

## ОБ АНОМАЛИИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ $n$ -PbS

И. А. Черник, А. В. Березин, С. Н. Лыков

При детальном исследовании низкотемпературных калориметрических свойств 10 поликристаллических образцов  $n$ -PbS ( $n=1.2 \cdot 10^{18} \div 1.7 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ),<sup>1</sup> приготовленных металлокерамическим методом, были получены результаты, значительная часть которых приведена на рис. 1.

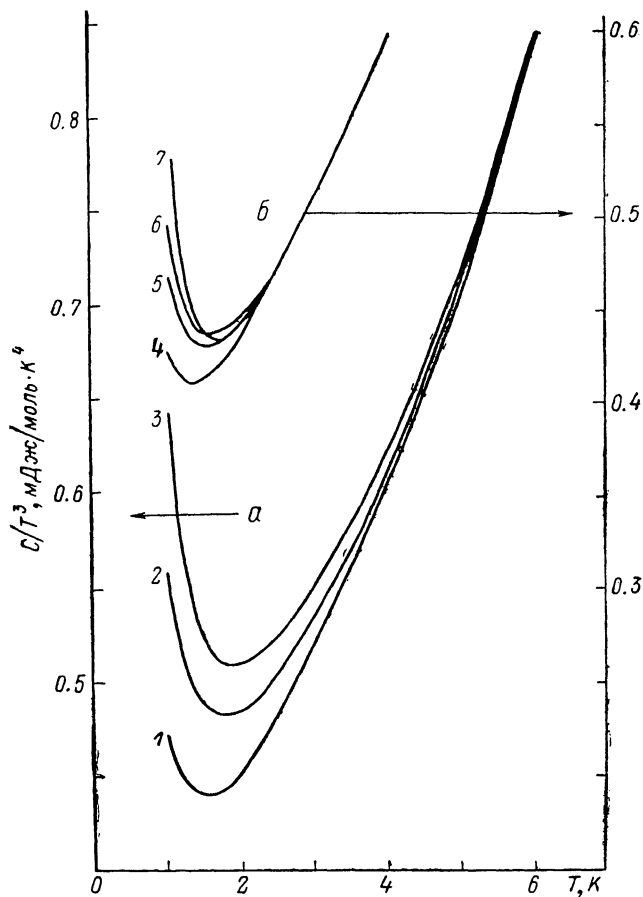


Рис. 1. Экспериментальные температурные зависимости теплоемкости ряда исследованных образцов  $n$ -PbS.

а: легированные образцы. 1 —  $n=2.8 \cdot 10^{19}$ , 2 —  $1.2 \cdot 10^{20}$ , 3 —  $1.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ; б: околостехиометрические составы. 4 —  $5.9 \cdot 10^{18}$ , 5 —  $5.4 \cdot 10^{18}$ , 6 —  $3.5 \cdot 10^{18}$ , 7 —  $1.2 \cdot 10^{18}$ .

Кривые подобного вида типичны для большинства обычных кристаллов с достаточно высокими  $n$ , когда низкотемпературная теплоемкость образцов обусловлена двумя очевидными ее механизмами — электронным  $C_n(T) = \gamma T$  (теплоемкость статистически вырожденных зонных элек-

<sup>1</sup> Образцы с  $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  получены без использования каких-либо легирующих добавок за счет склонности околостехиометрических составов PbS к образованию вакансионных дефектов преимущественно в халькогенной подрешетке, обладающих, как известно, донорными свойствами [1, 2]. Для приготовления составов с  $n \sim 10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$  в качестве легирующей примеси использован хлор ( $\text{PbS}_{1-x}\text{Cl}_x$ ,  $x \sim 0.001 \div 0.01$ ).

тронов) и решеточным  $C_l(T) = \sum_{i=1}^m \delta_i T^{2i+1}$  [3] (теплоемкость длинноволновой части спектра акустических фононов).

