

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КВАЗИЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ИНДИЯ В ТЕЛЛУРИДЕ СВИНЦА МЕТОДОМ ТУННЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Кайданов В. И., Рыков С. А., Рыкова М. А., Сюрис О. В.

Исследованы ВАХ туннельных МДП контактов на основе объемных монокристаллов $\text{PbTe}\langle\text{In}\rangle$. Проведен анализ зависимостей дифференциальной проводимости контактов $\sigma(V) = -dI/dV(V)$ и ее производной $\sigma'(V) = d\sigma/dV$, в том числе и на контактах на основе кристаллов $n\text{-PbTe}$ без примеси In. Выявлены особенности ВАХ, не зависящие от технологии изготовления МДП контактов и присущие только МДП структурам на $\text{PbTe}\langle\text{In}\rangle$. Получено независимое подтверждение существования метастабильных состояний In в PbTe . Наиболее яркое их проявление — гистерезис $\sigma(V)$ при изменении направления развертки V (при $T < 20\text{ K}$). Интерпретация гистерезиса проведена в рамках представления о локальной деформации в системе «примесный центр + решетка» при изменении зарядового состояния центра (АЛБ феноменологии). Дано объяснение аномальному поведению $\sigma'(V)$ при смещениях, соответствующих горизонтальному участку гистерезисной петли $\sigma(V)$. Анализ изменения гистерезиса $\sigma(V)$ и других особенностей σ в зависимости от температуры эксперимента привел к предположению о преимущественно парном заполнении электронами примесных состояний In в PbTe . При этом пивиниг энергии ϵ_F определяется дукратно заряженными примесными состояниями, одноэлектронный уровень лежит выше ϵ_F на ~ 35 мэВ. Из эксперимента сделана оценка величины энергии кулоновского отталкивания двух электронов на примесном центре $U \approx 60-70$ мэВ. Сделано предположение о том, что пик σ при $V \approx 125$ мВ может быть связан с непосредственным проявлением пустого примесного уровня ϵ_0 в туннельном токе, в этом случае $\epsilon_0 - \epsilon_F \approx 170-175$ мэВ.

Метастабильные электронные состояния (МЭС), возникающие в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ при легировании их индием, послужили объектом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [1-4]. Тем не менее до сих пор далеко не ясна природа этих состояний, ряд экспериментов допускает неоднозначные и даже противоречивые толкования.

Можно предполагать, что применение новой экспериментальной методики — туннельной спектроскопии (ТС) — позволит получить новые и по-иному взглянуть на уже известные экспериментальные факты. ТС дает возможность экспериментально наблюдать и изучать особенности электронных состояний в полупроводниках, с высокой точностью определять их энергетическое положение. Особенно привлекает заложенная в методе возможность инжектировать в исследуемый полупроводник неравновесные электроны (или дырки) с калиброванной энергией, определяемой величиной напряжения смещения на туннельном контакте. Это позволяет направленным образом создавать МЭС того или иного знака в указанных выше и некоторых других материалах, изменять их концентрацию, исследовать их параметры. В настоящей работе излагаются некоторые результаты ТС экспериментов на $\text{PbTe}\langle\text{In}\rangle$.

Объектами исследования служили объемные монокристаллы, выращенные из расплава методом Бриджмена—Стокбаргера, с содержанием примеси $N_{\text{In}} \approx 1$ и 2 ат% и холловской концентрацией электронов $n_{4,2\text{K}} \approx 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Контрольные эксперименты проводились на объемных монокристаллах $n\text{-PbTe}$ без примеси In ($n_{4,2\text{K}} \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Туннельные МДП контакты $\text{Pb}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PbTe}$ изготавливались на ориентированных по главным кристаллографическим пло-

