

УДК 537.311.322

© 1993

ИНВЕРСИЯ ЗОН В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ТИПА A^4B^6 , СВЯЗАННАЯ С ФЛУКТУАЦИЯМИ ЛОКАЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ИЛИ С ЛОКАЛЬНЫМИ ФЛУКТУАЦИЯМИ СОСТАВА

Б. А. Волков, А. Е. Свистов

Рассмотрены два механизма образования крупномасштабных флуктуаций зонной структуры, приводящих к инверсии термов, образующих зону проводимости и валентную зону в узкощелевых полупроводниках типа A^4B^6 . Показано, что в таких материалах деформационное поле точечных дефектов обуславливает инверсию зон в окрестности дефектов. Это приводит к образованию дополнительного резонансного уровня точечного дефекта, энергия которого в первом приближении не зависит от типа дефекта и изменяется коррелированно с энергией основных экстремумов зон в L -точке. Показано, что наличие сопровождающихся инверсией зон крупномасштабных флуктуаций состава в твердых растворах на основе полупроводников типа A^4B^6 обуславливает ряд экспериментальных эффектов, связывавшихся ранее с проявлением глубоких уровней в этих соединениях.

Высокие значения диэлектрической проницаемости и малые эффективные массы свободных носителей в узкощелевых полупроводниках типа A^4B^6 приводят к тому, что дальнедействующая часть кулоновского потенциала дефектов сильно заэкранирована. В этом случае не применим метод эффективной массы, а для расчета энергии уровней, обусловленных центральной частью потенциала дефекта, необходима информация о зонной структуре во всей зоне Бриллюэна [1]. Такие энергетические уровни могут быть расположены как в запрещенной зоне, так и в континууме разрешенных зон, причем их энергия не должна коррелировать с положением экстремумов зон при варьировании состава полупроводника, гидростатического давления или температуры. Не должно быть также значительной гибридизации этих уровней с разрешенными зонами. Вероятность обнаружения таких уровней вблизи основных экстремумов зоны проводимости или валентной зоны невелика, поскольку средняя по зоне Бриллюэна энергетическая щель ~ 1 эВ, а ширина запрещенной зоны в L -точках $E_g \sim 0.1$ эВ.

Однако практически во всех полупроводниках типа A^4B^6 вблизи основных экстремумов зон в L -точке экспериментально обнаружен один или несколько уровней [1, 2]. Энергия некоторых из них при изменении состава полупроводника [3] или гидростатического давления [4] изменяется так же, как и положение одного из экстремумов зон. В твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x \geq 0.15$) наблюдалась также сильная гибридизация одного из уровней с зоной L_6^+ (валентная зона в $PbSe$) [5].

В данной работе показано, что если в отдельных областях кристалла зона проводимости и валентная зона в L -точке инвертируются, то значительное число экспериментальных данных может быть объяснено без введения предположения о наличии глубокого уровня, обусловленного центральной частью потенциала дефекта, как это делалось ранее. Проанализированы два механизма образования таких областей в полупроводнике. Первый механизм связан с деформационным сдвигом зон вблизи точечных дефектов, второй — с наличием крупномасштабных негауссовских флуктуаций состава в твердых растворах на основе A^4B^6 .

1. Упругое поле деформаций точечных дефектов в полупроводниках типа A^4B^6

Полупроводники типа A^4B^6 характеризуются малой шириной запрещенной зоны E_g и относительно высоким коэффициентом ее барического изменения (~ 10 мэВ/кбар) [6]. Поэтому под действием поля упругой деформации в окрестности дефекта могут существенно изменяться E_g , закон дисперсии и концентрация свободных носителей. Поскольку даже наиболее совершенные монокристаллы таких полупроводников характеризуются высокой концентрацией точечных дефектов ($\sim 10^{17} - 10^{18}$ см $^{-3}$) [1], то такие флуктуации закона дисперсии могут обуславливать некоторые экспериментальные эффекты, связывавшиеся ранее с проявлением глубоких уровней.