Малость различий в величине экспериментальных  $C(T)$  всех образцов при  $T \geq 3$  К, где доминирующую роль играет решеточная компонента  $C_l(T) \cong C(T)$ , указывает на практическую неизменность  $C_l(T)$  для всех изученных составов, т. е.  $C_l(T) \cong \text{const}(n)$ .

С учетом последнего обстоятельства концепция электрон-фононной природы низкотемпературной  $C(T)$  предполагает монотонное снижение экспериментальных значений  $C(T)$  по мере уменьшения  $n$ , особенно заметное при температурах вблизи 1 К, где вклад электронной составляющей  $C_n$  проявляется в наибольшей степени по отношению к  $C_l$  ( $C_n \sim C_l$ ).

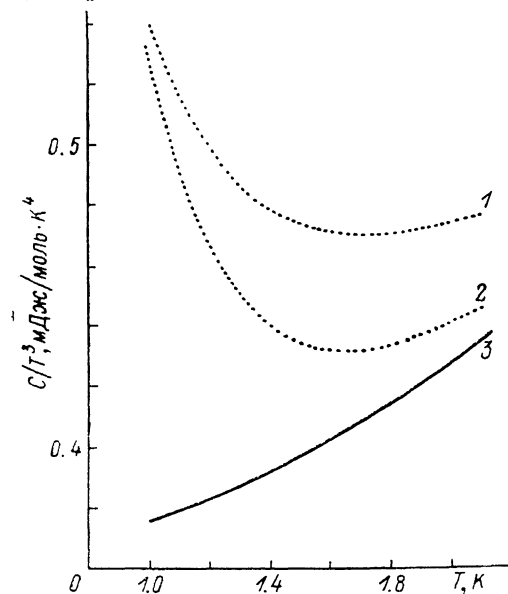


Рис. 2. Низкотемпературные участки зависимостей  $C(T)$  легированного (1) и околостехиометрического (2) образцов.

$n = 9.4 \cdot 10^{19}$  (1),  $1.2 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$  (2). 3 — зависимость  $C_l(T)$  соответствует формуле  $C_l(T) = 0.358 T^3 + 0.0176 T^5$ , полученной при аппроксимации экспериментальной  $C(T)$  образца с минимальным уровнем легирования (1 на рис. 1).

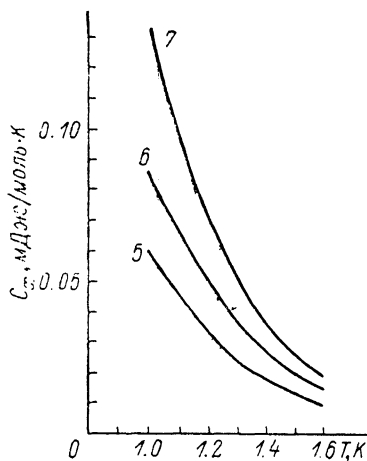


Рис. 3. Температурные зависимости аномальной компоненты теплоемкости  $C_x$  для нелегированных образцов.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

Именно такое поведение обнаруживает группа из шести легированных образцов с  $n \geq 2.8 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$  (рис. 1, а).<sup>2</sup>

Однако дальнейшее уменьшение  $n$  с переходом в область нелегированных составов с  $n \sim 10^{18}$  см $^{-3}$  приводит к очевидной аномалии — уменьшение  $n$  сопровождается заметным ростом низкотемпературных ( $T = 1 \div 1.5$  К) значений  $C(T)$  (рис. 1, б).

Подобная корреляция «антиэлектронного» характера указывает на то, что в нелегированных образцах  $n$ -PbS при температурах вблизи 1 К наряду с  $C_n$ - и  $C_l$ -компонентами существенный вклад в  $C(T)$  вносит некая дополнительная (аномальная) составляющая  $C_x(T)$ , заметно превосходящая  $C_n(T)$ .

