

УДК 536.631, 538.915, 538.953, 539.219

© 1992

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И РЕШЕТОЧНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕЛЕНИДА СВИНЦА МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ (1—4 К) КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И. А. Черник, А. В. Березин, М. К. Житинская, С. Н. Лыков

Излагаются результаты низкотемпературных калориметрических исследований селенида свинца, выполненных на поликристаллических образцах околостехиометрических и легированных бромом составов. Для нелегированных образцов селенида свинца зафиксировано наличие калориметрической аномалии шоттковского типа с энергетическим параметром шоттковской модели $\Delta = 0.85$ мэВ $= 9.9$ К и $n_{ш} \sim 10^{18}$ см⁻³. Проведено разделение экспериментальных температурных зависимостей теплоемкости $C(T)$ на электронную $C_e(T)$ и решеточную $C_l(T)$ составляющие. Данные о $C_l(T)$ представлены в виде температурной зависимости дебаевской температуры $\Theta(T)$. Определена $\Theta(0) = 193.5 \pm 1.5$ К. На основании экспериментальной информации о величине электронной компоненты $C_e(T)$ и концентрации электронов в исследованных образцах определены значения плотности электронных состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ и построена зависимость $g(\epsilon)$ для зоны проводимости селенида свинца. Вычислены эффективные массы плотности состояний $m_d^*(\epsilon_F)$. Приводятся данные о влиянии примеси брома на интегральные (калориметрические) характеристики длинноволновой части акустических фоновых ветвей.

1. Метод исследования

Методика низкотемпературной калориметрической спектроскопии (НКС) основана на регистрации способности исследуемого объекта к образованию возбуждений с малой энергией ($\sim 10^{-4}$ эВ при $T \sim 1$ К). Она обладает значительными информационными возможностями, которые могут быть использованы для определения ряда фундаментальных физических параметров электронной и решеточной подсистем твердых тел, в том числе полупроводников.

К таким возможностям, в частности, относятся: 1) регистрация фазовых превращений в указанных подсистемах исследуемого образца; 2) прямое определение значений дебаевской температуры Θ , включая $\Theta(0)$ (экстраполяция); 3) оценка протяженности бездисперсионных участков акустических ветвей фононного спектра; 4) установление присутствия в кристалле дефектов, способных к образованию локальных малоэнергичных ($\sim 10^{-4}$ эВ) возбуждений (локальные фононные моды, уровневые системы шоттковского типа); 5) прямое экспериментальное определение (из величины электронной компоненты теплоемкости) плотности электронных состояний на уровне Ферми.

К достоинствам метода низкотемпературной калориметрии можно отнести также а) надежное теоретическое обоснование метода, б) сравнительную простоту интерпретации данных эксперимента, в) реальную возможность обеспечения высокой точности калориметрических измерений, г) высокую общность методики в смысле нечувствительности ее к агрегатному состоянию вещества, индивидуальным особенностям внутреннего устройства объекта и характера межчастичных взаимодействий в нем (в силу термодинамической природы эксперимента).

2. Экспериментальная часть

1. Объектом внимания авторов настоящей работы выбран селенид свинца. Этот выбор обусловлен главным образом подошедшей «очередью» этого соединения в цепи систематических исследований соединений A_4B_6 , осуществляемых авторами методом НКС.

Калориметрические эксперименты проведены как на нелегированных (самолегированных) образцах PbSe, так и на образцах, легированных донорной примесью брома вплоть до предела растворимости последнего в PbSe.

Выбор примеси обусловлен ее широким практическим использованием, а также ее химической близостью к замещаемому элементу (селену). Последнее обстоятельство обеспечивает высокую растворимость брома в селениде свинца (≈ 2 ат.%), что проявляется в возможности получения образцов с концентрациями электронов до $n \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Представление об основных физических характеристиках PbSe можно получить из [1]. Знакомство с этим обстоятельным обзорным источником показывает, что подавляющее большинство исследований PbSe выполнено с помощью традиционных методов эксперимента (оптические, кинетические, явления в квантовых и классически сильных магнитных полях и т. п.) на образцах, главным образом близких к стехиометрическому, составов в пределах довольно широкой ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и почти симметричной области существования этого соединения как фазы переменного состава [1, 2].

