

# Резонансный уровень галлия в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ под давлением

© Е.П. Скипетров<sup>¶</sup>, А.В. Голубев<sup>†</sup>, В.Е. Слынько\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),  
119992 Москва, Россия

<sup>†</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах),  
119992 Москва, Россия

\* Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,  
274001 Черновцы, Украина

(Получена 20 июля 2006 г. Принята к печати 28 июля 2006 г.)

Исследовано влияние давления на электрофизические свойства сплава  $n-Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x = 0.21$ ), легированного галлием. Обнаружены уменьшение концентрации свободных электронов с ростом температуры и увеличение концентрации при увеличении давления, свидетельствующие о стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем галлия. В рамках двухзонного закона дисперсии Кейна по экспериментальным данным рассчитаны зависимости концентрации электронов и энергии Ферми от давления. Предложена диаграмма перестройки энергетического спектра носителей заряда в  $Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$  под давлением, и определена скорость движения резонансного уровня галлия относительно середины запрещенной зоны под действием давления.

PACS: 71.20.Nr, 71.55.-i, 72.20.Mu

## 1. Введение

Хорошо известно, что легирование теллурида свинца галлием приводит к возникновению глубокого уровня  $E_{Ga}$ , расположенного в запрещенной зоне примерно на 70 мэВ ниже дна зоны проводимости [1,2]. Кроме того, недавно было показано, что в твердых растворах на основе теллурида свинца ( $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ,  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ) примесь галлия может индуцировать появление второго глубокого уровня  $E_{Ga}$ , расположенного гораздо выше по энергии [3–5]. В частности, в  $PbTe$  этот уровень должен быть резонансным, стабилизирующим уровень Ферми в зоне проводимости, а в сплавах  $Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$  — подниматься еще выше относительно дна зоны  $L_6^-$  с ростом содержания олова ( $x < 0.35$ ) [5].

Для окончательного решения вопроса о стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем галлия, находящимся в зоне проводимости, и определения его энергетического положения были бы чрезвычайно полезными прямые экспериментальные подтверждения его существования. Такие данные могут быть получены при исследовании перестройки энергетического спектра носителей заряда в легированных галлием сплавах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  под давлением. В отсутствие резонансного уровня в окрестности уровня Ферми концентрация свободных электронов должна оставаться постоянной и не изменяться под давлением. В случае стабилизации уровня Ферми резонансным примесным уровнем перестройка электронной структуры под действием давления должна приводить к перераспределению электронов между зоной проводимости и резонансным уровнем и в конечном счете к изменению концентрации свободных электронов.

До сих пор экспериментальных данных о движении примесных уровней галлия в сплавах на основе теллурида свинца относительно краев энергетических зон под давлением было совсем немного, а их интерпретация неоднозначна и в ряде случаев противоречива. В первых работах, посвященных этой проблеме [6,7], на основе анализа результатов измерения кинетических эффектов делался вывод о том, что в  $n-Pb_{1-x}Ge_xTe:Ga$  ( $x = 0, 0.03, 0.05$ ) и  $n-Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$  ( $x = 0.18, 0.30$ ) при комнатной температуре под действием давления уровень Ферми сдвигается в сторону валентной зоны, практически не изменяя своего положения относительно дна зоны проводимости. При этом авторы вообще не привлекали представления о формировании глубокого примесного уровня галлия. В то же время полученные ими барические зависимости энергии уровня Ферми вполне могут рассматриваться как свидетельство существования глубокого уровня галлия, изменяющего свое положение относительно краев зон под действием давления и стабилизирующего уровень Ферми в пределах запрещенной зоны в исследованных диапазонах составов и давлений.

