

ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСИ КОБАЛЬТА В ТЕЛЛУРИДЕ СВИНЦА

© В.В.Асоцкий, Т.А.Кузнецова, Г.В.Лашкарев, М.В.Радченко,
О.И.Тананаева, В.В.Тетеркин

Институт проблем материаловедения
Национальной академии наук Украины,
252680 Киев, Украина

(Получена 12 мая 1994 г. Принята к печати 6 апреля 1995 г.)

Исследованы удельное сопротивление, коэффициент Холла, термоэдс, магнитная восприимчивость и оптическое пропускание теллурида свинца, легированного кобальтом, в интервале температур $4.2 \div 300$ К. Показано, что примесь Со является электрически активной в РbТе и ее введение приводит к проводимости n -типа. Проведен расчет коэффициента Холла в зависимости от температуры. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о существовании в запрещенной зоне РbТе(Со) энергетического уровня Со на расстоянии $\Delta E = (60 \pm 10)$ мэВ от дна зоны проводимости. Сделан вывод о том, что введение Со не изменяет закона дисперсии электронов в зоне проводимости.

Халькогениды свинца используются в настоящее время в инфракрасной технике, оптоэлектронике и термоэлектрической энергетике. Для управления их характеристиками и получения заданных свойств применяются различные методы, среди которых наиболее эффективными является введение примесей.

Большое значение диэлектрической проницаемости и малая эффективная масса носителей тока в халькогенидах свинца приводят к тому, что водородоподобные примесные состояния в них практически не наблюдаются, а потенциал введенной примеси является короткодействующим. Примесные уровни, попадающие в запрещенную зону или в разрешенные зоны (резонансные уровни), отщепляются от глубоко лежащих состояний валентной зоны и не описываются приближением эффективной массы.

Монокристаллы РbТе, легированные кобальтом, синтезированы из расплава методом направленной кристаллизации из материалов с содержанием основного компонента 99.9999 — Рb, Те и 99.96 — Со. Легирующие добавки вводились в исходную шихту в виде теллуридов, предварительный синтез которых осуществлялся сплавлением компонентов при 1320 К. Следует отметить, что изготовленные образцы РbТе(Со) обладали проводимостью n -типа без предварительного отжига в парах с избытком металла. Такой отжиг обычно используется при получении РbТе электронного типа проводимости.

В обработанных полирующим и селективным (дислокационным) травителями образцах рентгеновским методом, а также методами рентгеновского микронзонда и оже-электронной спектроскопии исследована зависимость морфологии поверхности граней, плотности дислокаций от условий синтеза и показано наличие сегрегации теллурида кобальта на дефектах кристаллической решетки.

Распределение кобальта в поперечном сечении слитка по результатам химического анализа и оже-спектроскопии однородно. Это объясняется тем, что фронт кристаллизации близок к плоскому и расположен перпендикулярно к оси слитка [1].

Период решетки $PbTe$ практически не изменяется при введении кобальта вплоть до концентраций 3 мол% $CoTe$ и 1 мол% $CoTe_2$, соответствующих предельной его растворимости в матрице. Кобальт по отношению к $PbTe$ может занимать положение примесного атома в междоузлии, например, в тетраэдрической пустоте гранецентрированной кубической решетки $PbTe$. Центр тетраэдрической пустоты находится на расстоянии $1/4$ диагонали куба от узла решетки. На этом расстоянии $a\sqrt{3}/4 = 2.75 \text{ \AA}$ (a — постоянная решетки) должны располагаться 2 атома одного из основных компонентов решетки и примесного атома Co за вычетом радиуса наибольшего иона (Te^{-2}). На примесный ион остается 0.64 \AA , что соответствует радиусу Co^{+3} . Аналогичный результат $r \leq 0.63 \text{ \AA}$ получен при расчете размерных условий размещения примесного атома в тетраэдрической пустоте по формуле $r \leq 0.5R$, где r — радиус примесного атома, а R — радиус иона в узле кристаллической решетки. В нашем случае R соответствует радиусу иона Pb^{+2} . Таким образом, исходя из сказанного — примесный атом Co в зарядовом состоянии $+3$ может располагаться в междоузлии, не создавая при этом в нем ощутимых напряжений.

