

©1995

## О ХАРАКТЕРЕ И МАСШТАБЕ ВЛИЯНИЯ ГЛУБОКОГО ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА ЗОННЫЙ СПЕКТР СОЕДИНЕНИЙ IV-VI НА ПРИМЕРЕ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА

*И.А. Черник, А.В. Березин*

Санкт-Петербургский государственный технический университет  
(Поступила в Редакцию 16 сентября 1994 г.  
В окончательной редакции 15 ноября 1994 г.)

Приводятся и кратко обсуждаются наиболее значимые результаты экспериментального исследования электронной компоненты теплоемкости группы образцов  $p$ -PbTe(Na), свидетельствующие о сильном влиянии глубокого электроактивного легирования на энергетический спектр электронов в теллуриде свинца (many-body effects).

Вопросы, связанные с деталями сложного строения валентной зоны соединений IV-VI, до настоящего времени остаются, по-видимому, наиболее дискуссионными в современных представлениях об энергетическом спектре электронов в этих материалах [1-4].

Краткое изложение первых результатов исследования структуры валентной зоны PbTe методом низкотемпературной калориметрической спектроскопии в диапазоне дырочных концентраций  $3 \cdot 10^{19} - 3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  составляет цель и содержание настоящей статьи.

В работе использованы поликристаллические образцы, приготовленные металлокерамическим способом с последующим вакуумным отжигом при  $T = 600^\circ\text{C}$ .

В качестве легирующей примеси, обеспечивающей широкую вариацию дырочной концентрации, использован натрий, позволяющий достигать предельных для PbTe величин  $p > 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Концентрации дырок в образцах определялись по результатам холловских измерений при температуре жидкого азота:  $p = (R_{\text{H}}\mu_e)^{-1}$ .

Экспериментальные температурные зависимости теплоемкости  $C(T)$  образцов  $p$ -PbTe(Na) измерялись в диапазоне температур 1-4.2 К. Из низкотемпературных (1-2 К) участков этих зависимостей стандартными методами выделялась электронная составляющая  $C_n = \gamma T$  [1], где коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma$  для статистически вырожденных электронных зон совпадает (с точностью до постоянного множителя) с плотностью электронных состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  [1]

$$\gamma = (1/3)\pi^2 k_0^2 g(\epsilon_F).$$

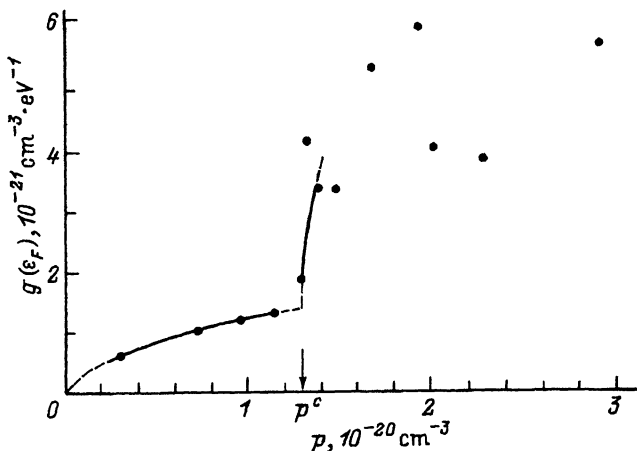


Рис. 1. Плотность электронных состояний на уровне Ферми (1÷2 К) в валентной зоне PbTe(Na) в функции от холловской концентрации дырок.

Последнее выражение носит универсальный характер в том смысле, что сохраняет справедливость при любом законе дисперсии  $\epsilon(\mathbf{k})$  и произвольном характере рассеяния носителей заряда, что определяет высокую надежность calorиметрических вычисленных значений  $g(\epsilon_F)$ .

Экспериментальные данные о зависимости  $g(\epsilon_F) = f(p)$  приведены на рис. 1. Как видно, наблюдаются две отчетливые области, разделенные резкой границей  $p^c = 1.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , отмеченной на рисунке стрелкой.

Очевидно, что область  $p < p^c$  соответствует движению  $\epsilon_F$  по спектру состояний основного  $L$ -экстремума валентной зоны, а критическая  $p^c$  определяет момент «касания»  $\epsilon_F$  края дополнительного «тяжелого» предположительно двенадцати долинного  $\Sigma$ -максимума [1-4].