Экспериментов по низкотемпературной калориметрии PbSe и твердых растворов на его основе, за исключением [3], до настоящего времени не проводилось.

2. Все использованные в работе образцы имели пликристаллическую структуру и были приготовлены по металлокерамической технологии, позволяющей после гомогенизирующего отжига (в атмосфере инертного газа) получать достаточно однородные образцы значительных размеров ($\approx 20 \text{ см}^{-3}$), что необходимо для реализации надежных измерений теплоемкости в низкотемпературной области при $T \sim 1 \text{ К}$.

Бром как примесь вводился в синтезируемые образцы не в чистом виде, а в виде соединения $PbBr_2$, что представляет определенные удобства в технологическом плане.

Сведения об основных параметрах исследованных образцов приведены в таблице.

Температурный диапазон измерений $C(T)$ для подавляющего большинства образцов составлял 1—7 К. В наиболее актуальной низкотемпературной области 1—3 К калориметрические измерения для увеличения надежности результатов

Параметры исследованных образцов PbSe(Br)

Номер образца	Содержание Br, ат. %	$n \cdot 10^{-19}, \text{ см}^{-3}$	$\gamma, \frac{\text{мДж} \cdot \text{К}}{\text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}}$	$g(\epsilon_F) \cdot 10^{-21}, \frac{\text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}}$	$\epsilon_F, \text{ мэВ}$	$\frac{m_d^*}{m_0}$
1	0.03	0.40	0.016	0.12	51	0.18
2	0.06	1.25	0.044	0.33	92	0.34
3	0.12	2.32	0.058	0.43	124	0.36
4	0.24	4.6	0.080	0.59	170	0.40
5	0.30	6.3	0.122	0.90	195	0.55
6	0.48	9.5	0.124	0.92	233	0.49
7	0.6	12.7	0.154	1.14	263	0.55
8	0.9	19.1	0.230	1.70	310	0.72
9	1.3	27.2	0.268	1.98	357	0.74
10	1.7	32.1	0.290	2.14	381	0.76
11	2.5	38.2	0.334	2.47	408	0.83
12	0	0.46	—	—	—	—
13	0	0.34(p)	—	—	—	—

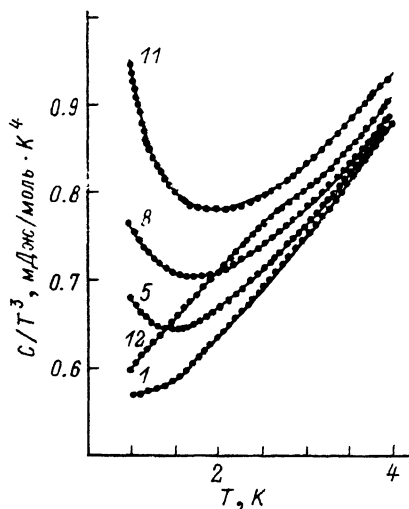


Рис. 1. Экспериментальные температурные зависимости теплоемкости для нескольких из исследованных образцов PbSe.

Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

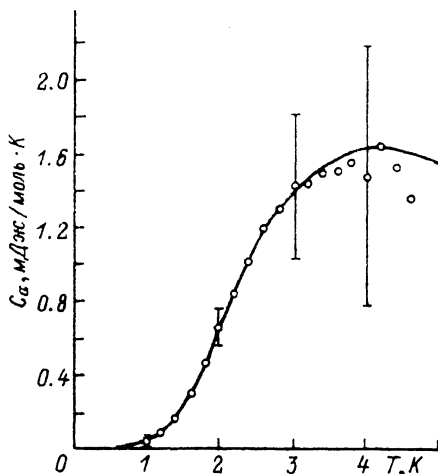


Рис. 2. Температурная зависимость аномальной (дополнительной) компоненты теплоемкости C_a (T) для образца № 12.

Сплошная линия — расчетная (двухуровневые центры) теплоемкость с параметрами шоттговской модели: $\Delta = 0.85$ эВ, $n_{\text{ш}} = 7.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

и контроля их воспроизводимости трехкратно дублировались с последующим усреднением экспериментальных данных.

3. Результаты калориметрических измерений для некоторых наиболее характерных составов в области температур 1—4 К представлены на рис. 1.