Исследованы удельное сопротивление ρ , коэффициент Холла R , термоэдс, магнитная восприимчивость и оптическое пропускание α теллурида свинца, легированного кобальтом. Токовые и потенциальные контакты изготавливались с помощью индия. Однородность образцов определялась путем измерения ρ на противоположных гранях и не превышала 1% при 4.2 К. Все без исключения образцы проявляли электронную проводимость. Электрические характеристики исследованных образцов представлены в таблице.

Электрические параметры образцов $PbTe(Co)$ при 4.2 К

№ образца	Содержание теллурида кобальта в шихте	$n, 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$\mu, 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$\Delta E, \text{ мэВ}$
1	5% $CoTe$	3.5	80	—
2	8% $CoTe$	16.7	12.8	70
3	15% $CoTe$	3.14	3.2	69
4	15% $CoTe$	4.83	2.1	71
5	15% $CoTe_2$	15.5	1.6	52
6	—	19.7	12.6	—

Примечание. Образец 6 — нелегированный $PbTe$.

Выборочный химический анализ на содержание кобальта легированных кристаллов показывает, что его концентрация составляет в среднем 1/100 от количества в шихте, что связано с малым значением коэффициента распределения кобальта. Холловская концентрация электронов имеет величину еще на 2 порядка более низкую, чем по результатам химического анализа. Это можно связать с двумя следующими факторами: во-первых, компенсирующим действием акцепторных вакансий теллура и, во-вторых, наличием преципитатов, где примесь электрически неактивна.

Удельное сопротивление всех образцов возрастает с повышением температуры, несмотря на увеличение концентрации электронов в зоне проводимости вследствие ионизации уровня кобальта. Это связано с сильной температурной зависимостью подвижности: $\mu \sim T^{-\beta}$, где $\beta \approx 2.1 \div 2.3$, что близко к значениям β для чистого PbTe [2].

Исследования термоэдс в поперечном (относительно градиента температуры) магнитном поле дали возможность определить эффективную массу плотности состояний, которая оказалась такой же, как в чистом PbTe. Из этого можно сделать вывод, что в кинетических процессах участвуют носители одного типа и введение кобальта не изменяет закон дисперсии электронов в зоне проводимости.

Следует отметить, что при температурах вблизи 4.2 К обменная термоэдс в данных образцах отсутствует в отличие от кристаллов $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, легированных Mn [3], что связано с отсутствием у ионов кобальта магнитного момента (рис. 1). Действительно, проведенные исследования магнитной восприимчивости PbTe, легированного кобальтом, не обнаружили ориентационного парамагнетизма. Это свидетельствует о том, что атом кобальта, который в нейтральном состоянии имеет электронную структуру $3d^7 4s^2$, находясь в междоузлии, как донорная примесь отдает 2 электрона на компенсацию акцепторной вакансии металла, а третий электрон может отдавать в зону проводимости с некоторой энергией активации. При этом остов иона имеет конфигурацию $3d^6$ и находится в синглетном немагнитном состоянии.

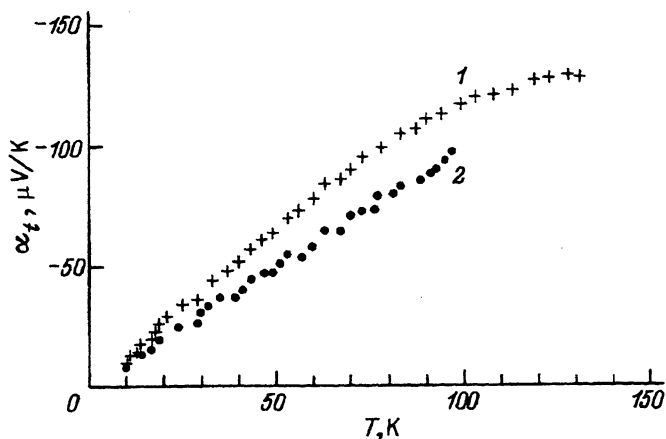


Рис. 1. Типичные температурные зависимости термоэдс α_t . 1 — образец 2, PbTe(Co); 2 — образец 6, PbTe.