скостям подложках полупроводника с использованием технологии [5]. Ряд экспериментов выполнен на туннельных МДП контактах, в которых вместо пленки Al_2O_3 в качестве туннельного барьера использовался тонкий слой ZnS , осажденный на кристалл PbTe методом химической сборки [6]. Критерием качества туннельных контактов служило проявление в вольтамперной характеристике (ВАХ) специфической особенности при нулевом напряжении смещения V , связанной с энергетической щелью сверхпроводящего свинца. ВАХ туннельных структур исследовались посредством измерения их дифференциальной проводимости $\sigma(V) = dI/dV(V)$ и ее производной $\sigma'(V) = d\sigma/dV$. Дифференцирование ВАХ осуществлялось аналоговым образом с помощью стандартной модуляционной методики. Разделением контактов на токовые и потенциальные обеспечивался четырехзондовый метод измерения ВАХ. Экспериментальная установка позволяла проводить измерения в интервале температур 4.2–300 К.

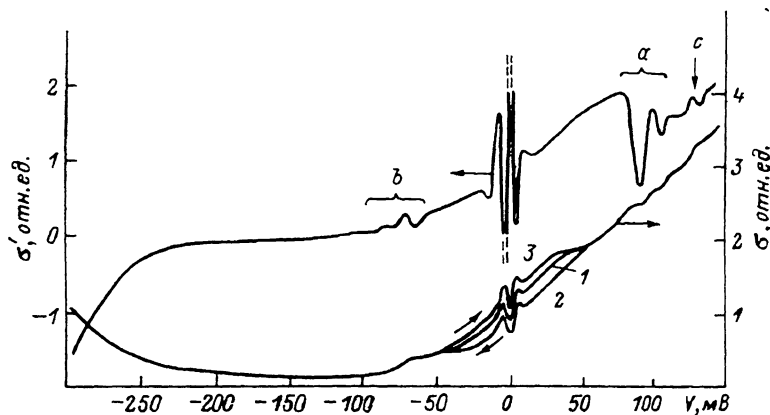


Рис. 1. Зависимость дифференциальной проводимости σ туннельных контактов и ее производной $\sigma' = d\sigma/dV$ от напряжения смещения ($T=4.2$ К).

Типичные вольтамперные характеристики туннельных МДП структур на основе $\text{PbTe}\langle\text{In}\rangle$ представлены на рис. 1. Экспериментальные кривые, их особенности воспроизводимы как для контактов, полученных по различной технологии, так и для подложек с разным содержанием индия. Зависимость $\sigma(V)$ отражает изменение электронной плотности $\rho(\epsilon)$ в полупроводниковом электроде. Примесь индия в PbTe осуществляет пиннинг энергии Ферми на уровне $\epsilon_c - \epsilon_g \approx 70$ мэВ. Широкий минимум в интервале $eV = -70 \div -260$ мэВ (при $V < 0$ электроны туннелируют из полупроводника в металл) соответствует запрещенной зоне: $(\epsilon_c - \epsilon_g) = 0.19$ эВ. Экспериментальные зависимости $\sigma(V)$ и $\sigma'(V)$ содержат ряд особенностей, появляющихся только при легировании индием и отсутствующих в контрольных образцах. Самой яркой из них является гистерезис $\sigma(V)$ при изменении направления развертки напряжения смещения (на рис. 1 отмечены стрелками).

После медленного охлаждения образца до температуры эксперимента (4.2 К) при повышении напряжения смещения V , начиная с $V=0$, регистрируемая зависимость $\sigma(V)$ соответствует ветви 1 с горизонтальным участком. После смены направления развертки ($dV/dt < 0$) ход $\sigma(V)$ соответствует ветви 2, расположенной ниже 1 и имеющей горизонтальный участок в области отрицательных смещений. При повторной смене знака dV/dt ход $\sigma(V)$ соответствует ветви 3, расположенной выше 1 и имеющей более протяженный горизонтальный участок при $V > 0$. В последующих многократных циклах изменения V регистрируется петля 2–3. Площадь гистерезисной петли уменьшается с ростом температуры, и при $T \geq 20$ К гистерезис не наблюдается, хотя горизонтальные (или почти горизонтальные) участки на $\sigma(V)$ сохраняются. Если образец подвергнуть кратковременному прогреву, а затем медленно охладить до 4.2 К, значение $\sigma(V=0)$ восстанавливается, соответствуя ветви 1. Обращает на себя внимание anomalous поведение $\sigma'(V)$: она не «замечает» горизонтальные участ-

ков гистерезисной петли, хотя менее значительные особенности $\sigma(V)$ подчеркивает достаточно ярко.