Анализ данных, за исключением нескольких образцов номинально стехиометрических составов, о которых будет сказано ниже, показывает, что экспериментальные зависимости $C(T)$ представляют собой суперпозицию двух основных составляющих — решеточной компоненты $C_l(T)$ и электронной $C_n(T)$.

Разделение электронной и решеточной компонент проводилось на основе их существенно различных температурных зависимостей: $C_n(T) \sim T$, $C_l(T) = \beta T^3 + \delta T^5 + \dots$

Вблизи $T = 1$ К для сильно легированных бромом образцов (с $n \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) вклады $C_n(T)$ и $C_l(T)$ в экспериментально измеряемую величину $C(T)$ оказываются сравнимыми. Это позволяет провести разделение $C_n(T)$ и $C_l(T)$ с высокой точностью.

При температурах $T > 4 \div 5$ К относительный вклад $C_n(T)$ в измеряемую $C(T)$ становится незначительным и кривые $C(T)$ для различных составов практически мало отличаются друг от друга (различия не превышают нескольких процентов).

4. Тщательный анализ влияния примеси брома на величину низкотемпературной (1—2 К) решеточной компоненты теплоемкости PbSe показывает, что увеличение содержания брома в составе образцов сопровождается ростом C_l , причём приращение $\Delta C_l \propto$.

Количественное представление о масштабе этого явления дается выражением

$$\frac{\Delta C_l(T)}{C_l(T) \Delta N_{\text{Br}}} \approx 0.05 (\text{ат.}\%)^{-1} \approx \text{const} (N_{\text{Br}}).$$

Учитывая физическую природу низкотемпературной C_l , а также химическому близости Вг и Se, можно заключить, что наиболее вероятным механизмом влияния примеси брома на C_l является уменьшение акустической жесткости решетки PbSe(Br) по сравнению с решеткой PbSe (уменьшение скорости распространения длинноволновых акустических фононов).

Отмеченная выше близость экспериментальных $C(T)$ при $T > 4 \div 5$ К для образцов любых уровней легирования бромом указывает на то, что влияние брома ограничивается лишь наиболее длинноволновой частью спектра акустических фононов и не распространяется на область спектра решеточных возбуждений с заметно большими энергиями ($\hbar\omega \geq 1$ мэВ ≈ 10 К).

5. Из рис. 1 следует, что зависимость $C(T)$ для образца номинально стехиометрического состава с $n = 4.6 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ характеризуется весьма своеобразным поведением по отношению к образцам других составов.

Анализ этой зависимости показывает, что, кроме обычных составляющих $C_l(T)$ и $C_a(T)$, она содержит дополнительный аномальный член $C_a(T)$, относительная величина которого максимальна вблизи $T = 2$ К и составляет около 15% от $C_l(T)$.

Аномалия подобного характера, но меньшей по отношению к $C_l(T)$ величины впервые зафиксирована в «чистых» образцах PbTe авторами [4] и позднее подтверждена в [3]. Однако конкретная физическая природа этой аномалии не получила в [3, 4] какого-либо убедительного объяснения, кроме утверждения авторов [3] о генетической связи наблюдаемой аномалии с собственными (вакансионными) дефектами, доминирующими в нелегированных соединениях A_4B_6 .

Серьезные аргументы в пользу шоттковской природы аномальной составляющей $C_a(T)$ получены в работе [5] на образцах, близких к стехиометрическому, составов PbS. Для объяснения малой величины энергетического параметра шоттковских центров в PbS ($\Delta = 0.15 \div 0.17$ мэВ ≈ 1.9 К) авторами [5] выдвинута гипотеза о туннельной природе шоттковских уровней центров (конфигурационное туннелирование атомного окружения вакансионных дефектов).

Следуя логике [5], было проведено выделение составляющей $C_a(T)$ для указанного выше «аномального» образца PbSe. При выделении $C_a(T)$ в чистом виде были использованы экспериментальные данные относительно $C(T)$ одного из слабо легированных образцов (№ 1), не проявляющего каких-либо признаков наличия аномальной компоненты $C_a(T)$.

Результаты такого выделения $C_a(T)$ приведены на рис. 2. В области $T = 1 \div 2$ К, где выделение $C_a(T)$ возможно с максимальной точностью, составляющая $C_a(T)$ демонстрирует быстрый рост с увеличением температуры. Согласно выводам [5], следует ожидать прохождения $C_a(T)$ через максимум при более высоких температурах, регистрация которого, к сожалению, невозможна вследствие резкого роста погрешностей выделения $C_a(T)$ при увеличении температуры до $T \geq 3 \div 4$ К.