В изотропном континуальном приближении вектор смещений атомов решетки вокруг точечного дефекта на расстоянии r от него имеет вид [7]

$$u(r) = \frac{\Omega_0}{12\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \text{grad} \frac{1}{r}, \quad (1)$$

где ν — коэффициент Пуассона; Ω_0 — константа, характеризующая дефект, абсолютная величина которой порядка куба постоянной решетки (из соображений размерности). При упругой деформации кубического кристалла энергия экстремума зоны, расположенного в одной из L -точек, изменяется на величину [8]

$$\delta E = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) D_d + \varepsilon_{zz} D_u, \quad (2)$$

где ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} — компоненты тензора деформации решетки, а D_d и D_u — компоненты тензора деформационного потенциала в главных осях эллипсоида вращения, образующего поверхность Ферми.

Из соотношения (1) следует, что в изотропном приближении сумма диагональных компонент тензора деформации кристалла в окрестности дефекта равна нулю [7]

$$\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = \text{div}(u) = 0. \quad (3)$$

С учетом (1)–(3) смещение зон вблизи дефекта определяется только сдвиговой компонентой деформационного потенциала D_u

$$\delta E = D_u - \frac{\Omega_0(1+\nu)}{12\pi(1-\nu)} r^{-3} (1 - 3 \cos^2 \alpha), \quad (4)$$

где α — угол между осью вращения эллипсоида и направлением вектора r .

Функция $z(\rho, \alpha) = \rho^{-3}(1 - 3 \cos^2 \alpha)$, определяющая изменение $\delta E(r, \alpha)$, представлена на рис. 1 ($\rho = r/\Omega_0^{1/3}$, $x = r \cos \alpha$, $y = r \sin \alpha$). Знак δE зависит от направления, по которому уменьшается расстояние до центра дефекта.

В таблице для PbSe и PbTe представлены расчетные величины сдвиговых компонент деформационного потенциала зоны проводимости D_u^c (терм L_6^-) и валентной зоны D_u^v (терм L_6^+); экспериментально определенные величины $D_u^c - D_u^v$; значения $\gamma = (1+\nu)/(1-\nu)$, входящие в (4), полученные из величин упругих постоянных для этих соединений при 4.2 К (см. список литературы в [9]). Неопределенность в значении γ связана с неизотропностью этих кристаллов. Для дальнейших оценок будет использована величина $\gamma = 2$.

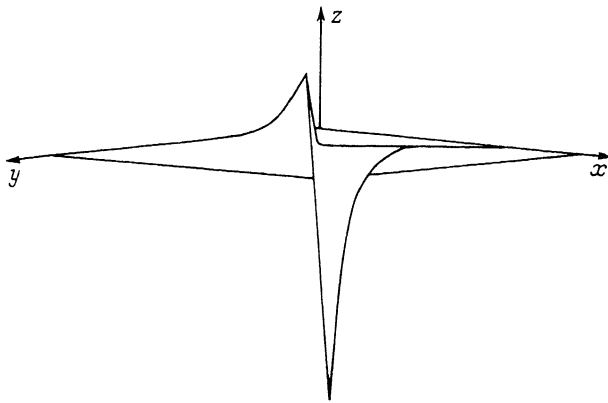


Рис. 1. График функции $z(\rho, \alpha) = \rho^{-3}(1 - 3 \cos^2 \alpha)$ (полярные координаты), определяющей деформационное смещение зон в окрестности точечных дефектов в полупроводниках типа A^4B^6 .

На рис. 2 представлены сечения поверхностей, на которых дно зоны проводимости и валентной зоны в PbSe (расположенные в направлении $[111]$) имеют энергию E_s , отсчитываемую от дна невозмущенной деформацией зоны проводимости. Ось вращения направлена вдоль оси X и совпадает с направлением $[111]$; расстояние от центра дефекта нормировано на $-\Omega_0^{1/3}$. Предполагалось, что $\Omega_0 < 0$, что, по-видимому, соответствует вакансии. Как видно из этого рисунка, вблизи дефекта имеется область, соответствующая носителям противоположного знака по отношению к знаку основных носителей в полупроводнике. Как следует из соотношения (4), линейные размеры этой области существенно больше $-\Omega_0^{1/3} \sim a$ (a — постоянная решетки) только в кристаллах с малыми значениями ширины запрещенной зоны E_g и энергии Ферми. Это определяет область применимости данной непрерывной модели.