Интерпретируя гистерезис в рамках представления о локальной перестройке в системе «примесный центр + решетка» с образованием автолокализационного барьера (АЛБ) [7], мы сначала пользуемся для простоты и наглядности моделью одноэлектронного квазилокального уровня, хотя отсутствие парамагнитных эффектов в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ привело к предположению об отрицательной кор-

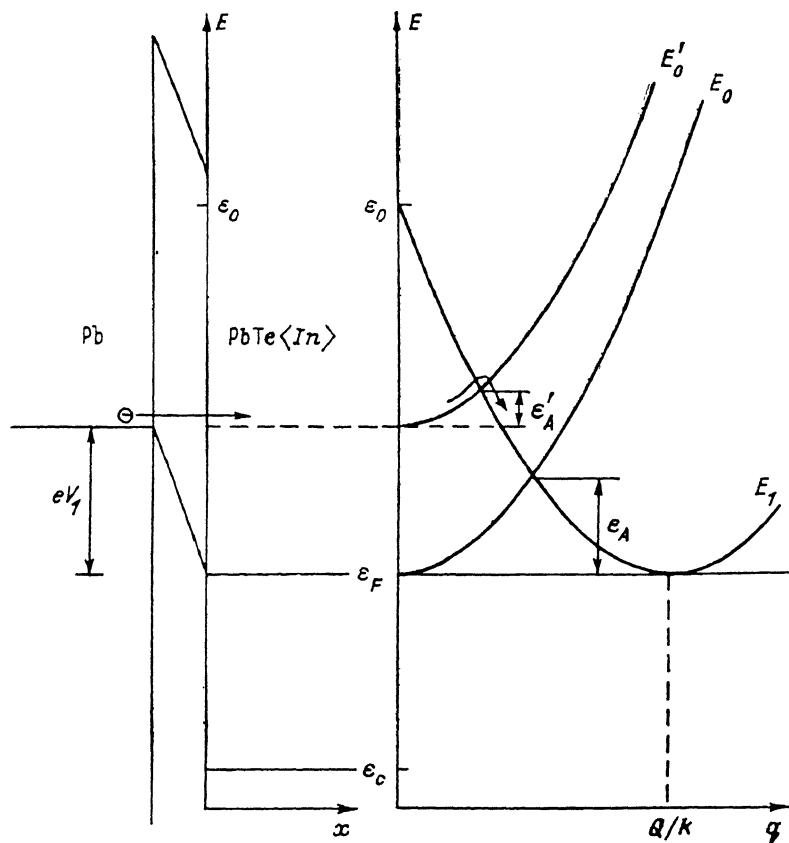


Рис. 2. Энергетическая и конфигурационная диаграммы.
Начало зарядки примесных центров индия.

реляционной энергии и парном заполнении центров [8]. При обсуждении на качественном уровне механизма гистерезиса в АЛБ феноменологии нет принципиальной разницы между одно- и двукратно заряженными примесными состояниями.

