

Энергетический спектр твердых растворов $(\text{Sn}_{0.65}\text{Pb}_{0.35})_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$

© С.А. Немов, С.Ф. Мусихин, П.А. Осипов, В.И. Прошин

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

(Поступила в Редакцию 7 сентября 1999 г.)

Исследованы удельное сопротивление ρ и термоэдс S слоев твердого раствора $(\text{Sn}_{0.65}\text{Pb}_{0.35})_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$. На зависимостях ρ и S от концентрации дырок в диапазоне $3 \cdot 10^{19} - 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ обнаружены скачки сопротивления и минимумы термоэдс при близких концентрациях дырок $p_1 \approx 9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $p_2 \approx 2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и $p_3 \approx 4.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, свидетельствующие о сложном строении валентной зоны и наличии критических точек в энергетическом спектре дырок. На основе данных для SnTe они идентифицированы как Σ -экстремум, седловая точка $L\Sigma$ и Δ -экстремум соответственно.

Характерной особенностью твердых растворов на основе теллуридов олова, германия и свинца является кристаллизация с заметным отклонением от стехиометрии в сторону избытка халькогена ($\sim 1 \text{ at.}\%$ и более). Образующиеся в результате такого отклонения вакансии в металлической подрешетке электрически активны. Высокие концентрации электрически активных дефектов приводят к тому, что типичные концентрации дырок в SnTe и твердых растворах на его основе составляют $p \sim 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [1]. Столь высокие концентрации носителей тока и собственных дефектов делают управление электрофизическими свойствами указанных твердых растворов с помощью легирования малоэффективным. Исключение составляет примесь индия, растворимость которой в $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ порядка 10–20 mol.% InTe [2–5]. Интересной особенностью массивных образцов $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$, легированных примесью индия, является объемная сверхпроводимость по примесным состояниям In. В частности, в образцах с содержанием InTe 16–20 mol.% достигнута критическая температура $T_c \approx 4 \text{ K}$. Твердые растворы на основе SnTe:In с такими высокими критическими температурами являются перспективными материалами для создания сверхпроводящих болометров, работающих в области гелиевых температур. Однако отсутствие данных о зонной структуре твердого раствора $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ в широком диапазоне энергий затрудняет интерпретацию экспериментальных данных и выделение вклада примеси In в явления переноса. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка изучения зонного спектра твердого раствора $(\text{Sn}_{0.65}\text{Pb}_{0.35})_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ в широком диапазоне концентраций носителей тока ($p \sim 3 \cdot 10^{19} - 6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$).

1. Исследованные образцы

Возможное практическое применение твердых растворов на основе SnTe:In связано с изготовлением тонких слоев. В настоящей работе были исследованы слои, изготовленные из шихты, в качестве которой использовались массивные образцы работы [6] состава $[(\text{Sn}_{0.65}\text{Pb}_{0.35})_{0.95}\text{Ge}_{0.05}]_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с содержанием индия в шихте $x = 0.05 - 0.20$. Они были изготовлены метал-

локерамическим способом. Синтез слитков проводился в вакууме сплавлением исходных компонентов полупроводниковой чистоты. После измельчения слитков (средний размер зерна $d \approx 0.1 \text{ mm}$) проводилось теплое прессование при температуре 350°C . Затем образцы отжигались в вакууме при температуре 600°C в течение 120 часов. Проведенный рентгеноспектральный микроанализ не выявил в образцах второй фазы.

