

О ВЛИЯНИИ ИНДИЯ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР $Pb_{1-x}Sn_xTe$

Абрамян Ю. А., Папазян К. З., Стафеев В. И.

Рассмотрены результаты по исследованию температурной зависимости коэффициента Холла и удельного сопротивления объемных монокристаллов и эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle In \rangle$ при $x=0.2\div 0.26$ и $N_{In}=0.1\div 1$ ат%. Показано, что начиная с $N_{In} \sim 0.5$ ат% как для кристаллов, так и для пленок при увеличении концентрации индия происходит расширение ширины запрещенной зоны. Получена эмпирическая формула зависимости ширины запрещенной зоны от процентного содержания индия при различных составах x . Результаты эксперимента объясняются образованием четырехкомпонентного твердого раствора.

$Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированный индием, имеет ряд необычных свойств [1]. Одними из самых важных являются компенсация индием вакансий металла, которая приводит к стабилизации уровня Ферми ϵ_F при $N_{In} > N_a$ (N_{In} и N_a — концентрации соответственно индия и акцепторов, которыми являются вакансии Pb), и увеличение времени жизни носителей. Эти свойства делают $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle In \rangle$ одним из перспективных материалов для ИК техники [2-4].

В ряде работ [5-9] при исследовании различных фотоэлектрических и электрофизических свойств $Pb_{1-x}Sn_xTe$ указывалось, что легирование индием приводит к расширению запрещенной зоны ϵ_g и смещению вниз уровня индия от зоны проводимости (т. е. увеличению энергии активации). Для изучения этого явления и его зависимости от N_{In} и x проведены исследования температурного хода коэффициента Холла R и удельного сопротивления ρ объемных монокристаллов и монокристаллических пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle In \rangle$ при $x=0.2\div 0.26$ и $N_{In}=0.1\div 1.0$ ат%.

Образцы и методика эксперимента

Объемные монокристаллы выращивались методом сублимации из паровой фазы. Образцы имели ориентацию (100) и были прямоугольной формы $6 \times 1 \times 0.3$ мм. Пленки изготавливались методом мгновенного испарения в вакууме из синтезированной заранее поликристаллической шихты на свежеисколотых подложках из BaF_2 с ориентацией (111) толщиной $8\div 10$ мкм. Ориентация выращенных пленок была такая же, как и у подложек. Образцы имели гантелеобразную форму с выступами по бокам для холловских и потенциальных контактов. Индий вводился при синтезе исходной шихты. Монокристалличность проверялась рентгеноструктурным анализом.

Токоподводящие и холловские контакты из медной проволоки, покрытой оловом, припаивались индием на контактные площадки, покрытые индием напылением в вакууме. Потенциальными контактами служили медные части термопар медь—константан. Концы термопар также покрывались оловом и припаивались индием. Термопары заранее градуировались. Расстояние между токовыми контактами было 6, между потенциальными — 4, между холловскими — 1 мм.

Образцы помещались в азотный криостат, который откачивался до высокого вакуума. Температура регулировалась печкой с бифилярной обмоткой. ЭДС

Холла измерялась по потенциометрической схеме с точностью 0.05 мкВ в постоянном магнитном поле напряженностью $H=2$ кЭ на постоянном токе при двух направлениях магнитного поля и тока. Измерения удельного сопротивления проводились по той же схеме.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Температурные зависимости коэффициента Холла $-R$, удельного сопротивления ρ и отношения $-R/\rho$ представлены на рис. 1 и 2. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. Все образцы имели n -тип проводимости.

Будем исходить из модели многозарядных состояний индия при наличии поляризации окружающей среды [10], согласно которой уравнение нейтральности имеет вид

$$n - p + N_a - N_d = N_{In} \frac{1 - \exp\left(\frac{2\varepsilon_F - E^{(2)}}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{2\varepsilon_F - E^{(2)}}{kT}\right)}, \quad (1)$$

где $E^{(2)}/2 = (E_1 + E_2)/2$ — энергия двухэлектронного уровня, заполненного двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем половина таких двухэлектронных состояний заполнена, а половина пуста, за счет чего по сути дела и осуществляется стабилизация уровня Ферми; E_1 и E_2 — энергии состояний In^{+2} и In^{+1} соответственно.

