

ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ In В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Pb_{1-x}Sn_xSe$

Мельник Р. Б., Немов С. А., Житинская М. К., Прошин В. И.

Исследованы явления переноса в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0-0.40$), легированных примесью индия ($N_{In}=0-2.0$ ат%). Обнаруженные особенности кинетических коэффициентов связываются с существованием квазилокального примесного уровня индия, расположенного на фоне спектра зоны проводимости. Сделаны оценки энергетического положения уровня In в зависимости от температуры и состава твердых растворов.

В узкозонном полупроводнике $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$, легированном 1 ат% In, обнаружены явления самокомпенсации.

В последние годы резко возрос интерес к проблеме примесных состояний в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$. Особый интерес представляет изучение примесей III группы в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$. Это связано, с одной стороны, с их необычным поведением, обусловленным тем, что они создают квазилокальные состояния, расположенные на фоне разрешенного спектра кристалла, а с другой — новыми возможностями в практическом использовании материалов.

Наиболее подробно исследованы примеси In и Tl в халькогенидах свинца и твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [1]. Поведение примесей в твердых растворах в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ мало изучено.

В настоящей работе приведены результаты исследования явлений переноса в тройных твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с содержанием олова x в пределах от 0 до 0.40, легированных индием. Содержание In в различных сериях образцов варьировалось в пределах от 0 до 2.5 ат%.

Рассмотрим полученные экспериментальные данные. Прежде всего отметим, что примесь In сильно легирует твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xSe$, позволяя получать образцы с концентрациями электронов $n \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Концентрация электронов n определялась из значения коэффициента Холла R при температуре $T=77 \text{ K}$, измеренного в магнитном поле 1.6 Т.

Влияние примеси In на кинетические коэффициенты рассмотрим на примере состава с $x=0.07$. Как следует из рис. 1, введение в твердый раствор примеси индия в отличие от галогена [2] приводит к появлению заметной температурной зависимости коэффициента Холла $R(T)$ при сохранении характера температурных зависимостей удельной электропроводности σ , коэффициентов термоэдс $S(T)$ и поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена (ПЭНЭ) $Q(T)$. Анализ данных показал, что величина коэффициента термоэдс при температуре T соответствует концентрации электронов n , определенной из значения коэффициента Холла при этой же температуре. Это означает, что температурная зависимость коэффициента Холла в твердых растворах с примесью In описывает изменение концентрации электронов в зоне проводимости.

Следует отметить, что зависимости $R(T)$ в образцах с различным содержанием In имеют вид кривых, сходящихся к одному значению при температуре $T \rightarrow 0 \text{ K}$ (рис. 1). При этом разброс значений концентраций электронов проводимости при 77 К весьма мал $[(6.5 \div 7.5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}]$, при вариациях концентрации In $N_{In}=0.5-2.5$ ат%. Другими словами, имеет место стабилизация концентрации электронов, а следовательно, и уровня Ферми μ . В то же время

понижению эффективной массы плотности состояний на уровне Ферми из четырех кинетических коэффициентов по формуле [3]

$$m_d(\mu) = \frac{e}{k_0} \frac{(3\pi^2 n)^{2/3}}{k_0 T} \left(\frac{\hbar}{\pi} \right)^2 \left(S - \frac{Q}{R\sigma} \right) \quad (1)$$

(в которой e — заряд электрона, k_0 — постоянная Больцмана) дают значения, близкие к литературным [2], относящимся к твердым растворам без примеси индия.

Отмеченные особенности экспериментальных данных в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}\langle\text{In}\rangle$ подобны наблюдавшимся ранее в $\text{PbTe}\langle\text{In}\rangle$ [1] и $\text{PbSe}\langle\text{In}\rangle$ [4], а также находят объяснение в модели квазилокальных примесных состояний индия, расположенных на фоне зоны проводимости. Рассматриваемая модель подробно описана в обзоре [1].

В рамках этой модели температурную зависимость коэффициента Холла можно связать со смещением уровня индия E_{In} к дну зоны проводимости. (Подобное поведение уровня In наблюдалось ранее в PbTe [1] и твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [5]).