Тем не менее, как видно из рис. 2, шоттковское описание $C_a(T)$ следует признать вполне удовлетворительным как в качественном, так и в количественном аспектах. Определенные из данных по $C_a(T)$ параметры системы шоттковских центров равны: $\Delta = 0.85$ мэВ $= 9.9$ К, $n_{ш} = 7.6 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$.

Связывая механизм $C_a(T)$ с наличием собственных дефектов в PbSe, можно заключить, что вычисленная из данных эксперимента величина $n_{ш}$ представляется вполне реалистичной.

Факт значительного превышения $n_{ш}$ над концентрацией свободных электронов в обсуждаемом образце PbSe может быть объяснен значительной степенью самокомпенсационных явлений в нем.

В самом деле, учитывая известные данные о характере электрической активности вакансий в материалах A_4B_6 [1, 2], возможен вариант: $n_V(Se) + n_V(Pb) =$

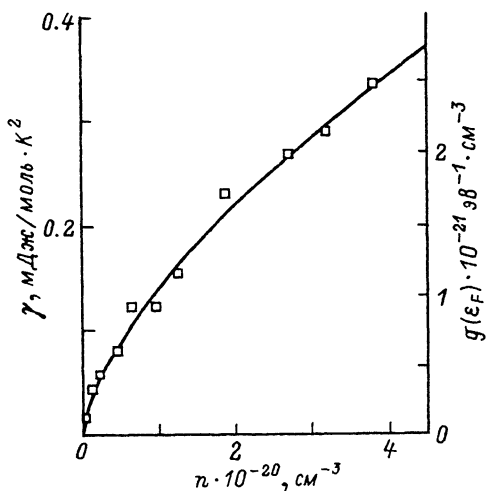


Рис. 3. Зависимость зоммерфельдовского коэффициента молярной электронной теплоемкости γ (плотности состояний на уровне Ферми) от холловской концентрации электронов в зоне проводимости PbSe.

Сплошная линия — расчетная кривая для дисперсионного закона кейновского типа с параметрами модели: $m_{c0}^* = 0.135m_0$, $\epsilon_g^* = 0.165$ эВ.

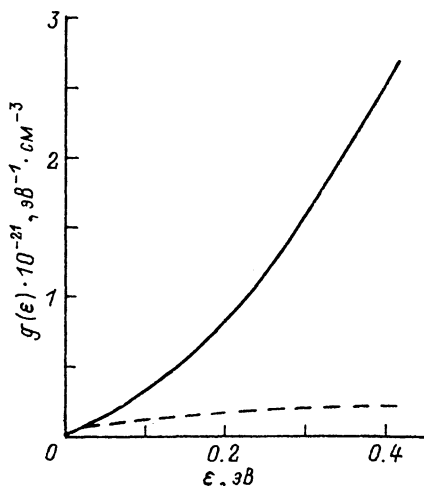


Рис. 4. Плотность состояний в зоне проводимости PbSe в функции от энергии электронов.

Штриховая линия — плотность состояний в зоне с квадратичным законом дисперсии и $m_d^* = 0.135m_0$.

$= n_{\text{ш}} = 7.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $n_{V(\text{Se})} n_{V(\text{Pb})} = 0.5 n = 2.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, откуда $n_{V(\text{Se})} = 4.95 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $n_{V(\text{Pb})} = 2.65 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т. е. коэффициент самокомпенсации $K = \frac{n_{V(\text{Pb})}}{n_{V(\text{Se})}} = 0.54$.

6. Известно, что коэффициент пропорциональности γ в линейной зависимости C_n от температуры для статистически вырожденной электронной системы с квазинепрерывным энергетическим спектром разрешенных состояний с точностью до практического постоянного множителя совпадает с плотностью этих состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$.

Полученные из данных по $C_n(T)$ сведения в отношении зависимости $\gamma(n)$ отражены на рис. 3.

Монотонное возрастание γ по мере увеличения холловской концентрации электронов демонстрирует характер увеличения плотности электронных состояний в зоне проводимости PbSe.