На конфигурационной диаграмме $E(q)$ (рис. 2) q — обобщенная координата, характеризующая локальную деформацию или изменение взаимного расположения примеси и атомов основного вещества, Q и k — соответственно деформационный потенциал и жесткость решетки при локальной деформации, ϵ_0 — энергия электрона на примесном центре в отсутствие деформации. Система «электрон + примесный центр + решетка» может находиться в одном из двух состояний: 1) электрон локализован на примесном центре, 2) электрон остается делокализованным, например фермиевским. Энергия системы в этих состояниях

$$E_1(q) = (\epsilon_0 - Qq) + kq^2/2, \quad (1)$$

$$E_0(q) = \epsilon_F(0) + kq^2/2. \quad (2)$$

В равновесии $\epsilon_F(0) = E_1(q)_{\min}$. Эти два состояния разделены потенциальным барьером (АЛБ) высотой $\epsilon_A = [\epsilon_0 - \epsilon_F(0)]/4$, который понижает вероятность

переходов примесь \rightleftharpoons зона, приводя к долговременной релаксации неравновесной концентрации носителей.

Неравновесные электроны, поставляемые в полупроводник через МДП контакт, могут частично захватываться пустыми примесными состояниями (рис. 2). В приповерхностном слое полупроводника толщиной λ порядка длины свобод-

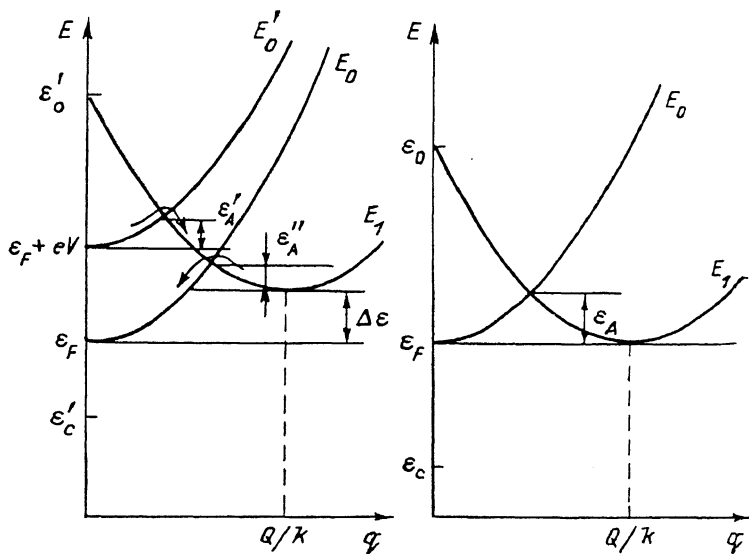
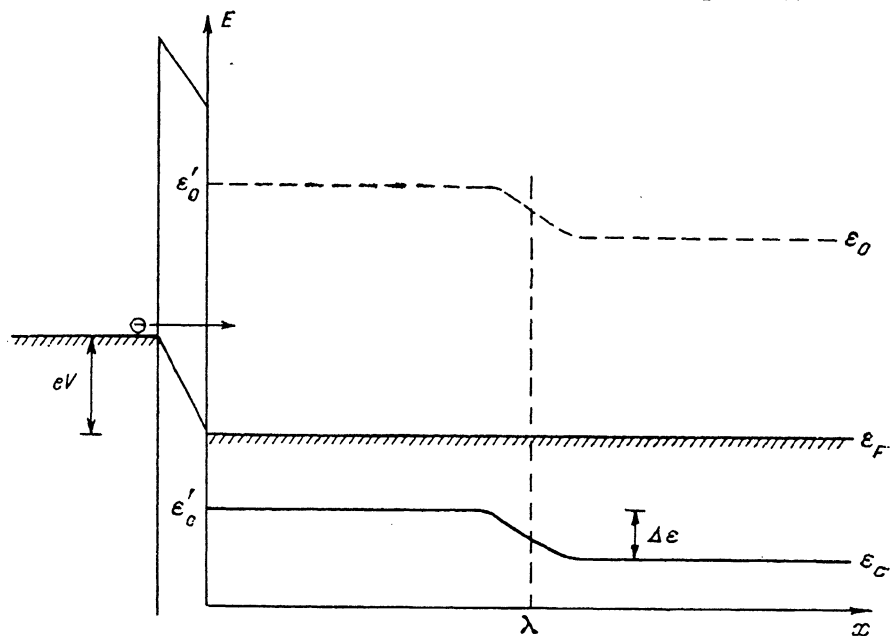


Рис. 3. Энергетическая и конфигурационная диаграммы. Формирование изгиба зон в приповерхностном слое λ полупроводника.