Исследование влияния гидростатического сжатия на гальваномагнитные и осцилляционные эффекты в сплавах  $Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$  ( $0.19 \leq x \leq 0.30$ )  $n$ - и  $p$ -типа проводимости при температуре  $T = 4.2$  К показало, что под действием давления происходит уменьшение концентрации электронов и  $n$ - $p$ -конверсия в образцах  $n$ -типа и возрастание концентрации дырок в образцах  $p$ -типа [8]. При этом в области  $n$ - $p$ -конверсии наблюдался практически скачкообразный переход уровня Ферми из валентной зоны в зону проводимости, указывающий на отсутствие локальных уровней в запрещенной зоне. Позднее в [9] при исследовании действия гидростатического сжатия на электрофизические свойства  $Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$  ( $x = 0.19$ ), облученного быстрыми электронами, также

<sup>¶</sup> E-mail: skip@mig.phys.msu.ru  
Fax: (095) 9328876

наблюдались скачкообразные переходы уровня Ферми из зоны проводимости в валентную зону. Однако при увеличении потока облучения точка инверсии знака на барической зависимости коэффициента Холла сдвигалась в область высоких давлений, а в образце, облученном максимальным потоком электронов  $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , концентрация электронов оставалась постоянной в интервале давлений  $P \leq 16$  кбар.

Вообще говоря, результаты работ [8,9] не дают прямой информации об энергетическом положении примесных уровней галлия. Однако тот факт, что в облученном максимальным потоком электронов образце концентрация электронов не изменялась под давлением, т.е. вела себя так же, как и в нелегированных кристаллах, позволяет предположить, что резонансный уровень галлия расположен заметно выше максимального положения уровня Ферми в облученных электронами кристаллах.

В настоящей работе для получения прямых экспериментальных доказательств существования резонансного уровня галлия и построения диаграммы перестройки энергетического спектра носителей заряда в легированных галлием сплавах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  под действием давления исследованы гальваномагнитные свойства  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:Ga}$  ( $x = 0.21$ ), в котором в соответствии с данными, полученными ранее в работе [5], уровень Ферми должен быть стабилизирован резонансным уровнем галлия, расположенным высоко в зоне проводимости.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллические образцы  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:Ga}$  ( $x = 0.21$ ) были вырезаны из слитка с номинальными концентрациями олова  $x = 0.16$  и галлия  $C_{\text{Ga}} = 0.4$  мол%, синтезированного методом Бриджмена. Методики определения состава матрицы и концентрации примеси в образцах, приготовления образцов к измерениям, а также их основные параметры при  $T = 4.2$  К приведены в работе [5].

Для получения гидростатических давлений до 16 кбар использовалась камера высокого давления из термообработанной бериллиевой бронзы [10,11], рабочий канал которой заполнялся передающей давление смесью керосин–масло–пентан. Величина давления в камере при гелиевых температурах определялась бесконтактным индукционным методом по сдвигу критической температуры перехода олова в сверхпроводящее состояние [12].

При каждом давлении измерялись температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$  в интервале температур  $4.2 \leq T \leq 300$  К и в магнитных полях  $B \leq 0.1$  Тл. Для контроля обратимости изменения параметров образца в исследованном диапазоне давлений после достижения максимального давления в камере оно понижалось и аналогичные измерения проводились при давлении, близком к атмосферному.

## 3. Влияние давления на электрофизические свойства

Обнаружено, что во всем исследованном интервале давлений температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла (рис. 1) имеют „металлический“ вид: при понижении температуры сопротивление уменьшается и выходит на насыщение, коэффициент Холла  $R_H$  имеет отрицательный знак во всем исследованном диапазоне температур. Однако при повышении температуры коэффициент Холла изменяется аномальным образом: величина  $R_H$  увеличивается более чем вдвое в исследованном диапазоне температур, что типично для легированных галлием сплавов  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  и связывается со стабилизацией уровня Ферми резонансным уровнем галлия  $E_{\text{Ga}}$ , расположенным в зоне проводимости [1,5].