Согласно (4), носители противоположного знака отделены от основных носителей в полупроводнике потенциальным барьером, высота которого стремится к нулю при приближении E_f к энергии инверсии зон вблизи дефекта E_i . Энергия E_i определяется соотношениями

$$\delta E_v = \delta E_c + E_g,$$

$$E_i = \delta E_c. \quad (5)$$

Используя (4) и данные таблицы, получаем, что в отсчете от дна зоны L_6^- (зона проводимости в PbSe, PbTe)

Расчетные величины сдвиговых компонент деформационных потенциалов зоны проводимости D_{ii}^c и валентной зоны D_{ii}^v , экспериментальные значения $D_{ii}^c - D_{ii}^v$ и $\gamma = (1 + \nu) / (1 - \nu)$ (ν — коэффициент Пуассона) для PbSe и PbTe при 4.2 К (см. список литературы в [9])

Материал	D_{ii}^c , эВ	D_{ii}^v , эВ	$D_{ii}^c - D_{ii}^v$, эВ	γ
PbSe	2.56	4.67	-3.7	1.7—2.5
PbTe	8.29	10.46	-4.0—-0.5	1.2—2.5

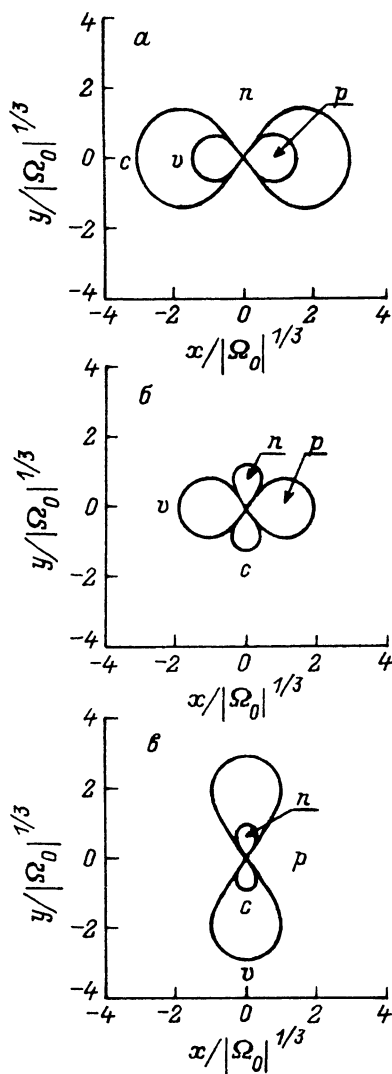


Рис. 2. Нормированные на $-\Omega_0^{1/3}$ сечения поверхностей, на которых дно зоны проводимости (с) и дно валентной зоны (v) в одной из L -точек имеют энергию E_s (отсчитанную от дна зоны проводимости) в окрестности точечного дефекта в PbSe (ось вращения и направление $[111]$ совпадают с осью абсцисс).

$E_s = 10$ мэВ (а), $-E_s = -E_g/2$ (б), $-E_s = -E_g - 10$ мэВ (в). При расчете использовались данные из таблицы и значение $E_g = 147$ мэВ для PbSe [19].

$$E_i \approx \begin{cases} E_g & (\text{для системы } \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}), \\ 4E_g & (\text{для системы } \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}). \end{cases} \quad (6)$$

Существенно, что энергия E_i не зависит ни от направления удаления от дефекта, ни от типа дефекта (т. е. от величины и знака Ω_0).

Поскольку размеры области локализации носителей противоположного знака вблизи дефекта порядка их длины волны де Бройля, то следует ожидать возникновения дополнительного уровня, связанного с точечным дефектом, энергия которого порядка E_i . Как следует из (5), (6), энергия этого уровня изменяется линейно при изменении E_g , т. е. [6] линейно зависит от состава полупроводника, гидростатического давления и температуры. При уменьшении E_g энергия E_i стремится к нулю.

Значение E_i получено в предположении, что упругие свойства кристалла изотропны. Однако это приближение является достаточно грубым для материалов типа A^4B^6 [9]. Задача о распределении деформаций вокруг точечного дефекта в кубическом кристалле даже в континуальном приближении аналитического решения не имеет [10]. Учет анизотропии механических свойств кристалла приведет к тому, что, во-первых, значение E_i будет определяться двумя компонентами деформационного потенциала; во-вторых, должно возникнуть уширение уровня из-за того, что в окрестности дефекта зоны будут инвертироваться при различных энергиях; в-третьих, вдоль некоторых направлений следует ожидать большего размера области локализации носителей «противоположного» знака.