Перемещение  $\epsilon_F$  в область энергий дополнительного экстремума сопровождается возникновением значительного и странного разброса экстремальных точек, не позволяющего отчетливо проследить детали изменения  $g(\epsilon_F)$  в этой области дырочных энергий. Наблюдаемый на рисунке разброс точек существенно превосходит экспериментальные погрешности определения  $g(\epsilon_F)$  и  $p$ , составляющие 3-5%, и, по-видимому, имеет нетривиальное объяснение.

В настоящий момент мы не можем достаточно аргументированно и однозначно указать физическую причину странного поведения  $g(\epsilon_F)$  при  $p > p^c$ ,<sup>1</sup> однако приведем представляющиеся наиболее вероятными версии. а) Картина экспериментальных точек при  $p > p^c$  весьма напоминает проявление так называемых закалочных эффектов на аналогичном графике для GeTe [5], являющихся следствием заметной ромбоэдричности GeTe и приводящих к зависимости экспериментально измеряемых значений коэффициента Холла от термической предыстории образца. Инициирование примесью Na сегнетоэлектрического фазового перехода в PbTe(Na) представляется вполне вероятным, если учесть псевдосегнетоэлектрические черты кристаллической решетки

<sup>1</sup> Слишком сложное, с большим числом особенностей поведение  $g(\epsilon_F) = f(p)$  представляется крайне маловероятным.

PbTe [6] и факт обнаружения подобного перехода в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  [6] и  $PbTe_{1-y}S_y$  [7], в которых атомы одной из подрешеток PbTe замещаются другими, изовалентными, но меньшими по размерам. При реализации такого перехода утрата решеткой кубической симметрии будет сопровождаться появлением «тонкой структуры» края многодолинного дополнительного экстремума, эквивалентной появлению «разброса» экспериментальных точек по сравнению с ожидаемым видом зависимости  $g(\epsilon_F) = f(p)$  в кубической фазе. Пример подобного эффекта демонстрируют образцы  $\gamma$ -фазы SnTe.<sup>2</sup> б) При  $p > p^c$  эффект Холла становится двухзонным и холловские концентрации дырок могут заметно отличаться от реальных величин  $p$  при различии подвижностей «легких» ( $L$ ) и «тяжелых» ( $\Sigma$ ) дырок. Поэтому вполне вероятные резкие изменения отношения подвижностей  $u_L/u_\Sigma$  [8] или топологии ферми-поверхности [4], определяющей величину холл-фактора анизотропии, будут сопровождаться «разбросом» экспериментальных точек вдоль оси абсцисс ( $p$ ).<sup>3</sup>

Безотносительно к отмеченным особенностям поведения  $g(\epsilon_F)$  в области  $p > p^c$  и причинам, их объясняющим, приведенные на рис. 1 данные позволяют сделать некоторые важные количественные оценки.

Критическая концентрация дырок  $p^c = 1.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , соответствующая условию равенства ( $T \rightarrow 0$ )  $\epsilon_F(0)$  энергетическому зазору  $\Delta E_v(0)$  между «легким» и «тяжелым» экстремумами валентной зоны PbTe(Na), при использовании вычисленных в [8] параметров зоны «легких» дырок  $m_{d0}^* = 0.13m_0$ ,  $E_g^* = 0.23 \text{ eV}$  приводит к критической ферми-энергии  $\epsilon_F^c(0) = \Delta E_v(0) = 0.31 \text{ eV}$ .

Величина  $g(\epsilon_F)$  в зоне «легких» дырок при внедрении  $\epsilon_F$  в «тяжелую» зону составляет, как следует из рис. 1,  $g(\epsilon_F) = 1.4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ , что позволяет вычислить эффективную массу плотности состояний  $L$ -дырок на пороге «тяжелой» зоны. Воспользовавшись формулой [1]

$$m_d^*(\epsilon_F) = \pi^{4/3} \hbar^2 g(\epsilon_F) / (3p)^{1/3},$$

получаем  $m_{dL}^*(\epsilon_F^c) = 0.675m_0$ , откуда среднее геометрическое значение

компонент эффективной массы  $\bar{m}_L^*(\epsilon_F^c) = (m_1^* m_2^* m_3^*)_L^{1/3} = 0.27m_0$ .