Полагая $E_{\text{In}} \approx \mu$ в соответствии с [1], из концентрации электронов получаем зависимость положения уровня In от температуры и состава твердого раствора. Расчет производился в рамках кейновской модели непараболичности с учетом

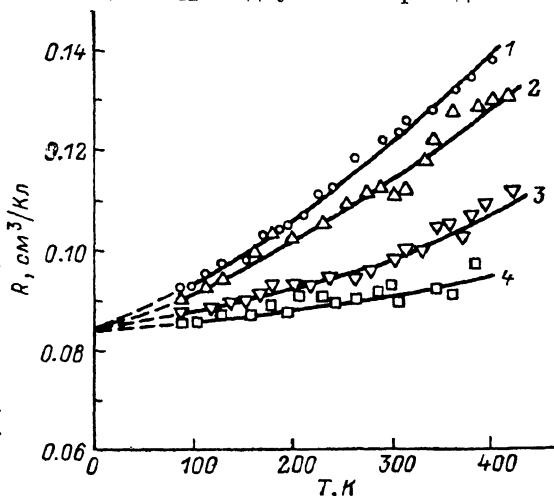


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента Холла $R(T)$ в образцах $\text{Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}$, легированных индием.

N_{In} , ат%: 1 — 0.5, 2 — 1.0, 3 — 1.5, 4 — 2.0.

зависимости эффективной массы плотности состояний на дне зоны проводимости m_{d0} и эффективного зазора взаимодействия E_g^* от температуры и состава твердого раствора. В соответствии с [6-8] мы полагали, что E_g^* совпадает с оптической шириной запрещенной зоны E_g , определенной в твердых растворах в работе [9]. В этой модели $m_{d0}(x, T) \sim E_g^*(x, T)$, для PbSe $m_{d0} = 0.11 m_0$ (m_0 — масса свободного электрона), $E_g = 0.17$ эВ при 80 К [8].

Оказалось, что $dE_{\text{In}}/dT \approx -2 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Экстраполяция зависимостей $E_{\text{In}}(T)$ к $T = 0$ К для различных образцов дала значение $E_{\text{In}}(0) \approx 0.3$ эВ.

Предлагаемая модель позволяет объяснить характер влияния избытков компонентов на концентрацию зонных носителей в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, легированных индием. Более подробно этот эффект изучался в твердом растворе $\text{Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{Se}$ с содержанием примеси индия $N_{\text{In}} = 1$ ат%. Полученные данные приведены на рис. 2, из которого видно, что избыток Pb (проявляющий донорное действие в полупроводниках $\text{Al}^{\text{IV}}\text{BVI}$) вплоть до содержаний $N_{\text{Pb}} \sim N_{\text{In}}$ практически не влияет на концентрацию электронов в зоне проводимости. Избыток селена проявляет свое акцепторное действие только при введении его в количествах, сравнимых с содержанием индия в образцах.

Отмеченная независимость концентрации электронов в зоне проводимости относительно вариаций избытков компонентов обусловлена стабилизацией уровня Ферми большой плотностью примесных состояний In, частично заполненных в стехиометрических (без избытка компонентов) образцах.

При еще больших величинах избытка Se в шихте образцов наблюдается резкое снижение концентрации электронов в зоне проводимости и происходит смена типа проводимости (рис. 2). Излом зависимости концентрации носителей

тока от избытка селена в области больших значений x мы связываем с наступлением предела растворимости (подробнее см. [6]). Подобный эффект «перекомпенсации» легирующего действия примеси собственными дефектами кристаллической решетки наблюдался ранее в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ (например, в $PbSe$, легированном Tl , при малых содержаниях примеси [6]) и связан с явлением самокомпенсации [6].

На рис. 3 приведена зависимость концентрации электронов n при 77 К от содержания олова x в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xSe$, легированном 1 ат% In . При небольших содержаниях олова ($x < 0.04$) $n \approx const = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, как и в $PbSe$ с примесью индия [4]. При больших x концентрация электронов в зоне проводимости монотонно уменьшается вплоть до $n \approx 7.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в образцах с $x = 0.40$. Отметим, что полученные нами результаты хорошо согласуются с данными работы [7] (рис. 3).

