэффициента Холла, все образцы обладают дырочной проводимостью, а малые их величины свидетельствуют о высоких концентрациях носителей тока и сильном вырождении дырочного газа. Следует отметить, что изменение величины коэффициента Холла с ростом N_{In} , по-видимому, отражает изменение концентрации дырок в валентной зоне, поскольку оно коррелирует с изменением величины термоэдс S (см. таблицу и рис. 1).

К сожалению, энергетический спектр четверных твердых растворов $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-y}\text{Ge}_y\text{Te}$, насколько нам известно, не изучался. Поэтому для оценок мы использовали данные для SnTe [8,9]. Согласно [8,9], значения коэффициента Холла при 77 К (R_{77}) дают холловские концентрации, близкие к истинной концентрации дырок. Поэтому в исследованных твердых растворах концентрацию дырок мы определяли из данных по R_{77} как $p = (eR_{77})^{-1}$ и холловскую подвижность как

Состав и электрофизические параметры исследованных образцов твердых растворов $[(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.95}\text{Ge}_{0.05}]_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$

№ образца	Состав		$R, \text{ см}^3/\text{Кл}$		$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$		$S, \text{ мкВ/К}$	$u, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{ с}$
	$z, \text{ ат}\%$	$x, \text{ ат}\%$	77 К	300 К	77 К	300 К	300 К	77 К
1	0.35	0.05	0.35	0.14	220	220	95	75
2	0.35	0.08	0.09	0.027	230	280	35	21
3	0.35	0.10	0.22	0.099	170	180	100	38
4	0.35	0.16	0.0039	0.0020	310	370	$5 \div 6$	1.2
5	0.35	0.20	0.0020	0.0010	490	530	4	1.1
6	0.40	0.16	0.0025	0.0025	210	280	$7 \div 8$	0.9

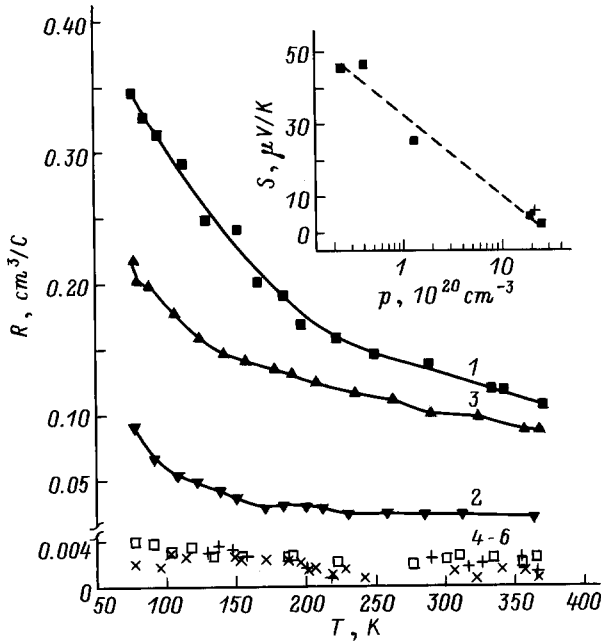


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента Холла $R(T)$ в образцах $[(Pb_zSn_{1-z})_{0.95}Ge_{0.05}]_{1-x}In_xTe$. Точки — эксперимент. Номера зависимостей соответствует номерам образцов в таблице. На вставке — зависимость коэффициента Зеебека S при 120 К от концентрации дырок p (точки); штриховая линия — зависимость $S \sim p^{-2/3}$, справедливая для квадратичного закона дисперсии при сильно вырождении газа носителей тока; крест — точка для образца 6.

$u(T) = R_{77}\sigma(T)$. Наблюдаемая некоторая немонотонность зависимости концентрации дырок p от N_{In} , по-видимому, связана с флуктуациями концентрации вакансий в металлической подрешетке твердого раствора $(Pb_zSn_{1-z})_{1-y}Ge_yTe$.

Рассмотрим полученные данные. Как видно из таблицы и рис. 1, 2, по мере роста содержания In в образцах величина коэффициента Холла уменьшается, холловская концентрация дырок увеличивается с тенденцией к насыщению на уровне $(2 \div 3) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, температурная зависимость коэффициента Холла ослабевает, резко (примерно на $1.5 \div 2$ порядка) уменьшается холловская подвижность u при 77 К. При этом изменяется характер температурной зависимости проводимости — от падающей с ростом температуры (образец 1 с минимальной концентрацией дырок, см. вставку на рис. 2) до монотонно растущей зависимости $\sigma(T)$ в образцах с максимальным содержанием In (см вставку на рис. 2).

Отмеченные особенности в поведении кинетических коэффициентов с ростом N_{In} и по мере продвижения уровня Ферми ϵ_F в глубь валентной зоны четверных твердых растворов подобны наблюдавшимся в халькогенидах свинца с примесью таллия [2,10], и их также можно объяснить существованием полосы квазилокальных примесных состояний на фоне спектра состояний валентной зоны. В рамках этой модели нелинейный

характер зависимости $p(N_{In})$ и ее насыщение связаны с вхождением уровня Ферми в полосу состояний индия и пиннингом ϵ_F пиком плотности примесных состояний.

Оценка положения уровня In, сделанная исходя из положения уровня Ферми в образцах с максимальной концентрацией дырок с использованием зонных параметров SnTe, дала величину $\epsilon_{In} \sim 0.3$ эВ (в шкале энергий дырок).

Изменение вида зависимости $R(T)$ в образцах, легированных In, может быть обусловлено температурным смещением примесного уровня $\epsilon_{In}(T)$ (если коэффициент $|d\epsilon_{In}/dT|$ мал, то в рамках рассматриваемой модели с квазилокальным уровнем In $R(T) \approx \text{const}$).