ного пробег (в $\text{PbTe}\langle\text{In}\rangle \sim 10^{-4}$ см) накапливается отрицательный объемный заряд, локализованный на примесях, увеличиваются энергии всех электронных термов в этом слое — происходит изгиб зон (рис. 3). Темп захвата экспоненциально возрастает с увеличением энергии неравновесных электронов (уменьшением барьера ϵ'_A), т. е. с ростом V . Начиная с некоего напряжения смещения V_1 , темп захвата возрастает настолько, что скорость изгиба зон, обусловленного накоплением локализованного на примесях заряда, сравнивается со скоростью изменения V (скоростью развертки). При этом плотность конечных

состояний для электронов, туннелирующих из металла в полупроводник, становится неизменной [$\sigma(V) \approx \text{const}$]. Так формируется правый горизонтальный участок гистерезисной петли. Чтобы объяснить конечную его протяженность, необходимо учесть конкурирующий процесс — переходы примесь \rightarrow зона — через уменьшающийся с ростом изгиба зон $\Delta\epsilon$ барьер ϵ_A'' (рис. 3). По достижении некоторой достаточно малой высоты этого барьера скорости зарядки и разрядки примесных центров сближаются, темп накопления объемного заряда уменьшается, изгиб зон начинает отставать от изменения V , $\sigma(V)$ вновь начинает расти.

Аномальное поведение σ' в интервале смещений, соответствующих «полке» σ , объясняется следующим образом. При модуляционном методе дифференцирования ВАХ величина $\sigma' = d^2I/dV^2$ пропорциональна амплитуде второй гармоники тока (при модуляции напряжения смещения с частотой f), т. е. является мерой нелинейности ВАХ при том или ином значении V , а следовательно, в первом приближении нелинейности зависимости $\rho(\epsilon)$. Если при изгибе зон электронные термы в приконтактном слое полупроводника в точности следуют за изменением V , то фиксированной оказывается не только плотность конечных состояний, но и $dp/d\epsilon$. При этом $\sigma' = d^2I/dV^2$ тоже не изменяется и перестает быть прямой производной $\sigma(V)$.

Если, пройдя горизонтальный участок $\sigma(V)$, изменить направление развертки (dV/dt), то изгиб зон вначале сохранится. Быстрой разрядке примесных центров и рассасыванию объемного заряда препятствует наличие барьера ϵ_A'' . Разрядка становится заметной лишь при $V < 0$, когда в полупроводник туннелируют неравновесные дырки. По мере роста отрицательного V изгиб зон уменьшается и даже меняет знак (в приконтактном слое образуется положительный объемный заряд).

Таким образом формируется левый горизонтальный участок гистерезисной петли. При многократных изменениях направления развертки происходят последовательные изгибы зон вверх и вниз, а протяженность горизонтальных участков петли определяется суммой этих изгибов. Кратковременный прогрев структуры до $T > 20$ К с последующим охлаждением до 4.2 К (при $V=0$) позволяет убрать объемный заряд в приповерхностном слое, ликвидировать вызванный им изгиб зон и вернуть значение $\sigma(V=0)$ к исходному — равновесному. Если после этого исследовать участок ВАХ в интервале $eV \approx -25 \div 25$ мэВ, многократно проходя его в обоих направлениях, то можно убедиться в отсутствии гистерезиса, так как при малых напряжениях смещения темп захвата носителей примесью слишком мал.