При повышении давления значения удельного сопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$  во всем температурном интервале уменьшаются, причем величина  $\rho$  при  $T = 4.2$  К выходит на насыщение при  $P > 7$  кбар. Поэтому холловская подвижность ( $\mu_H$ ) при гелиевой температуре составляющая величину  $\sim 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , изменяется под давлением немонотонно — сначала увеличивается, в области давлений 5–10 кбар проходит через максимум, а затем уменьшается (рис. 2). При комнатной

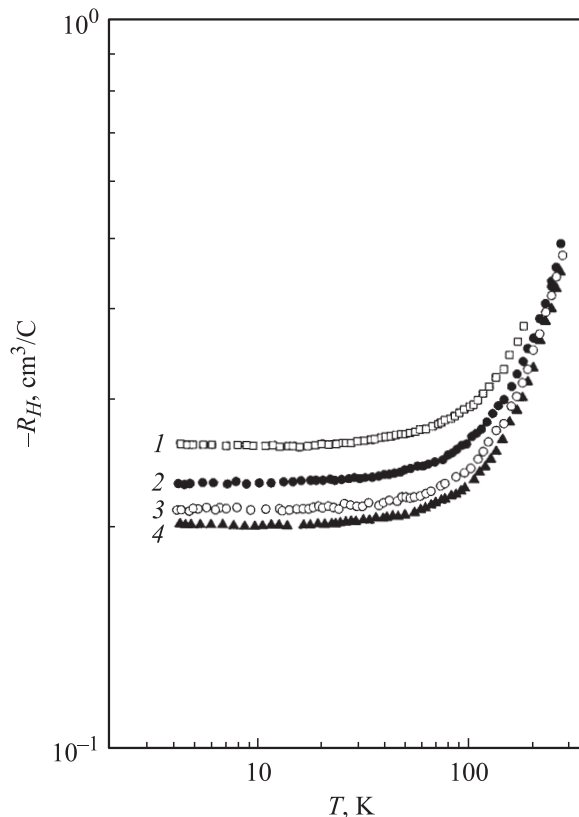
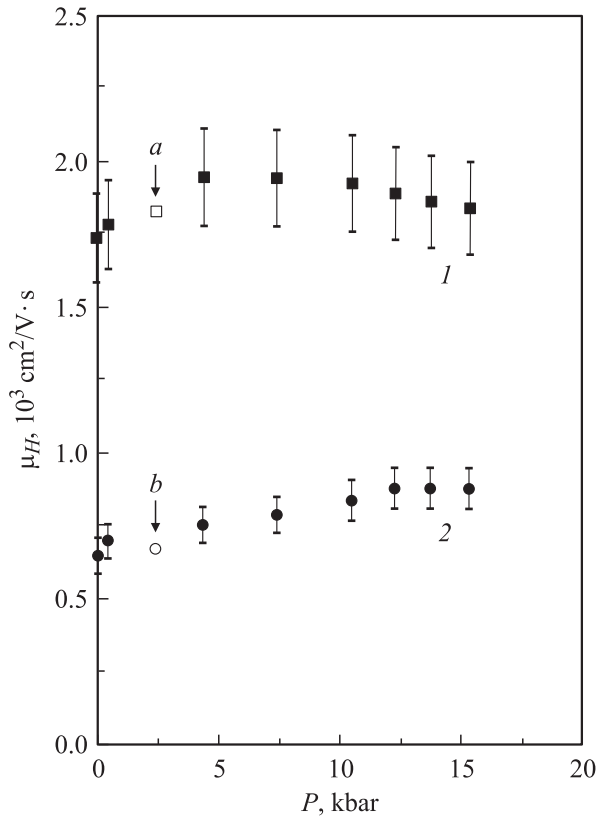


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла  $\text{Pb}_{0.79}\text{Sn}_{0.21}\text{Te:Ga}$  при различных давлениях.  $P$ , кбар: 1 — 0.5, 2 — 4.4, 3 — 10.5, 4 — 15.3.