Более наглядное представление о характере и возможном масштабе отмеченной аномалии обеспечивают данные рис. 2. Из них следует, что

<sup>2</sup> Прямым доказательством справедливости представлений об электрон-решеточной природе теплоемкости легированных образцов являются результаты аппроксимации соответствующих  $C(T)$  суммой указанных выше выражений для  $C_n(T)$  и  $C_l(T)$ . При соответствующем подборе с помощью ЭВМ коэффициентов  $\gamma$  и  $\delta_i$  максимальные отклонения аппроксимирующей функции от экспериментальных  $C(T)$  составляют менее 1 %.

при  $T=1$  К аномальная компонента  $C_x$  в образце с минимальной исследованной  $n$  достигает величины, примерно равной  $C_n$  легированного образца с  $n \approx 10^{20}$  см $^{-3}$ .

В абсолютном выражении, как следует из рис. 2,  $C_x$  (1 К)  $\approx 0.15$  мДж/моль·К, что составляет около 40 % по отношению к  $C_l$  (1 К) и более 1000 % по отношению к  $C_n$  (1 К) данного нелегированного состава.

Сопоставление кривых 1 и 2 на рис. 2 наглядно показывает, что характер температурной зависимости аномальной компоненты  $C_x(T)$  существенно отличается от  $C_n(T)$ .

На рис. 3 представлены аномальные компоненты  $C_x(T)$ , выделенные для нескольких нелегированных образцов в чистом виде путем вычитания из экспериментальных  $C(T)$  решеточной составляющей  $C_l(T)$  и соответствующих расчетных  $C_n(T)$ .<sup>3</sup>

Как видно из рис. 3, в области исследованных  $T \geq 1$  К главные особенности функции  $C_x(T, n)$  состоят в ее уменьшении с ростом как температуры, так и  $n$ .

Заканчивая на этом краткое изложение экспериментального материала, остановимся на некоторых соображениях в отношении физической природы  $C_x$ .

Естественно предположить, что в основе физической природы  $C_x$  лежит значительная ( $\sim 10^{17} \div 10^{18}$  см $^{-3}$ ) вакансионная дефектность (преимущественно в подрешетке серы), присущая оклостехнометрическим составам  $n$ -PbS.

Ключевым фактором для выяснения физического механизма  $C_x$  является, очевидно, характер зависимости  $C_x(T)$ . Из известных модельных механизмов теплоемкости характер, подобный представленному на рис. 3, имеет лишь теплоемкость двухуровневых систем (аномалия Шоттки) в области  $T > 0.45$  ( $\Delta/k_0$ ). При отождествлении  $C_x$  с механизмом, адекватным или близким по природе к шоттковской аномалии  $C_m(N_m, k_0T/\Delta)$ , из данных рис. 3 можно оценить как энергетический параметр шоттковских центров  $\Delta$ , так и их концентрацию  $n_m$ . Расчеты, выполненные для состава с минимальной  $n$ , для которого выделение  $C_x(T)$  производится с максимальной точностью, приводит к  $\Delta \approx (1.5 \div 1.7) \cdot 10^{-4}$  эВ и  $n_m \approx (5 \div 6) \times 10^{17}$  см $^{-3}$ . Полагая вакансии серы двухзарядными невымерзающими донорами [1, 2], т. е.  $2n_{V(S)} = n$ , получаем  $n_m \approx n_{V(S)}$ , что согласуется с версией о генетической связи  $C_x$  с собственными дефектами PbS.

Если гипотеза о шоттковском механизме  $C_x$  в принципе верна, то на основании имеющихся данных трудно пока сказать что-либо определенное о конкретной природе шоттковских центров. Малость  $\Delta$  и сохранение (хоть и в ослабленном виде) компоненты  $C_x$  при двухпорядковом превышении вариации  $\epsilon_F$  над  $\Delta$  свидетельствуют, по-видимому, против электронно-уровневой природы  $C_x$ .