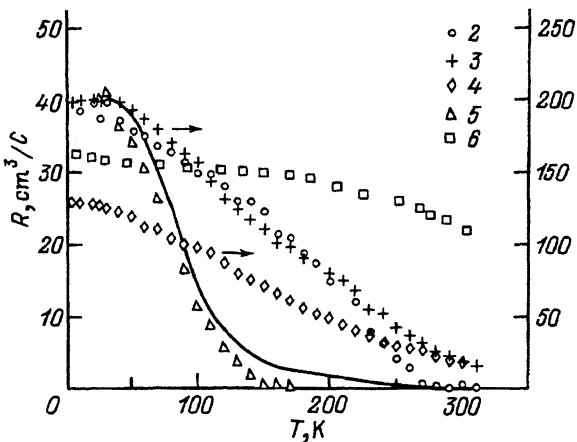


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла в образцах $\text{PbTe}(\text{Co})$. Точки — эксперимент, линия — расчет для образца 5. Обозначение точек соответствует номерам образцов в таблице.

На рис. 2 приведены температурные зависимости коэффициента Холла для образцов с различной концентрацией электронов. Видно, что R убывает с увеличением температуры.

Зависимость R от температуры может быть объяснена существованием уровня, который связан с примесью кобальта и расположен в запрещенной зоне. При повышении температуры электроны из примесных состояний термически возбуждаются в зону проводимости, что приводит к уменьшению R .

Анализ экспериментальных данных по температурной зависимости коэффициента Холла в предположении слабой компенсации дал положение уровня $\Delta E = (60 \pm 10)$ мэВ при 0 К. Из исследований $R(T)$ в образцах с разным содержанием примеси было установлено, что положение уровня не зависит от концентрации примеси кобальта (N_{Co}) вплоть до предельных ее значений (см. таблицу).

Нами проведен расчет температурной зависимости коэффициента Холла $\text{PbTe}(\text{Co})$ при условии, что уровень Co находится в запрещенной зоне ниже дна зоны проводимости на $\Delta E \simeq 60$ мэВ, а концентрация примеси Co является подгоночным параметром. Результаты расчета для образца 5 приведены на рис. 2. Следует отметить, что для совмещения расчетной кривой $R(T)$ с экспериментальной необходимо для всех образцов принять N_{Co} на 2 порядка выше концентрации электронов при температуре жидкого гелия. Концентрация электронов в зоне проводимости определяется концентрацией собственных дефектов решетки и концентрацией примеси Co , причем донорные состояния могут быть компенсированы собственными акцепторными дефектами решетки (вакансиями свинца). Это означает, что при повышении температуры концентрация электронов определяется преимущественно примесью Co .

Поскольку выращенные кристаллы теллурида свинца обычно имеют проводимость p -типа и меняют ее на электронную лишь при отжиге в парах с избытком металла, проводимость n -типа в кристаллах $\text{PbTe}(\text{Co})$, не подвергнутых указанному отжигу, означает, что примесные центры, созданные кобальтом, имеют донорный характер.

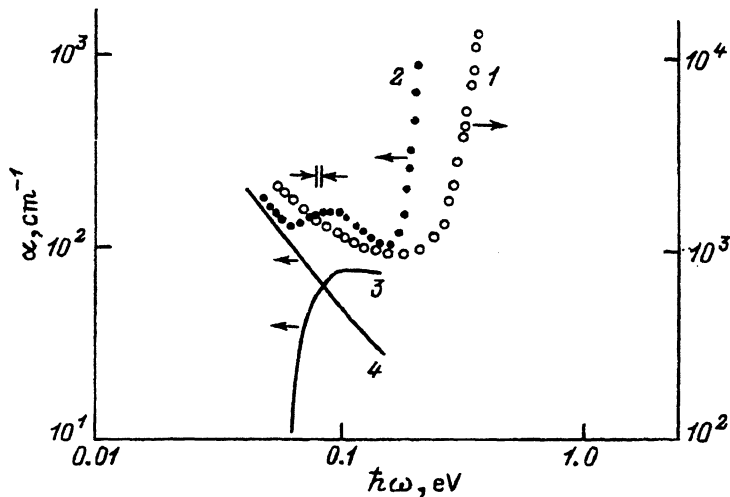


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения света в $\text{PbTe}(\text{Co})$, образец 2, при 300 (1) и 77 К (2). 3 — дополнительное поглощение, $T = 77$ К; 4 — расчет коэффициента поглощения свободными носителями в модели Друде [4].