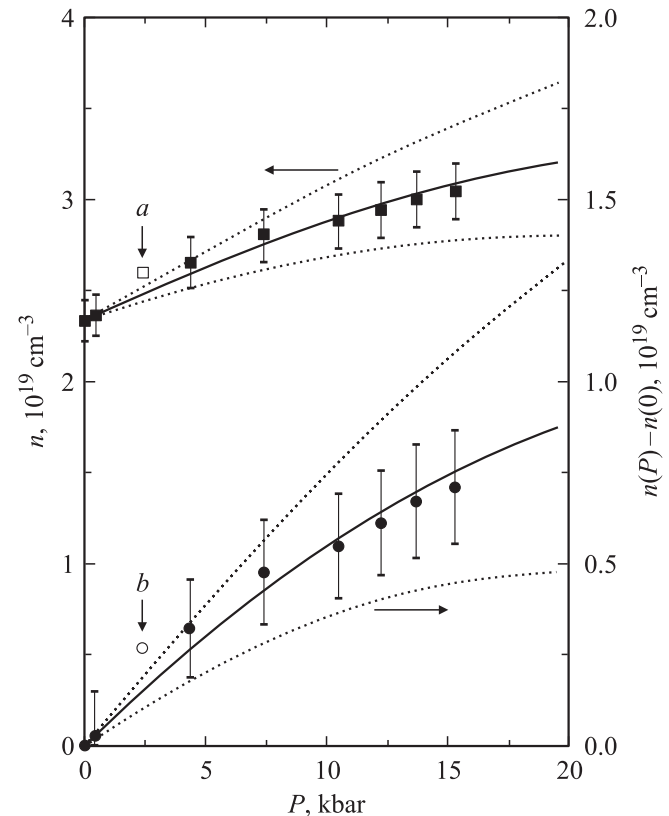
**Рис. 2.** Зависимости холловской подвижности электронов в  $Pb_{0.79}Sn_{0.21}Te:Ga$  от давления (точки  $a, b$  получены при уменьшении давления).  $T, K$ : 1 — 4.2, 2 — 270.

температуре замедления уменьшения величин  $\rho$  и  $R_H$  под давлением не происходит и максимум на барической зависимости подвижности не наблюдается.

Указанные изменения электрофизических параметров под давлением связаны, очевидно, с переходом через бесщелевое состояние, индуцированное давлением. По нашим оценкам, в исследованном сплаве  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  бесщелевое состояние при температуре  $T = 4.2$  К достигается при  $P \approx 10$  кбар. При переходе через бесщелевое состояние эффективная масса электронов на уровне Ферми проходит через минимум, а подвижность электронов — через максимум. Сдвиг максимума холловской подвижности в сторону меньших давлений от точки перехода в бесщелевое состояние типичен для всех твердых растворов на основе халькогенидов свинца [13,14] и объясняется обычно монотонным сдвигом минимума на барической зависимости эффективной массы на уровне Ферми, связанным с асимметрией этой зависимости в рамках 6-зонных моделей энергетического спектра носителей заряда. При комнатной температуре бесщелевое состояние должно достигаться при существенно более высоких давлениях ( $P \approx 25$  кбар). Поэтому в исследованном диапазоне давлений максимум подвижности не наблюдается и холловская подвижность электронов монотонно увеличивается с ростом давления за счет уменьшения эффективной массы электронов.

#### 4. Перестройка электронной структуры под давлением

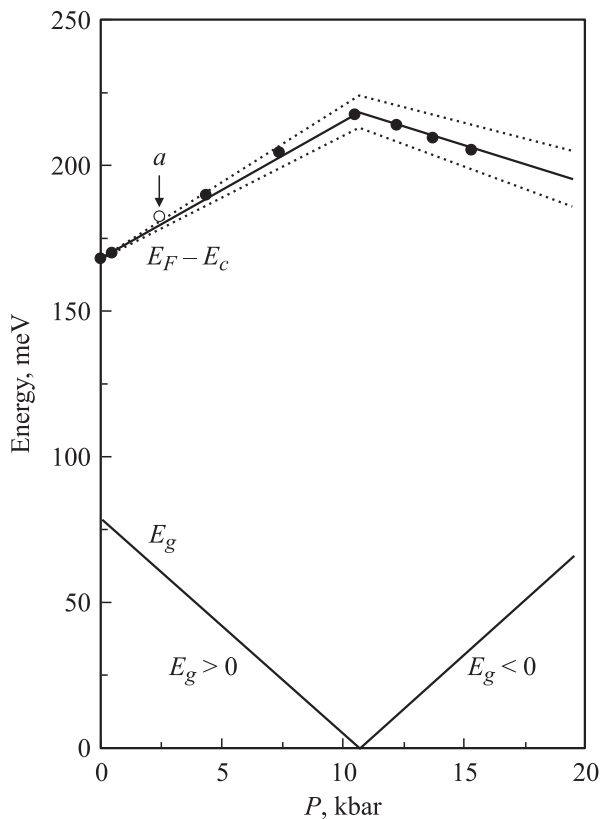
Экспериментальные значения коэффициента Холла при гелиевой температуре использованы нами для расчета зависимостей концентрации свободных электронов и энергии Ферми относительно дна зоны проводимости от давления (точки на рис. 3–5). Концентрация электронов, определенная как  $n = 1/e|R_H|$ , монотонно увеличивается с ростом давления (для сравнения на рис. 3 представлена также зависимость изменения концентрации электронов  $n(P) - n(0)$  от давления). Относительное изменение концентрации электронов под давлением невелико — чуть более 30%, но абсолютная величина изменения концентрации довольно значительна и достигает  $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Необходимо отметить, что само по себе изменение концентрации свободных электронов под давлением свидетельствует о присутствии глубокого резонансного уровня в энергетическом спектре носителей заряда и указывает на изменение положения этого уровня относительно дна зоны проводимости и перетекание электронов с резонансного уровня в зону проводимости под давлением.