Как видно из рис. 3, результаты калориметрических экспериментов в отношении зависимости $g(\epsilon_F) = f(n)$ хорошо аппроксимируется кривой, построенной на основе дисперсионного закона кейновского типа [1] с параметрами $m_{c0}^* = 0.135 m_0$, $\epsilon_g^* = 0.165$ эВ, что служит дополнительным подтверждением данных многих исследователей о сильной непараболичности зоны проводимости селенида свинца.

Калориметрические данные о плотности состояний в c -зоне PbSe (рис. 3) являются оригинальными. Учитывая, что они получены наиболее прямым и надежным способом из всех существующих методов определения этого фундаментального параметра электронного спектра, их можно рассматривать в качестве своеобразного ориентира для проверки данных, получаемых опосредованными методами определения $g(\epsilon_F)$, например из совокупности кинетических коэффициентов или из экспериментов по магнетотермоэдс (α_m) [1].

В условиях сильного статистического вырождения электронного газа калориметрическая информация о $g(\epsilon_F)$ в сочетании с холловскими данными об n , т. е. об интегрированной (от нуля до $\epsilon = \epsilon_F$) плотности состояний, позволяет перестроить зависимость $g(\epsilon_F) = f(n)$ в функцию $g(\epsilon)$ на основе очевидного равенства $dn = g(\epsilon) d\epsilon$.

Путем графического интегрирования зависимости $g(\epsilon_F) = f(n)$ (рис. 3) была получена функция $g(\epsilon)$ (рис. 4), позволяющая определить величину ϵ_F (химпотенциала) для всех исследованных образцов $n = \text{PbSe}$ (см. таблицу).

Кроме того, сочетание сведений о $g(\epsilon_F)$ и n позволяет определить эффективную массу плотности состояний m_d^* с помощью простой формулы

$$m_d^*(\epsilon_F) = \frac{\pi^{4/3} \hbar^2 g(\epsilon_F)}{(3n)^{1/3}}. \quad (1)$$

Нетрудно показать, что при эллипсоидальной (или мало от нее отличающейся) форме изоэнергетической поверхности и произвольном характере непараболичности в направлениях главных осей эллипсоида определяемая формулой (1) величина m_d^* выражается соотношением

$$m_d^*(\epsilon_F) = N^{2/3} [m_1^*(\epsilon_F) m_2^*(\epsilon_F) m_3^*(\epsilon_F)]^{1/3} \left[1 + \frac{\epsilon_F}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{d \ln m_i^*(\epsilon_F)}{d\epsilon_F} \right], \quad (2)$$

где N — число эквивалентных долин в энергетической зоне, m_i^* — компоненты эффективной массы (на уровне Ферми) в направлениях главных осей эллипсоида энергии.

Вычисленные подобным способом значения калориметрических $m_d^*(\epsilon_F)$ для исследованных образцов $n = \text{PbSe}$ приведены на рис. 5. Там же для сравнения представлены данные об m_d^* , полученные для $n = \text{PbSe}$ в работе [6] из совокупности кинетических коэффициентов (α , Q , R , σ) в том же, что и в настоящем исследовании, диапазоне n и при использовании той же легирующей примеси брома.

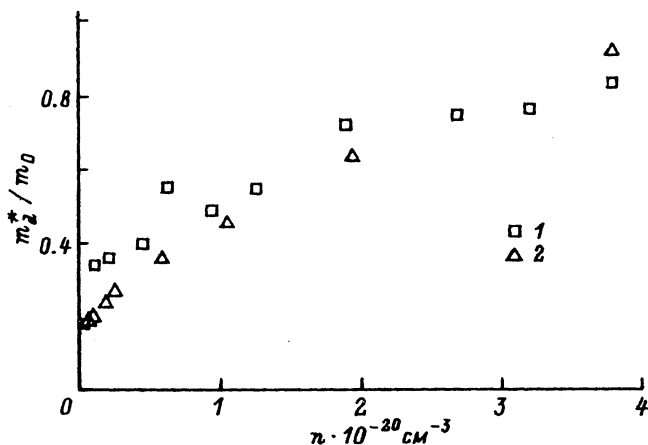


Рис. 5. Эффективная масса плотности состояний на уровне Ферми в s -зоне PbSe в функции от концентрации электронов.