Экспериментально уровень E_i может быть обнаружен при исследовании кристаллов A^4B^6 с малыми значениями E_g и E_f , обладающих значительным числом дефектов с большим объемом существенно деформированной области (т. е. большим значением Ω_0). Возможно, с наличием этого уровня связан комплекс эффектов, наблюдаемых на кристаллах $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x \approx 0.12$, что соответствует $E_g \approx 0$ при 4.2 К) с большим количеством антиструктурных дефектов, создаваемых облучением образца быстрыми электронами. Под действием гидростатического давления в этих материалах наблюдался переход металл—диэлектрик [11]. Этот эффект может быть связан с вымораживанием электронов на уровень E_i , который под действием давления перемещается, согласно (6), из зоны проводимости в валентную зону.

2. Инверсия зон, связанная с наличием крупномасштабных флуктуаций состава в твердых растворах на основе полупроводников типа A^4B^6

Величина амплитуды флуктуаций экстремумов зон, обусловленная гауссовскими флуктуациями состава, в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и $Pb_{1-x}Sb_xTe$ низка (составляет 0.1—1 мэВ), что связано с высокой концентрацией и малыми эффективными массами свободных носителей в этих соединениях. Поэтому такие флуктуации обычно не вносят существенного вклада в гальваномагнитные и оптические эффекты (уровень Ферми в этих соединениях, как правило, больше 5 мэВ).

На примере твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ далее будет показано, что ряд экспериментальных эффектов, связывавшихся с проявлением глубоких уровней, может быть объяснен в рамках предположения о существовании сопровождающихся инверсией зон [12] крупномасштабных негауссовских флуктуаций содержания олова в этих соединениях.

Сделаем следующие допущения: 1) в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ имеют место крупномасштабные (т. е. с размером больше радиуса экранирования $r_c \sim 100 \text{ \AA}$), обедненные оловом ($x \approx 0$) области, связанные с негауссовскими флуктуациями состава; 2) внутри этих областей реализуется проводимость дырочного типа.

Искривление зон в окрестности таких областей в «доинверсных» (термы L_6^- и L_6^+ образуют зону проводимости и валентную зону соответственно) и «заинверсных» (обратное расположение термов) кристаллах n - и p -типа показано на рис. 3. Поведение зон на границах данных областей определяется процессом экранирования и сдвигом зон, возникающим благодаря изменению состава. Изменение зонной структуры на границах крупномасштабных флуктуаций должно быть достаточно плавным (рис. 3), поскольку в сверхрешетках на основе A^4B^6 ширина переходной области между слоями с различным содержанием олова не менее $20\text{--}40 \text{ \AA} \sim r_c$ [13].

Как следует из рис. 3, наличие таких флуктуаций в образцах p -типа должно привести лишь к возникновению дополнительного надбарьерного рассеяния. В доинверсных кристаллах n -типа «дырочная область» отделена потенциальным барьером, туннелирование свободных носителей через который маловероятно, поэтому и в этом случае наличие флуктуаций приведет лишь к возникновению дополнительного рассеяния.

Выделенными в этом смысле являются заинверсные кристаллы n -типа, в которых на границе обедненных оловом областей зоны инвертируются. В силу флуктуационного характера образования границы инверсия зон в разных точках должна происходить при разных энергиях. Поэтому в кристаллах в достаточно широком энергетическом интервале выше дна зоны проводимости следует ожидать возникновения сильного рассеяния электронов вследствие их «резонансного» туннелирования в обедненную оловом область и появления «дырочного» вклада в проводимость, эффект Холла и термоэдс. Все перечисленные эффекты наблюдались экспериментально [14].

Рассмотрим теперь более подробно экспериментальные результаты, которые могут быть объяснены в рамках модели о локальных флуктуациях состава.