Значительное снижение подвижности в образцах с концентрациями дырок $p \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и уровнем Ферми $\epsilon_F \approx \epsilon_{In}$ естественно связать с "включением" эффективного дополнительного механизма рассеяния — резонансного рассеяния дырок в полосу квазилокальных состояний In. Оценки величины подвижности при резонансном рассеянии, сделанные с использованием выражения для времени релаксации [11]

$$\tau_{\text{res}} = \frac{\hbar g_b(\epsilon_{In})}{N_{In}}, \quad (1)$$

где $g_b(\epsilon_{In})$ — плотность зонных состояний в области энергий вблизи резонансного уровня $\epsilon \approx \epsilon_{In}$, дают значения $u_{\text{res}} \sim 1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, близкие к экспериментальным. Таким образом, резонансное рассеяние действительно может быть ответственным за экспериментально наблюдаемые значения подвижности дырок в $[(Pb_zSn_{1-z})_{0.95}Ge_{0.05}]_{1-x}In_xTe$ ($z \approx 0.35 \div 0.40$) с большим содержанием индия.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные по кинетическим явлениям в четверных

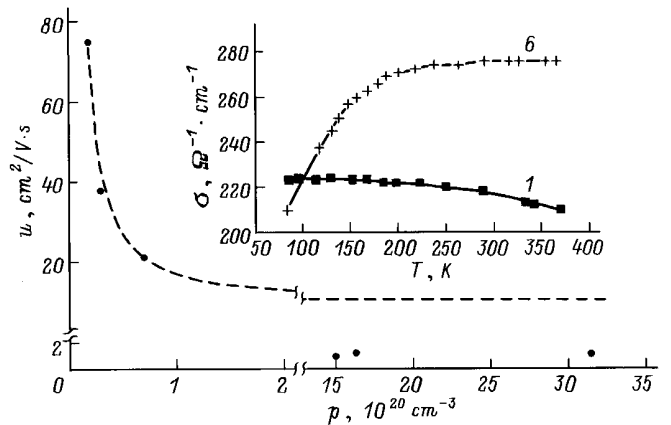


Рис. 2. Зависимость холловской подвижности u от концентрации дырок p в образцах $[(Pb_zSn_{1-z})_{0.95}Ge_{0.05}]_{1-x}In_xTe$ при 77 К (точки). Штриховая линия — зависимость $u \sim p^{-4/3}$, справедливая в случае сильно вырожденного дырочного газа при доминирующем примесном механизме рассеяния, причем $p \approx N_{\text{imp}}$, N_{imp} — концентрация примеси. На вставке — зависимость удельной электропроводности σ от температуры для образцов 1 и 6.

твердых растворах $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-y}\text{Ge}_y\text{Te}$: In находят объяснение в рамках модели, предполагающей существование полосы квазилокальных примесных состояний индия на фоне валентной зоны с энергией $\varepsilon_{\text{In}} \sim 0.3$ эВ и резонансного рассеяния дырок и эти состояния.

Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}* (М., Наука, 1975).
- [2] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [3] Л.Д. Дудкин, Н.А. Ерасова, В.И. Кайданов, Т.Н. Калашникова, Э.Ф. Косолапова. ФТП, **6**, 2294 (1972).
- [4] Г.С. Бушмарина, И.А. Драбкин, В.В. Компаниец, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, М.А. Шахов. ФТТ, **28**, 1094 (1986).
- [5] G.S. Bushmarina, I.A. Drabkin, D.V. Mashovets, R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, M.A. Shachov. Physica B, **169**, 687 (1991).
- [6] С.А. Немов, С.Ф. Мусихин, Д.И. Попов, В.И. Прошин, Д.В. Шамшур. ФТТ, **37**, 3366 (1995).
- [7] С.А. Немов, С.Ф. Мусихин, Р.В. Парфеньев, В.Н. Светлов, Д.И. Попов, В.И. Прошин, Д.В. Шамшур. ФТТ, **37**, 3523 (1995).
- [8] Б.Ф. Грузинов, П.П. Константинов, Б.Я. Мойжес, Ю.И. Равич, Л.М. Сысоева. ФТП, **10**, 497 (1976).
- [9] Г.С. Бушмарина, И.А. Драбкин, М.А. Квантов, О.Е. Квятковский. ФТТ, **32**, 2869 (1990).
- [10] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **26**, 201 (1992).
- [11] В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, И.А. Черник. ФТП, **7**, 759 (1973).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of In additions on kinetic coefficients in $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ solid solutions

S.A. Nемов, V.I. Proshin, S.M. Nahmanson

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

Abstract In quadruple solid solutions $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ ($z = 0.35$ and 0.40) on samples, obtained by using powder metallurgy technology, the effect of the In additions ($5 \div 20$ at.%) on temperature dependences of electrical conductivity σ , Hall coefficient R and Seebeck coefficient S , and also on Hall mobility u have been investigated. The findings: a monotonic character of the dependence of the hole density p on indium content N_{In} with tendency to saturation at a level $p_{\text{max}} \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, a sharp drop of mobility in samples with $p \approx p_{\text{max}}$, change of a character of temperature dependences $R(T)$ and $\sigma(T)$. It has been shown, that these features peculiar to coefficients can be interpreted in terms of In impurity quasilocal states against a background of the valence band spectrum with energy ($\varepsilon_{\text{In}} \sim 0.3$ eV) and resonance hole scattering into these states.

E-mail: nemov@twonet.stu.neva.ru