При $T > 20$ К гистерезис $\sigma(V)$ исчезает. При таких температурах время релаксации для переходов «примесь \rightleftharpoons зона» падает настолько ($\tau < 10$ с), что примесные состояния перестают быть метастабильными в масштабе времени эксперимента. Однако горизонтальные участки в зависимости $\sigma(V)$ сохраняются. Они связаны с изгибом зон, который условно можно назвать «динамическим». Захват электронов на примесные центры при $T > 20$ К по-прежнему приводит к изгибу зон в слое λ , так как из-за наличия барьера ϵ_A'' неравновесные электроны «задерживаются» на примесях на время $\sim \tau$, в результате чего концентрация заряженных электронами примесных центров в среднем превышает равновесную. С прекращением зарядки (уменьшением V) система быстро возвращается к равновесию. Аналогичное объяснение имеет и динамический изгиб зон при отрицательных напряжениях смещения: в этом случае на примесные центры захватываются неравновесные дырки.

В модели одноэлектронного квазилокального примесного состояния особенности σ , связанные с динамическим изгибом, должны, очевидно, смещаться к $V=0$ с ростом температуры. Увеличение T приводит к повышению скорости релаксации «зона \rightleftharpoons примесь», в результате чего в одном и том же масштабе времени эксперимента (при одной и той же величине $|dV/dt|$) изгиб зон должен проявляться при меньших энергиях неравновесных электронов (дырок), т. е. меньшей величине $|V|$. В эксперименте такого эффекта не наблюдается вплоть до $T > 50$ К, когда динамические особенности σ исчезают вследствие теплового размытия, заметного изменения их положения в шкале V не происходит.

Этот факт находит объяснение, если предположить возможность преимущественно парного заполнения электронами примесных состояний индия. Действи-

тельно, система из двух электронов, двух примесных центров и решетки может находиться в двух состояниях. В первом из них на каждом центре находится по одному электрону:

$$E_{11} = (\epsilon_0 - Qq) + kq^2/2 + (\epsilon_0 - Qq) + kq^2/2. \quad (3)$$

Во втором случае на одном центре находится два электрона, второй пустой:

$$E_{20} = 2(\epsilon_0 - Qq) + kq^2/2 + U, \quad (4)$$

где U — энергия кулоновского отталкивания двух электронов. Здесь нет необходимости рассматривать третье возможное состояние, когда оба электрона делокализованы. Легко показать, что если $U < Q^2/k$, то энергетически более выгодно парное заполнение электронами примесных центров. Пиннинг энергии