Для получения экспериментальных данных, подтверждающих существование примесного уровня кобальта в PbTe , были исследованы спектры оптического поглощения в интервале температур $77 \div 300$ К.

На рис. 3 приведены спектральные зависимости коэффициента поглощения α для образца 2. На том же рисунке показана зависимость $\alpha(\hbar\omega)$ для свободных носителей, рассчитанная в модели Друде [4] для значений концентрации свободных носителей и их подвижности, соответствующих образцу 2. Как видно, при $T = 77$ К в легированном PbTe за краем фундаментального поглощения наблюдается дополнительное поглощение. Такое поглощение, по нашему мнению, связано с переходами из примесных состояний, расположенных в запрещенной зоне, в зонные состояния в соответствии с температурной зависимостью коэффициента Холла. Длинноволновая граница дополнительного поглощения оказалась равной $\Delta E_{\text{opt}} \approx 69$ мэВ, что коррелирует со значением энергии залегания уровня, полученного с помощью измерений температурных зависимостей коэффициента Холла. Спектральная зависимость дополнительного поглощения $\alpha_{\text{add}}(\hbar\omega)$, найденная по методике, использованной ранее [5], имеет максимум при энергии квантов $\hbar\omega_{\text{max}} \approx 2\Delta E_{\text{opt}}$. Можно предположить, что зависимость $\alpha_{\text{add}}(\hbar\omega)$ может быть описана в рамках модели Луковского [6], справедливой для δ -образного примесного потенциала. Нижнюю и верхнюю границы области локализации возмущающего потенциала можно оценить на основании данных по зависимости $\Delta E = f(N_{\text{Co}})$, а также из сопоставления термической и оптической энергий ионизации уровня [7]. Как показывают оценки, возмущающий потенциал локализован в пределах $1 \div 2$ периодов решетки. Отметим также, что абсолютные значения дополнительного поглощения относительно невелики. Для сравнения, например, можно привести данные для $\text{PbTe}(\text{In})$, где дополнительное поглощение имело величину $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ при сопоставимых концентрациях примеси [7].

При комнатной температуре дополнительное поглощение не наблюдается, что, по-видимому, связано с высокой концентрацией свободных носителей и, как следствие, с высоким уровнем поглощения в длинноволновой области.

В заключение отметим, что выполненные в работе экспериментальные исследования электрических, термоэлектрических, магнитных и оптических свойств $\text{PbTe}(\text{Co})$ свидетельствуют о том, что кобальт является донорной примесью, предположительно образует донорно-акцепторную пару с вакансией металла и дает энергетический уровень, расположенный в запрещенной зоне на расстоянии $\Delta E = (60 \pm \pm 10) \text{ мэВ}$ от дна зоны проводимости.

Авторы выражают искреннюю благодарность А.В. Бродовому и А.Л. Мирцу за измерение магнитной восприимчивости.

Список литературы

- [1] П.В. Вертелецкий, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева. Электрон. техн. Материалы, вып. 4, 241 (1989).
- [2] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца* PbTe , PbSe , PbS (М., 1968).
- [3] Г.В. Лашкарев, М.В. Радченко, Ф.Ф. Сизов, Е.И. Слынько, В.В. Тетеркин. УФЖ, **26**, 1173 (1981).
- [4] T.S. Moss, G.J. Burrell, B.Ellis. *Semiconductor optoelectronics* (London, Butterworth, 1973).
- [5] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, Ю.И. Равич, И.А. Рябцева, Ю.И. Уханов. ФТП, **10**, 104 (1976).
- [6] О.В. Вакуленко, М.П. Лисица. *Оптическая перезарядка в полупроводниках* (Киев, 1992).
- [7] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrically active state of Co-impurities in PbTe

V.V. Asotski, T.A. Kuznetsova, G.V. Lashkarev, M.V. Radchenko, O.I. Tananaeva, V.V. Teterkin

Institute of Materials Science Problem, Ukrainian Academy of Sciences,
252680 Kiev, the Ukraine