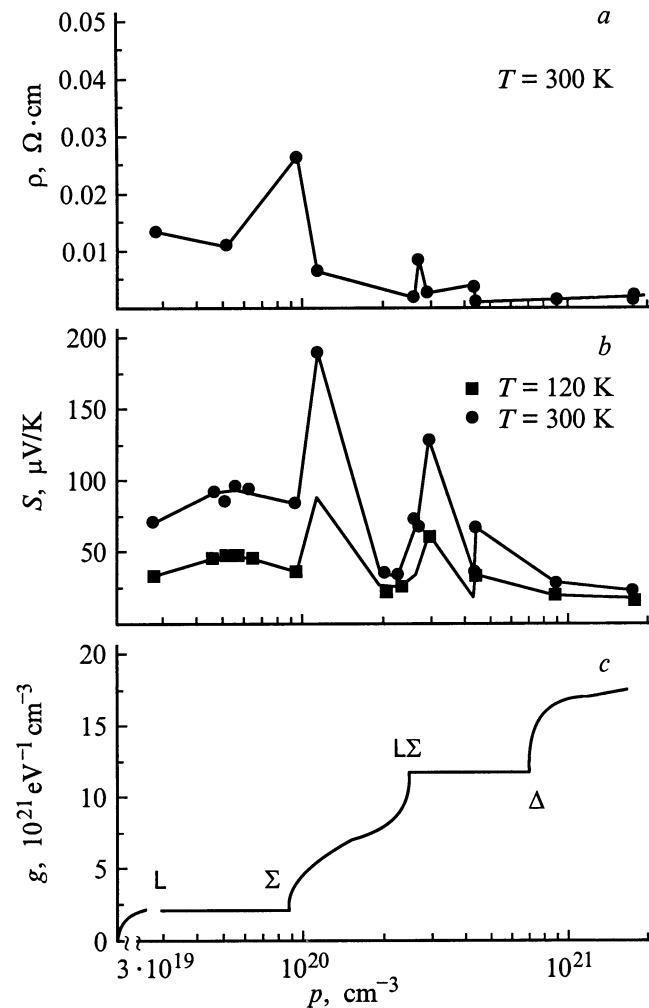
Исследованные слои были изготовлены методом импульсного лазерного напыления с использованием керамических образцов в качестве мишеней. Метод импульсного лазерного напыления обеспечивает, как правило, конгруэнтное испарение многоэлементных мишеней и позволяет получать пленки, состав которых незначительно отличается от состава шихты. Однако при напылении твердого раствора $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}:\text{In}$ распределение In по толщине пленки оказывается неоднородным. Ранее было установлено, что для улучшения однородности распределения примеси In по толщине слоев $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ в состав твердого раствора необходимо добавлять Ge [7–8]. Этим обосновывается выбор состава материала мишени.

Изменение концентрации дырок в пленках и соответственно смещение уровня Ферми в энергетическом спектре осуществлялось путем вариации условий напыления (в частности, температуры подложки, энергии лазерного импульса и крутизны его переднего фронта) и содержания индия в шихте.

Положительные знаки коэффициента термоэдс (S) и коэффициента Холла (R) в исследованных тонких слоях свидетельствуют о дырочном типе проводимости образцов. Малость величин S и R указывает на высокие концентрации носителей тока и на сильное вырождение дырочного газа. Концентрацию дырок в слоях мы определяли из данных по эффекту Холла при комнатной температуре по формуле $p = (eR)^{-1}$. В работе исследовались достаточно толстые пленки (с толщиной 110–190 nm) с высокой концентрацией дырок (в диапазоне $3 \cdot 10^{19} - 6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), в связи с этим в исследованных пленках не проявляются эффекты, связанные с размерным квантованием, а электрофизические параметры пленок и массивных образцов при одинаковых концентрациях дырок близки.

2. Экспериментальные данные и их обсуждение

В работе измерены температурные зависимости удельного сопротивления (ρ), коэффициентов Холла (R) и Зеебека (S) в диапазоне температур 77–400 К. Они подобны исследованным ранее в SnTe [10]. Поскольку ярких особенностей на температурных зависимостях кинетических коэффициентов не наблюдалось, обратимся к их концентрационным зависимостям. Рассмотрим начнем с данных по удельному сопротивлению (см. рисунок, *a*). Видно, что с увеличением концентрации дырок удельное сопротивление слоев в среднем, как и следовало ожидать, падает. Вместе с тем на кривой $\rho(p)$ наблюдается несколько четко выраженных скачков сопротивления, расположенных при концентрациях дырок $p_1^s = 9 \cdot 10^{19}$, $p_2^s = 3 \cdot 10^{20}$ и $p_3^s = 4.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ соответственно.



Изотермы концентрационных зависимостей удельного сопротивления (*a*) и коэффициента термоэдс (*b*) в твердом растворе $(\text{Sn}_{0.65}\text{Pb}_{0.35})_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}:\text{In}$. Энергетический спектр SnTe (по данным [9]) (*c*).