1 — калориметрические данные настоящей работы, 2 — результаты кинетических измерений при $T = 120 \text{ K}$ [6].

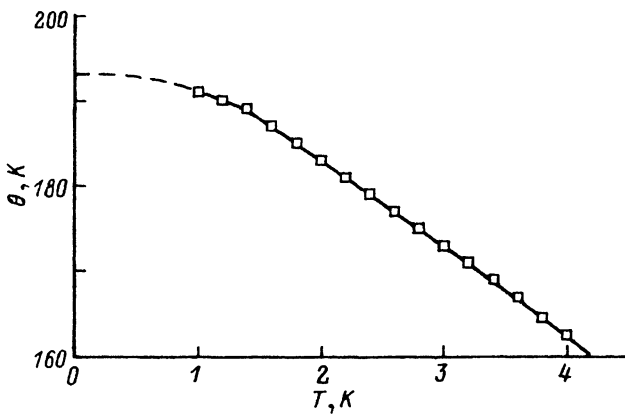


Рис. 6. Температурная зависимость дебаевской температуры для образца n -PbSe № 1.

Учитывая различие в температурах экспериментов и принципиальные методические различия calorиметрического и кинетического способов определения m_{cb}^* следует признать согласие calorиметрических и кинетических данных вполне удовлетворительным.

Наибольшие относительные различия наблюдаются в области $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, где calorиметрические m_d^* превышают соответствующие кинетические значения на 40% с постепенным уменьшением различий по мере роста n до 10% при $n = 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Поскольку использованная в [6] формула для вычисления m_d^* по значениям α , Q , R , σ по существу тождественна (1), отмеченное расхождение в m_d^* означает, что в указанной области электронных концентраций либо calorиметрия дает завышенные $g(\epsilon_F)$, либо кинетическая методика опосредованного вычисления $g(\epsilon_F)$ приводит к заниженным по отношению к истине результатам.

Затронутый вопрос о заметном расхождении величин m_{cb}^* вычисляемых на основе calorиметрических и кинетических данных, в области $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ заслуживает специального изучения.

В качестве первого шага, по-видимому, следует набрать достаточную статистику, проанализировав соотношение между кинетическими и calorиметрическими данными о $g(\epsilon_F)$ или m_d^* для s - и ν -зон халькогенидов свинца.

7. В заключение обсуждения результатов низкотемпературных calorиметрических исследований n -PbSe приведем количественные данные в отношении его решеточной составляющей теплоемкости, представленные на рис. 6 в форме температурной зависимости дебаевской температуры Θ .

В качестве конкретного демонстратора функции $C_l(T)$ в виде $\Theta(T)$ выбран образец № 1 (см. таблицу), в котором решеточная компонента теплоемкости в наименьшей степени возмущена как влиянием легирующей примеси, так и дефектной шоттковской составляющей, величина которой близка к нулю.

Как следует из рис. 6, экстраполированное к $T=0$ предельное значение $\Theta(0)$ составляет 193—194 К, что хорошо согласуется с оценкой этого параметра в [3].

Быстрое уменьшение Θ при $T \geq 1$ К обусловлено дисперсией акустических фононных ветвей и свидетельствует о том, что протяженность бездисперсионных участков этих ветвей в PbSe примерно вдвое меньше по сравнению с родственным SnTe, обладающим близким к PbSe значением предельной дебаевской $\Theta(0)$ [4].

Ориентировочная оценка, по данным рис. 6, абсолютной протяженности в обратном пространстве бездисперсионных частей фоновых A -ветвей приводит к величине $\sim 1/400$ линейного размера зоны Бриллюэна.

Список литературы

- [1] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$, PbS . М.: Наука, 1968. 383 с.
- [2] Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A_4B_6 . М.: Наука, 1975. 175 с.
- [3] Лыков С. Н., Черник И. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 10. С. 3102—3105.
- [4] Bevolio A. J., Shanks H. R., Eckels D. E. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 6. P. 3523—3533.
- [5] Черник И. А., Березин В. И., Лыков С. Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 3. С. 947—950.
- [6] Черник И. А., Кайданов В. И., Ишутинов Е. П. // ФТП. 1968. Т. 2. № 7. С. 995—1001.

Санкт-Петербургский
государственный технический университет

Поступило в Редакцию
9 марта 1992 г.