1. В кристаллах с инверсным расположением зон под действием гидростатического давления уровень Ферми приближается к дну зоны благодаря росту эффективной массы. В таких материалах (n - $Pb_{1-x}Sn_xSe$) было обнаружено, что при приближении уровня Ферми E_f к дну зоны проводимости на зависимостях длины свободного пробега от E_f наблюдается резкий излом [14, 15]. При $E_f < < 10 \div 15$ мэВ длина свободного пробега электронов уменьшается существенно быстрее, чем должна была бы уменьшаться за счет роста сплавного рассеяния электронов [15]. В образцах p -типа этот эффект не наблюдается. Как уже

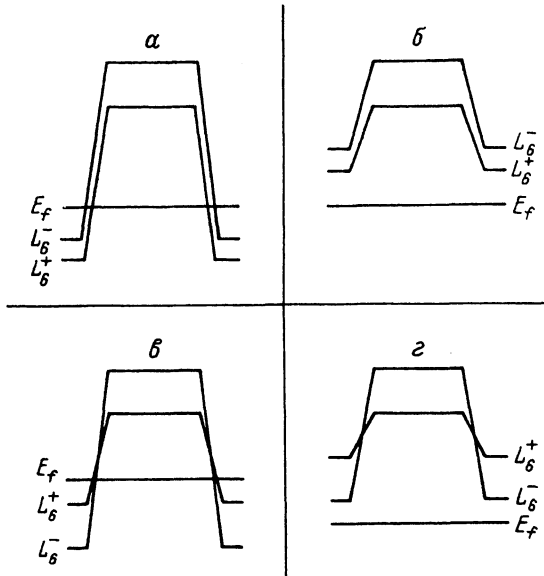


Рис. 3. Схематическое искривление зон вблизи обедненных оловом областей с проводимостью p -типа в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ n -типа (а, в) и p -типа (б, г).

а, б — доинверсные, в, г — заинверсные кристаллы.

отмечалось, данное явление не может быть связано с проявлением гауссовских флуктуаций дна зоны проводимости, амплитуда которых порядка 1 мэВ. Эти результаты являются непосредственным подтверждением данной модели и позволяют оценить энергетический интервал над дном зоны проводимости ($\sim 10 \div 30$ мэВ), в котором происходит инверсия зон.

2. В ряде работ [16, 17] было обнаружено, что в доинверсных и заинверсных монокристаллах p - $Pb_{1-x}Sn_xSe$, а также в доинверсных n - $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в интервале температур 4.2—200 К коэффициент Холла (R_H) практически не изменяется. Во всех заинверсных образцах n -типа в этом интервале температур R_H увеличивается. Такое поведение R_H естественно при интерпретации в рамках данной модели, поскольку с ростом температуры уменьшается доля электронов, „резонансно“ рассеивающихся на флуктуациях, и, следовательно, уменьшается дырочный вклад в R_H .

3. В заинверсных кристаллах n - $Pb_{1-x}Sn_xSe$ [4] с малым значением E_f при температуре 4.2 К наблюдается рост абсолютной величины R_H в магнитном поле. В работе [18] показано, что данное явление не может быть объяснено неэллипсоидальностью поверхности Ферми в заинверсных кристаллах. Поэтому рост абсолютной величины R_H в магнитном поле является прямым подтверждением наличия дополнительного дырочного вклада в R_H в этих кристаллах. Этот эффект не может быть связан с наличием термически ионизованных дырок, концентрация которых при низкой температуре мала.

4. Наиболее значительные изменения в R_H и термоэдс α под действием гидростатического давления должны возникать в образцах с $E_g \approx 0$ (при атмосферном давлении), поскольку в этом случае уровень Ферми изменяется наиболее существенно. Такая ситуация реализуется в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с $x = 0.15$ при 4.2 К и с $x = 0.3$ при 300 К. В этих случаях под давлением R_H (при 4.2, 300 К) и α (при 4.2 К) меняют знак [5]. При увеличении магнитного поля H знаки R_H и α восстанавливаются, что однозначно свидетельствует о значительном дырочном вкладе в эти величины. Полученная при обработке зависимостей $R_H(H)$ в

рамках двухзонной модели подвижности дырок оказались одного порядка с подвижностью электронов, что имеет естественное объяснение в рамках данной модели и трудно объяснимо при иной интерпретации этих экспериментальных результатов (см. ниже). Было также обнаружено, что в этих кристаллах под воздействием гидростатического давления при 4.2 К концентрация электронов, определенная из периода осцилляций Шубникова-де Гааза, практически не изменяется. Этот эффект, по-видимому, связан с тем, что под воздействием гидростатического давления внутри обедненных оловом областей E_g и плотность состояний уменьшаются, а вне этих областей — увеличиваются. Увеличение дырочного вклада в R_H и α происходит при этом благодаря приближению уровня Ферми к дну зоны.