Эти представляющиеся достаточно надежными количественные оценки имеют множество важных следствий, обсуждение которых даже при минимальных комментариях затруднительно в рамках первого короткого сообщения о полученных результатах. Поэтому ниже мы остановимся лишь на некоторых из этих следствий, кажущихся нам наиболее значимыми.

1) Сопоставим вычисленную выше величину  $\Delta E_v(0)$  для PbTe(Na) с результатами определения этого параметра в ранее выполненных исследованиях на нелегированных образцах PbTe [9-11]. Эти данные были получены различными экспериментальными методами, хорошо согласуются между собой и потому не вызывают сомнений. Так, из холловских экспериментов Аллгейера [9] и оптических измерений Ридла

<sup>2</sup> Результаты калориметрического исследования SnTe аналогичного настоящего, готовятся к публикации в ближайшее время.

<sup>3</sup> К сожалению, для  $p$ -PbTe(Na) в отличие от  $Sn_{1-x}Te$  и  $Ge_{1-y}Te$  отсутствует дополнительная к холловской возможность контроля концентрации дырок по степени вакансионной дефектности образцов.

[10] и Вейса [11] на образцах PbTe с  $p = 10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$  следует, что в подобных объектах зазор отщепления «тяжелой» ветви валентной зоны  $\Delta E_v(0) = 0.16-0.18 \text{ eV}$  при  $d\Delta E_v/dT < 0$ . Такая величина  $\Delta E_v(0)$  при низкотемпературных параметрах  $L$ -зоны, близких к полученным в [8] приводит к  $p^c(0) = (4 \div 5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , т.е. в 2.5 раза более низкой по сравнению с данными рис. 1.

Таким образом, легирование PbTe натрием до  $p \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  сопровождается близким к двукратному увеличением  $\Delta E_v(0)$  по сравнению с нелегированными (самолегированными) образцами. Если учитывать практическую незначительность энергетического зазора между дном  $s$ -зоны ( $L_6^-$ ) и краем «тяжелой» дырочной ( $\Sigma_5$ ) зоны при барических, температурных и прочих воздействиях на PbTe [1], отмеченное удвоение  $\Delta E_v(0)$  при  $p = p^c$  означает близость к бесщелевому состоянию.

В самом деле, при вычисленной выше для  $p$ -PbTe(Na)  $\Delta E_v(0, p^c) = \varepsilon_F^c = 0.31 \text{ eV}$  и характерных для нелегированных образцов значениях  $E_g(0) = 0.19 \text{ eV}$  и  $\Delta E_v(0) = 0.16-0.18 \text{ eV}$  из эмпирически установленно для PbTe («закона»  $E_g + \Delta E_v \simeq 0.35 \text{ eV} = \text{const}(P, T, \dots)$ ) [1] следует, что при  $p = p^c$  ширина запрещенной зоны  $p$ -PbTe(Na)  $E_g(0, p^c) \simeq 0.04 \text{ eV}$ , а бесщелевое состояние (в линейном приближении по  $p$ ) будет достигаться при  $p^i = (1.6 \div 1.7) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (рис. 2).<sup>4</sup>

При  $p > p^i$ , по-видимому, следует ожидать инверсии основных экстремумов  $s$ - и  $v$ -зон и увеличения  $E_g(0)$  подобно ситуации, реализующейся вблизи бесщелевого состояния твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  и  $\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Te}$  [12] при изменении их состава (рис. 2).

Все отмеченное в отношении тенденций изменения ключевых зонных зазоров  $E_g$  и  $\Delta E_v$  при увеличении  $p$  в PbTe(Na) и оценки этих зазоров при  $p = p^c$  имеют возможность независимой экспериментальной проверки, например, в оптических и туннельных измерениях. В этой связи отметим, что явные признаки уменьшения  $E_g$  в PbTe при увеличении  $p$  в области  $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  можно усмотреть в уже упоминавшихся выше данных по оптическому поглощению [10,11].

2) Отметив на примере  $p$ -PbTe(Na) значительные масштабы трансформации зонного спектра (бесщелевое состояние, инверсия зон), сопутствующие глубокому легированию, остановимся кратко на конкретных физических причинах, способных приводить к столь внушительным эффектам.