Из (1) уровень Ферми можно представить в виде

$$\varepsilon_F = \frac{E^{(2)}}{2} + kT \ln \left(\frac{N_{In} - n + p - N_a + N_d}{N_{In} + n - p + N_a - N_d} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

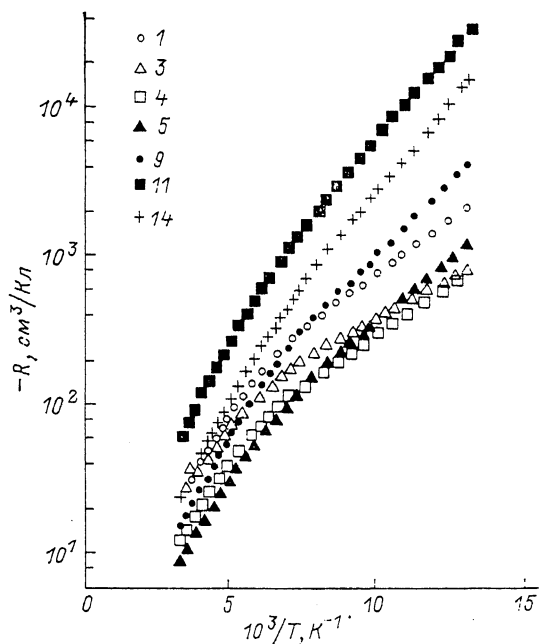


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла образцов $Cd_{1-x}Sn_xTe\langle In \rangle$.

Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

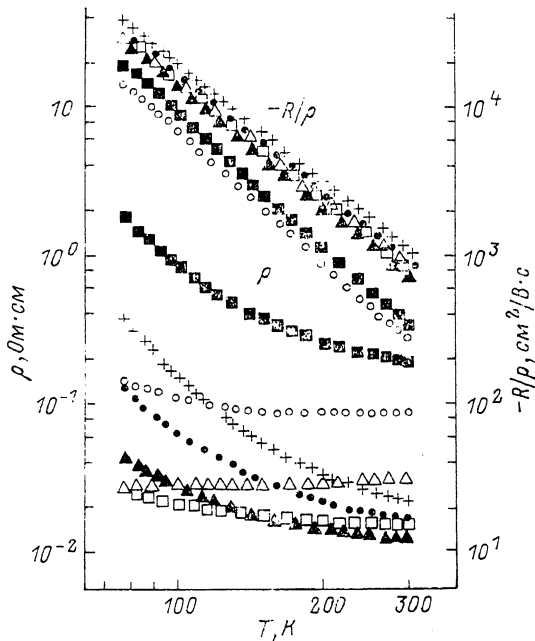


Рис. 2. Температурная зависимость ρ и $-R/\rho$ в $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{In}\rangle$.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

Во всей исследованной области температур $n, p \ll N_{\text{In}} \approx 3 \cdot 10^{19} \div 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, так что

$$\epsilon_F = \frac{E^{(2)}}{2} + kT \ln \left(\frac{N_{\text{In}} - N_a + N_d}{N_{\text{In}} + N_a - N_d} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Нелегированные образцы имели p -тип проводимости с концентрацией $N_a - N_d \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в кристаллах и с $N_a - N_d \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в пленках. Следовательно, в обоих случаях абсолютное значение второго члена правой части (3) намного меньше kT , и можно считать, что ионизация глубокого двухэлектронного уровня индия $E^{(2)}/2$ продолжается во всей исследованной области температур $77 \div 300 \text{ К}$, а уровень Ферми стабилизирован около $E^{(2)}/2$ и зависимость $\epsilon_F(T)$ определяется главным образом температурным ходом $E^{(2)}/2$, который смещается вниз относительно дна зоны проводимости с повышением температуры со скоростью $-(3 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$ [1].

Из (3) для концентрации электронов $n = N_C \exp(\epsilon_F/kT)$ с учетом температурной зависимости эффективной массы плотностей состояний в виде $m_{30} \approx C_1 T^{0.5}$ [11] можно записать

$$n = CT^{2.25} \exp\left(-\frac{\epsilon_A}{kT}\right), \quad (4)$$

$$C = \left(\frac{N_{\text{In}} - N_a + N_d}{N_{\text{In}} + N_a - N_d} \right)^{1/2} \frac{(2C_1 k)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3},$$

где C_1 и C — постоянные, $\epsilon_A = -E^{(2)}/2$ — энергия активации уровня.

Из рис. 1 видно, что имеются две области температур, где зависимость $\lg R$ от $1/T$ имеет различные наклоны: $77 \div 130 \text{ К}$ — область примесной проводимости, $150 \div 300 \text{ К}$ — область смешанной проводимости.