Наблюдаемая зависимость концентрации электронов в зоне проводимости

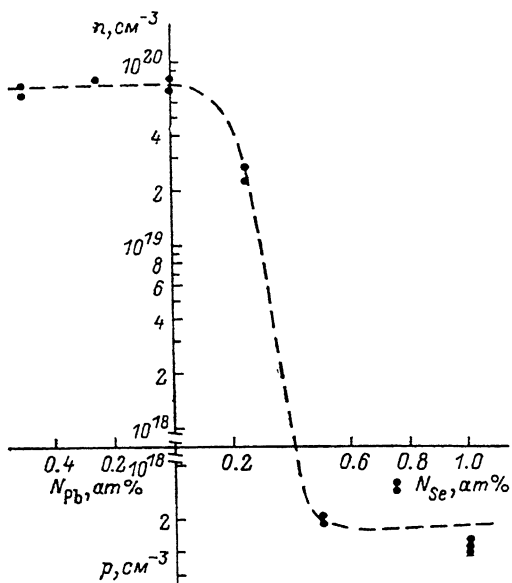


Рис. 2. Зависимость концентрации носителей тока от избытков компонентов в $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$, легированном 1 ат% In .

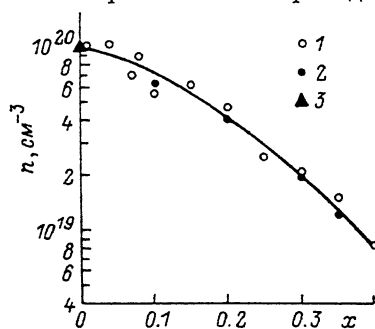


Рис. 3. Зависимость концентрации электронов проводимости при 77 К от состава x твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, легированных 1 ат% In .

1 — наши данные, 2 — данные [7], 3 — данные [4].

сти от состава твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ связана со смещением квазилокального уровня In относительно дна зоны проводимости (L_{6-} -экстремума до инверсии и L_{6+} -экстремума после инверсии соответственно). Оценки энергетического положения уровня In , сделанные описанным выше способом, показали, что его положение относительно L_{6-} -экстремума приблизительно постоянно ($E_{In} \approx 0.3 \text{ эВ}$ при 77 К) и не зависит от состава твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0-0.40$). Этот результат находится в согласии с данными работы [7].

Таким образом, выполненные исследования явлений переноса свидетельствуют о существовании квазилокального уровня In на фоне зоны проводимости в $PbSnSe$ во всей области существования твердых растворов ($x = 0-0.40$). Сделаны оценки энергетического положения уровня In в зависимости от температуры и состава образцов. Обнаружены проявления явления самокомпенсации в узкозонном материале $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$, легированном индием.

Авторы благодарны В. И. Кайданову за поддержку в работе и участие в обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51—86.
- [2] Черник И. А., Кайданов В. И., Иштугин Е. П. // ФТП. 1968. Т. 2. В. 7. С. 995—1001.
- [3] Zukotynski S., Kolodziejzak J. // Phys. St. Sol. 1967. V. 19. N 1. P. K51—K53.
- [4] Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Германас Н. В. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 4. С. 726—728.
- [5] Ерасова Н. А., Ефимов Б. А., Захарюгина Г. Ф., Кайданов В. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1978. Т. 14. В. 5. С. 870—874.

- {6] Бытенский Л. И., Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов С. А., Равич Ю. И. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 1. С. 74—79.
- {7] Грузинов Б. Ф., Драбкин И. А., Илгошечкина Е. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1987. Т. 23. В. 10. С. 1635—1638.
- {8] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводниковых материалов в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М., 1968. 384 с.
- {9] Straus A. J. // Phys. Rev. 1967. V. 157. N 3. P. 608—611.

Ленинградский государственный технический
университет

Получена 29.10.1990
Принята к печати 31.10.1990