Первая и вполне очевидная версия, способная по крайней мере качественно объяснить наблюдаемый при легировании PbTe натрием характер изменения зонного спектра (рост  $\Delta E_v$ , уменьшение  $E_g$ ), предполагает сильное возмущающее действие примеси Na на кристаллическую решетку PbTe (ее постоянную) вследствие различий размеров ионов  $\text{Pb}^{++}$  и  $\text{Na}^+$ , составляющих соответственно 1.20 и 0.97 Å [14].

Оценка по правилу Вегарда относительного уменьшения постоянной решетки при концентрации Na в 1 at% приводит к  $\Delta a/a \simeq 10^{-3}$ , что

<sup>4</sup> Близость PbTe(Na) к бесщелевому состоянию при  $p \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  означает, что вычисление  $\Delta E_v(0) = \varepsilon_F^c(0)$  по экспериментальной величине  $p^c$  на основе данных [8] о параметрах зоны «легких» дырок не вполне корректно и нуждается в поправке, которая приведет к некоторому увеличению  $\Delta E_v(0)$ , и в меру этого изменения произойдет корректировка всех других оценок, связанных с величиной  $\Delta E_v(0)$ .

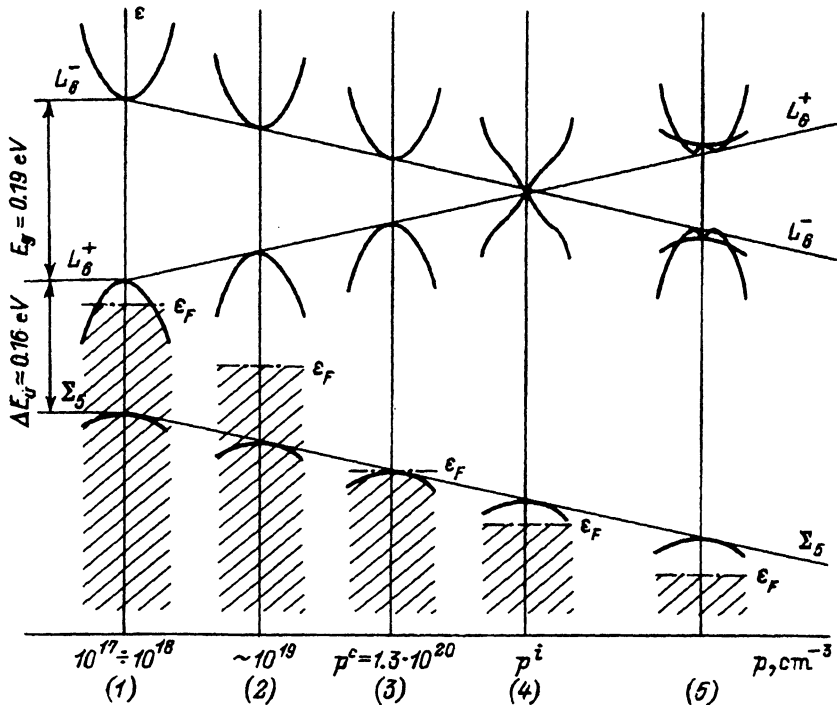


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая влияние степени дырочного легирования на зонный спектр РbТе вблизи главной энергетической щели при  $T \rightarrow 0$ .

Диаграмма построена в линейном (по  $p$ ) приближении на основе экспериментальных данных, отражаемых сечениями (1) и (3), в предположении  $E_g + \Delta E_v = \text{const}(p)$ . Картина краев зон  $L_6^-$  и  $L_6^+$  после их инверсии при  $p = p^i$  соответствует данным [13] для SnTe. Схема характеризует лишь относительное смещение зонных экстремумов.

при коэффициенте сжимаемости РbТе  $\xi = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$  и барическом коэффициенте  $d\Delta E_v/dP = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2/\text{kg}$  [1] позволяет объяснить лишь несколько процентов наблюдаемого в РbТе(Na) при  $p = p^c$  изменения  $\Delta E_v(0)$ , составляющего 0.13–0.15 eV и сравнимого с самим  $\Delta E_v(0)$  и  $E_g(0)$  в нелегированном РbТе.

Из этой оценки следует, что, по-видимому, в подавляющем большинстве случаев глубокого легирования влияние изменения постоянной решетки на исходный зонный спектр (бездефектного кристалла с  $n, p \rightarrow 0$ ) будет незначительным и следует искать иную причину, практически целиком ответственную за наблюдаемые при легировании изменения электронного спектра.