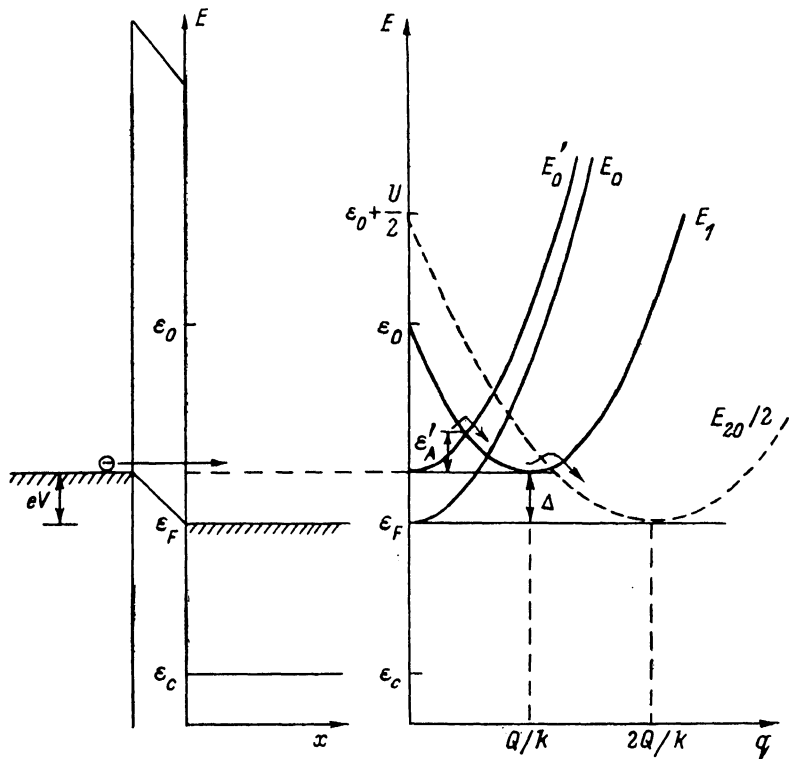


Рис. 4. Энергетическая и конфигурационная диаграммы для модели двухэлектронного квазилокального состояния.

Ферми в этом случае определяется минимумом кривой E_{20} . Долговременная релаксация неравновесных носителей при $T < 20$ К связана не только с наличием барьера в конфигурационном пространстве, но и с тем, что эта релаксация осуществляется только парными переходами зона \rightleftharpoons примесь.

Минимальная энергия одноэлектронного квазилокального состояния находится, как это следует из (3) и (4), выше энергии Ферми на величину $\Delta = (\epsilon_0 - \epsilon_F)/2 - U/4$. Если при малых энергиях неравновесных электронов их захват примесным центром реализуется туннелированием через двугорбый барьер (рис. 4), то при достижении энергий $\epsilon \geq \Delta$ (по мере роста V) появляется новый канал захвата и локализации — через одноэлектронные состояния как промежуточные. При этом темп зарядки центров резко возрастает.

Интерпретация гистерезиса $\sigma(V)$ претерпевает в модели двухэлектронных центров незначительную модификацию. Захват электронов на центры (и связанный с ним изгиб зон, проявляющийся в горизонтальном участке σ) начинается при $eV \approx \Delta$. При этом сначала через барьер ϵ_A' происходит заполнение одноэлектронного квазилокального состояния. Это состояние отделено от делока-

лизованного и двухэлектронного относительно малыми барьерами, величины которых зависят от U . Эти барьеры, видимо, должны сказываться на кинетике переходов зона—примесь. Тем не менее очевидно, что одноэлектронное состояние нестабильно, электрон с него может уйти в зону, стать делокализованным, но возможен захват и второго электрона. В этом случае энергия этой пары электронов понижается и они локализуются на примесном центре (штриховая кривая $E_{20}/2$ на рис. 4 условно показывает изменение энергии каждого электрона из этой пары). В остальном интерпретация гистерезиса остается прежней, но становится понятным отсутствие смещения к $V=0$ динамических особенностей σ при повышении температуры: их положение в шкале V определяется не темпом захвата электронов на центры, монотонно зависящим от V и T для одноэлектронной модели, а энергетическим положением одноэлектронного квазилокального состояния, расположенного, как это следует из эксперимента, выше уровня Ферми на ~ 35 мэВ.

Особенности $\sigma(V)$ при $V \geq 70$ мВ и $V \leq -70$ мВ, особенно заметные на кривой $\sigma'(V)$ (рис. 1, отмечены a, b), находят объяснение в рамках рассмотренной выше модели. При увеличении напряжения смещения V за пределами гистерезисной петли изгиб зон продолжается, поскольку растет темп захвата электронов на примесные центры через все уменьшающийся барьер ϵ'_A (рис. 4). При этом, естественно, уменьшается время релаксации τ для переходов примесь \rightarrow зона (через барьер ϵ''_A). При достижении τ величины $\sim 1/f$ (f — частота модуляции напряжения смещения) изгиб зон $\Delta\epsilon$ начинает осциллировать с частотой f . Эти осцилляции приводят к особенностям дифференциальной проводимости σ и ее производной σ' . Колебания $\Delta\epsilon$ должны иметь фазовый сдвиг по отношению к модуляции V . Контрольные эксперименты, выполненные при изменении частоты f в пределах $70 \div 2000$ Гц и фазы опорного напряжения синхронного детектора, обнаружили появление при $V \geq 70$ мВ эффективной реактивной составляющей дифференциальной проводимости туннельного контакта, что подтверждает справедливость наших предположений. Как и следовало ожидать, при повышении температуры напряжение смещения, при котором появляется реактивность, смещается к $V=0$, так как время релаксации через барьер ϵ'_A падает с ростом T . При $T \geq 20$ К пороговое значение V достигает величины $eV \approx \Delta$ и при более высоких T не изменяет своего положения. Тонкая структура особенности (несколько пиков в σ') пока не вполне ясна. Аналогичное объяснение и поведение имеет особенность при $V \leq -70$ мВ, которая выражена значительно слабее, чем при $V \geq 70$ мВ. В этом случае осцилляции $\Delta\epsilon$ происходят при обратных переходах — зона \rightarrow примесь.