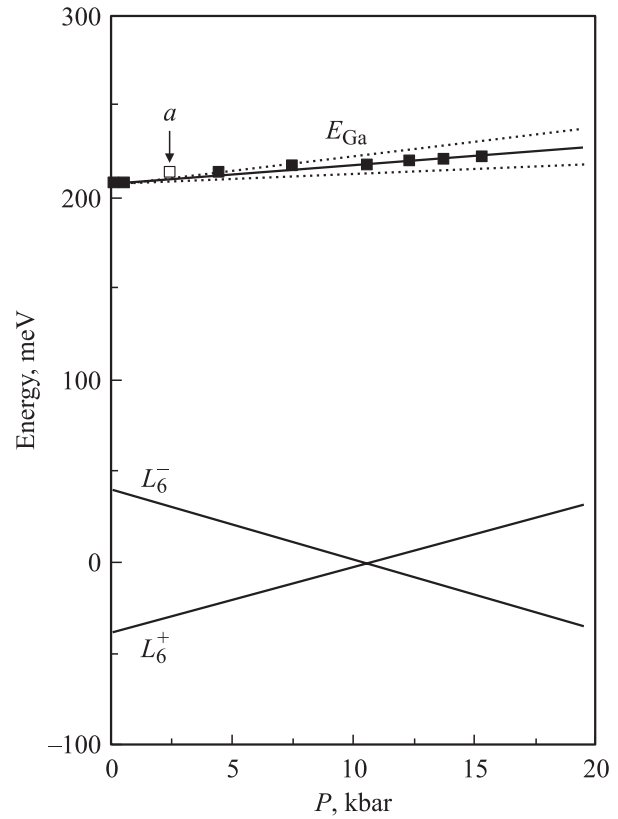
**Рис. 3.** Зависимости концентрации электронов и изменения концентрации электронов в  $Pb_{0.79}Sn_{0.21}Te:Ga$  от давления (точки  $a, b$  получены при уменьшении давления). Линии — расчет в рамках закона дисперсии Кейна в предположении движения уровня галлия со скоростью  $d(E_{Ga} - E_i)/dP = (1.1 \pm 0.5) \text{ мэВ/кбар}$ .

Энергия Ферми вычислялась по значениям концентрации электронов в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна (методика расчета для твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  подробно описана в работе [5]). Полученная таким образом зависимость энергии Ферми  $E_F$  относительно дна зоны проводимости  $E_c$  от давления представлена на рис. 4, где также показана теоретическая барическая зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  сплава  $Pb_{0.79}Sn_{0.21}Te$ . Хорошо видно, что до точки инверсии зон в  $L$  (в области нормального спектра) энергия Ферми увеличивается, а после точки инверсии зон в  $L$  (в области инверсного спектра) — уменьшается. Изменения энергии Ферми под давлением происходят примерно по линейным законам, но с разными скоростями до и после реализации бесщелевого состояния.