Такой универсальной и принципиальной причиной, способной объяснить значительный масштаб перестройки изначального зонного спектра кристалла при его глубоком легировании, может служить сам факт появления в кристалле значительной плотности свободных носителей заряда, которые своим присутствием вызывают ряд перенормировочных явлений (многочастичные эффекты) как результат электрон-электронного взаимодействия. При воздействии явлений подобного рода на такой фундаментальный параметр, каковым является кристаллический потенциал  $U(\mathbf{r})$ , следует ожидать монотонного дрейфа термов зонного спектра при вариации  $p$  или(и)  $n$ .

Очевидно, что в относительном плане влияние глубокого электроактивного легирования будет максимальным для узкозонных материалов, к числу которых относятся соединения IV–VI, и в частности объект исследования настоящей работы. Понятно также, что в группе материалов IV–VI изложенные соображения могут иметь наибольшую актуальность при интерпретации электронных свойств SnTe и GeTe, уровень дырочного самолегирования которых может достигать  $p \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

Итак, если изложенная many-body-версия объяснения приведенных выше экспериментальных данных для  $p$ -PbTe является резонной и не будет опровергнута, то это означает отсутствие «жестких» (с фиксированными параметрами) зонных схем для полупроводниковых материалов (особенно узкозонных) для уровней  $n, p \gtrsim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

3) Оценка по данным рис. 1 эффективной массы плотности состояний у края «тяжелой» зоны и сравнение ее с указанными выше  $m^*$ -характеристиками основного  $L$ -экстремума показывают, что при  $\epsilon_F(0) = \epsilon_F^c(0)$  ( $p = p^c$ )  $\Sigma$ -зона «тяжела» по сравнению с  $L$ -зоной в большей степени за счет многочисленности своих долин (12 против 4), а отношение геометрических средних компонент динамической эффективной массы  $(m_1^* m_2^* m_3^*)_{\Sigma}^{1/3} / (m_1^* m_2^* m_3^*)_L^{1/3} = 2.0 \pm 0.2$ . Это обстоятельство важно учитывать при интерпретации данных по низкотемпературным явлениям переноса в области двухзонной проводимости  $p$ -PbTe.

Более детальное обсуждение затронутых в настоящем сообщении вопросов и многих оставшихся за пределами вышеизложенной краткой дискуссии аспектов, связанных с обсуждавшимся здесь экспериментальным материалом, мы намереваемся опубликовать в ближайшее время в виде обстоятельной статьи.

В заключение авторы выражают признательность С.Н.Лыкову, Л.В.Прокофьевой и К.Т.Уразбаевой за содействие в практической реализации этой работы.

#### Список литературы

- [1] Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М. (1968), 383 с.
- [2] Nimitz G., Schlicht B. Narrow gap lead salts. Springer tracts in modern physics. Narrow gap semiconductors. Berlin, Heidelberg, N.Y., Tokyo (1983). V. 98.
- [3] Pankratov O.A., Volkov B.A. Electron structure of cubic-like crystals. Soviet scientific reviews. A (Physics) 9, 355 (1987).
- [4] Квятковский О.Е. ФТТ 32, 10, 2862 (1990).
- [5] Черник И.А., Вышинский А.Г., Березин А.В., Лыков С.Н. ФТП 21, 7, 1261 (1987).
- [6] Такаока С., Murase K. Phys. Rev. B 20, 7, 2827 (1979).
- [7] Абдулин Х.А., Лебедев А.И., Гаськов А.М., Демин В.К., Зломанов В.П. Письма в ЖЭТФ 40, 229 (1986).
- [8] Черник И.А., Кайданов В.И., Виноградова М.Н., Коломоец Н.В. ФТП 2, 6, 773 (1968).
- [9] Allgaier R.S., Houston B.V. J. Appl. Phys. 37, 302 (1966).
- [10] Riedl H.R. Phys. Rev. 127, 162 (1962).
- [11] Вейс А.Н., Уханов Ю.И. ФТП 10, 7, 1315 (1916).
- [12] Гавалешко Н.П., Горлей П.Н., Шендеровский В.А. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. Киев (1984), 254 с.
- [13] Tsang Y.W., Cohen M.L. Phys. Rev. B3, 4, 1254 (1971).
- [14] CRC Handbook of Chemistry and Physics. 67<sup>th</sup> edition 1986–1987. CRC Press, Inc. Roca Raton, Florida.