В зависимости $\sigma(V)$ можно ожидать непосредственного проявления равновесного уровня ϵ_0 в виде пика σ , связанного с всплеском плотности электронных состояний на ϵ_0 . На эту роль может претендовать особенность σ при $eV \approx 125$ мэВ (рис. 1, отмечена c). Малая амплитуда пика объясняется меньшей по сравнению с переходами в зонные состояния вероятностью туннельных переходов из металла на уровень ϵ_0 . Введя поправку на изгиб зон $\Delta\epsilon \approx 20 \div 25$ мэВ, мы получаем положение уровня ϵ_0 в невозмущенном полупроводнике: $\epsilon_0 - \epsilon_F \approx 100 \div 105$ мэВ. Располагая экспериментально определенной величиной $\Delta = (\epsilon_0 - \epsilon_F)/2 - U/4$, можно оценить величину U . Полученное значение $U \approx 60 \div 70$ мэВ по порядку величины согласуется с оценкой энергии электростатического отталкивания двух электронов на центре по приближенной формуле $U \approx e^2/\chi R$, где R — радиус локализации, χ — диэлектрическая проницаемость. Принимая $R \approx 10 \text{ \AA}$ [4] и $\chi = \chi_\infty = 33$ [9], находим $U \approx 40$ мэВ.

Таким образом, эксперименты по туннельной спектроскопии $\text{RbTe}(\text{In})$ дают новое независимое подтверждение существования метастабильных квазилокальных состояний. Наиболее ярким их проявлением служит гистерезис дифференциальной проводимости $\sigma(V)$.

Анализ гистерезисной петли, ее изменений с температурой, а также других особенностей туннельной ВАХ дает дополнительные аргументы в пользу модели центра с отрицательной корреляционной энергией и позволяет количественно оценить некоторые ее параметры.

Список литературы

- [1] Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Рябова Л. И., Соковишин В. В. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. В. 4 (10). С. 1349—1360.
- [2] Засавицкий И. И., Матвеевко А. В., Мацонашвили В. Н., Трофимов В. Т. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 2. С. 214—221.
- [3] Волков Б. А., Панкратов О. А. // ДАН СССР. 1980. Т. 255. В. 1. С. 93—97.
- [4] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51—86.
- [5] Зверев Л. П., Кружаев В. В., Миньков Г. М., Рут О. Э. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. В. 3. С. 1163—1173.
- [6] Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л., 1976. 140 с.
- [7] Вяичаков В. Н., Кайданов В. И., Лыков С. Н., Рыков С. А. // Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43. В. 8. С. 384—386.
- [8] Волков Б. А., Панкратов О. А. // Тр. Всес. конф. по физике полупроводников. Баку, 1982. Т. 2. С. 119.
- [9] Dornhaus R., Nimitz G., Schlicht B. // Narrow-Gap Semiconductors. Berlin—Heidelberg—N. Y.—Tokio, 1983. 305 p.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Получена 29.08.1989
Принята к печати 6.09.1989