Полученные по экспериментальным данным зависимости концентрации электронов и положения уровня Ферми в  $Pb_{0.79}Sn_{0.21}Te:Ga$  от давления позволяют нам предложить следующую модель перестройки энергетического спектра носителей заряда в исследованном сплаве под действием гидростатического сжатия (рис. 5). При инверсии зон в  $L$  в исследованном диапазоне давлений резонансный уровень галлия и стабилизированный им уровень Ферми движутся практически по линейному



**Рис. 4.** Зависимости энергии Ферми и ширины запрещенной зоны  $Pb_{0.79}Sn_{0.21}Te:Ga$  от давления (точка  $a$  получена при уменьшении давления). Линии — расчет в рамках закона дисперсии Кейна в предположении движения уровня галлия со скоростью  $d(E_{Ga} - E_i)/dP = (1.1 \pm 0.5)$  мэВ/кбар.



**Рис. 5.** Движение уровня Ферми в  $Pb_{0.79}Sn_{0.21}Te:Ga$  относительно краев зон в  $L$  под действием давления (точка  $a$  получена при уменьшении давления). Линии — расчет в рамках закона дисперсии Кейна в предположении движения уровня галлия со скоростью  $d(E_{Ga} - E_i)/dP = (1.1 \pm 0.5)$  мэВ/кбар.

закону, медленно смещаясь вверх по энергии относительно середины запрещенной зоны. Такое поведение уровня Ферми под давлением наблюдалось ранее при исследовании кристаллов  $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ ,  $PbTe:Cr$  [1,2,15] и, с нашей точки зрения, однозначно подтверждает гипотезу о стабилизации уровня Ферми резонансным примесным уровнем галлия  $E_{Ga}$  в твердых растворах  $n-Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$ .

Для определения скорости движения резонансного уровня галлия относительно середины запрещенной зоны  $E_i$  под давлением мы провели сравнение экспериментальных данных (точки на рис. 3–5) с теоретическими зависимостями (линии на рис. 3–5), рассчитанными в рамках закона дисперсии Кейна [5]. При этом предполагалось, что перестройка энергетического спектра носителей заряда под давлением происходит в условиях стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем галлия, уровень галлия движется по линейному закону относительно середины запрещенной зоны в  $L$ , и варьировалась скорость движения уровня  $d(E_{Ga} - E_i)/dP$ . Оказалось, что теоретические зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными, а наилучшего согласия теории и эксперимента

удалось добиться при скорости движения уровня галлия  $d(E_{Ga} - E_i)/dP = (1.1 \pm 0.5)$  мэВ/кбар.

В заключение отметим, что до выполнения настоящей работы считалось, что галлий является единственной примесью с переменной валентностью, не приводящей к появлению глубокого примесного уровня в одной из разрешенных зон теллурида свинца. Кроме того, под действием давления уровень галлия  $E_{Ga1}$ , расположенный в запрещенной зоне  $PbTe$ , движется, по-видимому, параллельно дну зоны проводимости [16,17]. В то же время глубокие уровни других примесей с переменной валентностью (In, Cr, Yb) не привязаны к краям разрешенных зон и довольно медленно сдвигаются относительно середины запрещенной зоны под действием давления. Теперь же становится ясно, что примесь галлия индуцирует появление двух различных глубоких уровней,  $E_{Ga1}$  и  $E_{Ga}$ , расположенных в запрещенной зоне и зоне проводимости  $PbTe$  соответственно. В твердых растворах  $n-Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$  резонансный уровень  $E_{Ga}$  движется почти параллельно дну зоны проводимости при изменении концентрации олова [5] и слегка смещается вверх по энергии относительно середины запрещенной зоны при гидростатическом сжатии легированных кристаллов. При этом скорость его движения под давлением практически совпадает с соответствующими величинами для уровней индия и хрома [1,2,15].