Более вероятной представляется решеточная концентрация, когда малость  $\Delta$  обусловлена расщеплением туннельной природы, например при конфигурационном туннелировании атомного окружения вакансии. Однако в этом случае трудно объяснить отмеченное выше быстрое убывание  $C_x$  по мере роста  $n$ , т. е. по мере увеличения  $n_{V(S)}$ .

Таким образом, вопрос о конкретном физическом механизме  $C_x$  остается в значительной степени открытым.

#### 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] Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A_4B_6$ . М.: Наука, 1975. 195 с.
- [3] Bevolo A. J., Shanks H. R., Eckels D. E. // Phys. Rev. B. 1976. Т. 13. N 6. P. 3523—3533.

<sup>3</sup> Оценка величины  $C_n(T)$  для нелегированных образцов проводилась на основе сведений об  $n$  и данных [4] о низкотемпературных параметрах  $s$ -зоны PbS.

## ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСИТОННОЙ ФОТОЭДС НА ГРАНИЦЕ АРСЕНИД ГАЛЛИЯ—МЕТАЛЛ

В. Л. Альперович, А. О. Минаев, С. П. Мощенко,  
А. С. Терехов

Известно, что пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости приводит к анизотропии оптических свойств объема кубических кристаллов [1, 2]. Исследования атомарно-чистых и покрытых окислами поверхностей полупроводников методом спектроскопии поляризационного отражения показали, что анизотропия оптических свойств поверхности может быть обусловлена сверхструктурной перестройкой, наличием адсорбированных слоев, электрооптическим эффектом в поверхностном поле и спецификой поверхностного экранирования [3-5]. В структурах металл—кубический полупроводник анизотропия оптических свойств границы раздела ранее не изучалась. В данной работе методом поляризационно-зависимой фотоэдс (ФЭ) структур Al—*n*-GaAs обнаружена анизотропия оптических свойств поверхности GaAs в экситонной области спектра.

Измерения проводились при температурах 1.5—4.2 К на структурах, приготовленных вакуумным напылением алюминия на поверхность чистого эпитаксиального *n*-GaAs ( $n \approx 1 \div 5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>). Слои GaAs выращивались жидкофазной и газотранспортной эпитаксией на *n*<sup>+</sup>-подложках с ориентациями (100), (110) и (111). Штриховыми линиями на рис. 1, 2 показаны спектры ФЭ, измеренные при модуляции интенсивности света. При гелиевых температурах благодаря эффекту замороженного спрямления поверхностного изгиба зон эти спектры формируются в узком ( $\leq 0.1$  мкм) приповерхностном слое и отражают особенности спектров поглощения [6]. На рис. 1, 2  $n_1$  — основное состояние экситона;  $D^0X$  — экситон, связанный на нейтральном доноре;  $\epsilon_g$  — ширина запрещенной зоны.

Для выделения сигнала поляризационно-зависимой фотоэдс (ПФЭ) использовалась методика модуляции состояния поляризации [7]. Установлено, что спектры образцов всех ориентаций содержат компоненту, зависящую от направления линейной поляризации  $e$  относительно осей образца (ЛПФЭ), составляющую  $\sim 5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}$  от величины ФЭ, а также компоненту, зависящую от знака циркулярной поляризации (ЦПФЭ  $\sim 10^{-3} \div 10^{-2}$  от ФЭ). Ориентация поляризационных зависимостей ЛПФЭ относительно осей кристалла показывает, что эффекты пространственной дисперсии на грани (110), а также анизотропные электрооптические эффекты на поверхностном электрическом поле (линейный на грани (100) и квадратичный на (110)), разрешенные симметрией объемного GaAs [8], не являются доминирующими в измеряемых спектрах ПФЭ.

На рис. 1 точками в другом масштабе по отношению к ФЭ показаны спектры ЛПФЭ, измеренные на образце с ориентацией (110) при моду-