Рассмотренные выше эффекты связывались ^[5, 14, 17] с проявлением в зоне проводимости резонансного уровня, обусловленного центральной частью потенциала дефекта. Однако в рамках такой интерпретации не находят объяснения следующие экспериментальные факты.

А) Уровень наблюдается только в заинверсных кристаллах.

Б) Ширина этого резонансного уровня велика (~50 мэВ), что должно свидетельствовать о его сильной гибридизации с зоной проводимости.

В) Уровень проявляется во всех заинверсных кристаллах при всех реализуемых в эксперименте гидростатических давлениях от 0 до 30 кбар. Это требует предположения о том, что под действием гидростатического давления данный уровень смещается так же, как дно зоны проводимости ^[4]. Как уже отмечалось ранее, такая корреляция маловероятна.

Г) Во всех случаях проявляется дополнительный вклад в R_H и α дырочного типа.

Д) Значения подвижности дырок, получающиеся при обработке зависимостей R_H от магнитного поля, оказываются близкими к подвижности электронов.

Е) В том случае, когда под воздействием гидростатического давления при 4.2 К существенно изменяются уровень Ферми, R_H и α , концентрация электронов практически не изменяется.

Таким образом, недостатки и противоречия ранее использовавшейся модели свидетельствуют о том, что модель, предлагаемая в этой части настоящей работы, более адекватно описывает всю совокупность приведенных выше экспериментальных результатов.

Список литературы

- [1] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51—86.
- [2] Lischka K. // Phys. Stat. Sol. (b). 1986. V. 133. № 1. P. 17—46.
- [3] Вейс А. Н., Гуриева Е. А., Нефедов О. Г., Прокофьева Л. В. // ФТП. 1984. Т. 18. № 9. С. 1723—1726.
- [4] Каширская Л. М., Кучеренко И. В., Свистов А. Е. // ФТП. 1989. Т. 23. № 2. С. 382—385.
- [5] Копыловский Б. Д., Кучеренко И. В., Свистов А. Е. // ФТП. 1987. Т. 21. С. 2049—2055.
- [6] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
- [7] Косевич А. М. Физическая механика реальных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1981. 328 с.
- [8] Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972. 584 с.
- [9] Valeiko M. V., Zsazavizkii I. I., Matveenko A. V., Matsonashvili B. N. // Superlatt. and Microstruct. 1991. V. 9. № 2. P. 195—201.
- [10] Hardy J. R. // J. Phys. Chem. Sol. 1968. V. 29. № 11. P. 2009—2014.
- [11] Брандт Н. Б., Зломанов В. П., Ладыгин Е. А., Пономарев Я. Г., Скипетров Е. П., Шибаев П. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 246—249.
- [12] Волков Б. А., Панкратов О. А. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 4. С. 145—148.
- [13] Шотов А. П., Селиванов Ю. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 1. С. 5—7.
- [14] Ицкевич Е. С., Каширская Л. М., Кучеренко И. В., Панкратов О. А., Свистов А. Е., Шотов А. П. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 6. С. 303—306.
- [15] Каширская Л. М., Кучеренко И. В., Свистов А. Е. // ФТП. 1989. Т. 23. № 4. С. 742—744.

- [16] Прокофьева Л. В., Гуриева Е. А., Виноградова М. Н., Зарубо С. В., Никулин Ю. А. // ФТП. 1980. Т. 14. № 3. С. 500—506.
- [17] Кучеренко И. В., Свистов А. Е., Шотов А. П. // ФТП. 1982. Т. 16. № 6. С. 1108—1111.
- [18] Кучеренко И. В., Свистов А. Е., Шотов А. П. // ФТП. 1981. Т. 15. № 11. С. 2111—2115.
- [19] Salawa A. R., Dimmock O. J., Harman T. S., Melngailis I. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. № 1. P. 7—10.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
РАН
Москва

Поступило в Редакцию
27 апреля 1992 г.