## 5. Заключение

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, позволяют заключить, что легирование галлием приводит к появлению резонансного уровня  $E_{Ga}$ , стабилизирующего уровень Ферми в зоне проводимости сплавов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$   $n$ -типа проводимости. Предложена модель перестройки электронной структуры сплава  $n-Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$  под давлением и в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна рассчитаны зависимости от давления концентрации электронов и энергии Ферми, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными. Показано, что при инверсии зон в  $L$  под действием давления резонансный уровень галлия  $E_{Ga}$ , стабилизирующий уровень Ферми, движется практически по линейному закону, медленно смещаясь вверх по энергии относительно середины запрещенной зоны со скоростью  $d(E_{Ga} - E_i)/dP = (1.1 \pm 0.5)$  мэВ/кбар.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-17119) и Совета по грантам президента РФ (грант НШ-5248.2006.2).

## Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [2] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172**, 875 (2002).

- [3] E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, L.A. Skipetrova, V.V. Belousov, A.M. Mousalitin. J. Cryst. Growth, **210**, 292 (2000).
- [4] E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, O.S. Volkova, E.I. Slyn'ko, A.M. Mousalitin. Mater. Sci. Eng. B, **91–92**, 416 (2002).
- [5] Е.П. Скипетров, Е.А. Зверева, Н.Н. Дмитриев, А.В. Голубев, В.Е. Слынько. ФТП, **40**, 922 (2006).
- [6] А.А. Аверкин, Г.С. Бушмарина, И.А. Драбкин, Ю.З. Санфиоров. ФТП, **12**, 2219 (1978).
- [7] А.А. Аверкин, Г.С. Бушмарина, И.А. Драбкин, Ю.З. Санфиоров. ФТП, **15**, 197 (1981).
- [8] Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, С.М. Чудинов, О.Б. Яценко. Письма ЖЭТФ, **31**, 304 (1980).
- [9] Е.П. Скипетров. ФТП, **29**, 1416 (1995).
- [10] Е.С. Ицкевич, А.Н. Вороновский, А.Ф. Гаврилов, В.А. Сухопаров. ПТЭ, 161 (1966).
- [11] Н.Б. Брандт, Я.Г. Пономарев. ЖЭТФ, **55**, 1215 (1968).
- [12] L.D. Jennings, C.A. Swenson. Phys. Rev., **112**, 31 (1958).
- [13] J. Melngailis, J.A. Kafalas, T.C. Harman. J. Phys. Chem. Sol. Suppl., **32**, 407 (1971).
- [14] J. Melngailis, T.C. Harman, J.A. Kafalas. In: *Physics of IV–VI Semiconductors*, ed. by S. Rabii (N.Y.–London, Gordon and Breach, 1974) p. 59.
- [15] Л.М. Каширская Л.И. Рябова, О.И. Тананаева, Н.А. Широкова. ФТП, **24**, 1349 (1990).
- [16] Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, А.М. Гаськов, В.П. Зломанов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. ФТП, **17**, 87 (1983).
- [17] Б.А. Акимов, А.В. Албул, Е.В. Богданов, В.Ю. Ильин. ФТП, **28**, 232 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

## Resonant gallium level in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alloys under pressure

E.P. Skipetrov, A.V. Golubev<sup>†</sup>, V.E. Slynko\*

Low Temperature Physics Department,  
Faculty of Physics, Moscow State University,  
119992 Moscow, Russia

<sup>†</sup> Faculty of the Material Science,  
Moscow State University,  
119992 Moscow, Russia

\* Institute of the Material Science Problems,  
Chernovtsy Department,  
247001 Chernovtsy, Ukraine

**Abstract** The effect pressure on the galvanomagnetic properties of  $n-Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x = 0.21$ ) alloys doped with gallium is investigated. The decrease of the free electron concentration with the increase of temperature and the increase of electron concentration under pressure, indicating the stabilization of the Fermi level by the resonant gallium level, were revealed. Using experimental data obtained the pressure dependences of the electron concentration and the Fermi energy were calculated in the frame of the two-band Kane dispersion relation. The diagram of the charge carrier energy spectrum reconstruction in  $Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$  under pressure is proposed and the rate of the gallium resonant level movement with respect to the middle of the gap under pressure is determined.