Наблюдаемые скачки сопротивления указывают на сложное строение валентной зоны твердого раствора и наличие критических точек в энергетическом спектре дырок. Скачок сопротивления обусловлен прохождением уровня Ферми через особую точку энергетического спектра. При этом на энергетической зависимости времени релаксации появляется излом, что в свою очередь должно приводить к появлению минимума на термоэдс (как известно, в случае сильного вырождения величина коэффициента термоэдс $S \sim \left(\frac{d \ln \tau}{d \ln \varepsilon}\bigg|_{\varepsilon_F} + \frac{3}{2}\right)$). Поэтому экспериментальные данные по термоэдс могут служить дополнительным свидетельством существования критических точек в энергетическом спектре.

Как видно из рисунка, *b*, зависимость термоэдс от концентрации дырок $S(p)$ также имеет сложный немонотонный вид и характеризуется наличием нескольких четко выраженных минимумов, при критических концентрациях дырок $p_1^s = 9 \cdot 10^{19}$, $p_2^s = 2.5 \cdot 10^{20}$ и $p_3^s = 4.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ соответственно. Характерно, что отмеченные особенности наблюдаются как при низких температурах $T \sim 120 \text{ K}$, так и при комнатной температуре. Сопоставление данных по ρ и S (см. рисунок, *a* и *b*) обнаруживает ярко выраженную корреляцию. Скачки электрического сопротивления слоев и провалы (минимумы) термоэдс на изотермах зависимостей ρ и S от холловской концентрации дырок наблюдаются при близких значениях энергии Ферми.

Для идентификации критических точек необходима информация о строении валентной зоны твердого раствора. К сожалению, в литературе эти данные для исследованного твердого раствора отсутствуют, однако учитывая подобие структуры валентных зон соединений A^4B^6 , можно ожидать, что энергетические спектры твердых растворов на основе SnTe и теллурида олова будут подобны. Расчеты зонной структуры соединений A^4B^6 с кубической решеткой показывают, что основной экстремум валентной зоны расположен в L -точках зоны Бриллюэна. Кроме того, в валентной зоне имеются две группы особых точек спектра, расположенных в точках Σ и Δ на осях 2-го и 4-го порядков соответственно. Для этих осей характерно наличие больших эффективных масс дырок (больших массы свободного электрона). В зависимости от знака тяжелых масс эти точки могут быть либо точками экстремума (2-й и 3-й экстремумы валентной зоны), либо седловыми точками. Из расчетов зонной структуры и топологических соображений следует, что если в точках Σ находятся экстремумы валентной зоны, то возникает еще группа седловых точек в направлении $L\Sigma$. По данным работы [9], критические точки спектра на осях 2-го Σ и 4-го порядков Δ в SnTe являются точками экстремумов. В этом случае, как указывалось выше, в спектре появляются седловые точки в направлении $L\Sigma$ (см. рисунок, *c*).

Сопоставление критических концентраций дырок в твердом растворе $(\text{Sn}_{0.65}\text{Pb}_{0.35})_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}:\text{In}$ в SnTe (по данным работы [9]) обнаруживает их близость (см. рисунок, *c*). Это позволяет идентифицировать критиче-

ские точки энергетического спектра при $p_1 = 9 \cdot 10^{19}$, $p_2 = 3 \cdot 10^{20}$ и $p_3 = 4.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ как Σ -экстремум ($\sim 9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ в SnTe), седловую точку $L\Sigma$ ($\sim 2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ в SnTe) и Δ -экстремум ($\sim 7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ в SnTe) соответственно. Некоторое небольшое расхождение величин критических концентраций дырок в твердом растворе и в SnTe, по-видимому, связано с зависимостью положения критических точек спектра от соотношения компонентов твердого раствора.

Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. Наука, М. (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. Shamshour, M.A. Shachov. Physica **B169**, 687 (1991).
- [6] Г.С. Бушмарина, И.А. Драбкин, В.В. Компаниец, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, М.А. Шахов. ФТТ **28**, 4, 1094 (1986).
- [7] Д.И. Попов, С.Ф. Мусихин, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Т.Л. Макарова, В.Н. Светлов. ФТТ **37**, 1, 194 (1995).
- [8] С.А. Немов, С.Ф. Мусихин, Р.В. Парфеньев, В.Н. Светлов, Д.Н. Попов, В.И. Прошин, Д.В. Шамшур. ФТТ **37**, 11, 3523 (1995).
- [9] Г.С. Бушмарина, К.А. Драбкин, М.А. Квантов, О.Е. Квятковский. ФТТ **32**, 10, 2869 (1990).
- [10] A. Sagar, R.C. Miller. Proc Int. Conf. Exeter (1962).