Параметры образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle In \rangle$

№ образца	Состав x	N_{In} , ат%/о	$n^{77} \cdot 10^{-15}$, см ⁻³	$\mu_n^{77} \cdot 10^{-4}$, см ² /В · с	$-\epsilon_p^{77}$, мэВ	ϵ_A^0 , мэВ	ϵ_g^0 , мэВ
1*	0.2	1.0	3.0	1.5	23	12	114
2	0.22	0.1	6.3	2.0	15	3	67
3		0.25	7.9	2.9	14	3	68
4		0.5	8.1	3.0	15	9	79
5		0.8	5.3	2.7	18	16	92
6		1.0	2.5	2.5	24	21	100
7		0.24	0.23	1.5	3.4	23	12
8	0.5		1.8	3.6	23	17	67
9	0.8		1.4	3.3	26	23	79
10	1.0		0.87	3.0	30	27	86
11*		1.0	0.18	1.9	40	28	88
12	0.26	0.25	0.41	4.2	31	21	47
13		0.5	0.44	4.1	31	25	55
14		0.8	0.39	4.0	34	30	66

Примечание. * Образцы I и II являются объемными кристаллами, а остальные — пленками. Верхние индексы у буквенных обозначений показывают температуру.

В первой области температур можно считать, что $n \approx -A_n/eR$, $\mu_n \approx -R/\rho$. В работе [12] показано, что основным механизмом рассеяния в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в области температур $77 \div 300$ К при $n \leq 10^{18}$ см⁻³ является рассеяние на продольных оптических фононах, которое имеет упругий характер лишь при $T \geq 300$ К, так как температура Дебая $T_D \approx 130$ К. Легирование индием не сказывается заметно на механизме рассеяния [1]. С учетом этого механизма рассеяния, непараболичности зон и сильной анизотропии эффективных масс расчет дает для холл-факторов электронов и дырок A_n , $A_p \approx 1$ при $T > T_D$, а при $T < T_D$ значения A_n , A_p близки к 1 [13].

Исходя из вышесказанного и соотношения (4), из наклона зависимости $\lg RT^{2.25}$ от $1/T$ в области $77 \div 130$ К находились значения энергии активации при температуре абсолютного нуля ϵ_A^0 . Данные занесены в таблицу.

Во второй области температур $15 \div 300$ К наряду с примесной проводимостью становится существенной и собственная проводимость. Зная значение концентрации электронов при 77 К — n^{77} , значения $n(T)$ в этой области температур определялись исходя из соотношения (4):

$$n(T) = n^{77} \left(\frac{T}{77} \right)^{2.25} \exp \left(\epsilon_A^0 \frac{T - 77}{77 T k} \right).$$

Имея $n(T)$, $R(T)$ и $\rho(T)$, экстраполируя зависимость $\mu_n(T)$ из области $77 \div 130$ К, по уравнениям

$$R = \frac{\mu_p^2 \rho - \mu_n^2 n}{e(\mu_p \rho + \mu_n n)^2},$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e\mu_p p + e\mu_n n, \quad np = n_i^2$$

определялись значения $p(T)$, $\mu_p(T)$ и $n_i(T)$ в области $150 \div 300$ К. Из наклона зависимости $\lg(n_i/T^{2.25})$ от $1/T$ определялась полуширина запрещенной зоны при температуре абсолютного нуля $\epsilon_g^0/2$. Значения ϵ_g^0 занесены в таблицу. Значения $\epsilon_g(T)$ находились по выражению [14]

$$\epsilon_g(T) = \epsilon_g^0 + \frac{4.5 \cdot 10^{-4} T^2}{50 + T} \text{ эВ.}$$

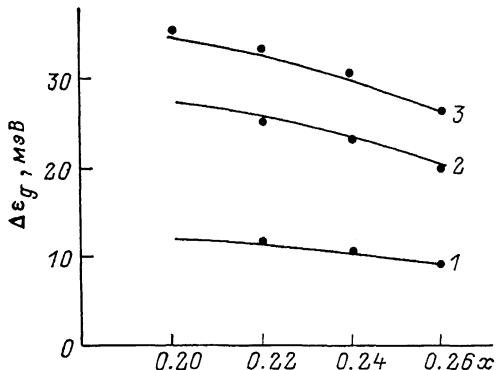


Рис. 3. Зависимости ширины запрещенной зоны $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ от состава при различной концентрации введенного In.

N_{In} , ат%: 1 — 0.5, 2 — 0.8, 3 — 1.0.

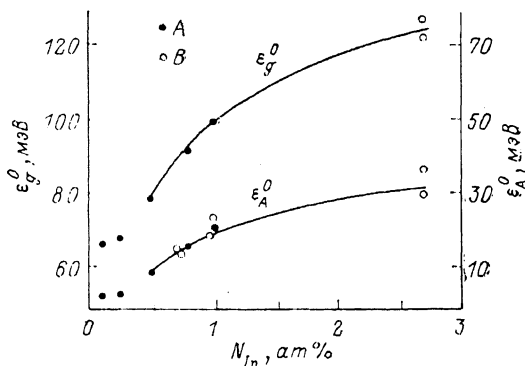


Рис. 4. Зависимости ϵ_g^0 и ϵ_A^0 в $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ от концентрации введенного In при $x=0.22$. А — наши экспериментальные данные, В — данные работ [7, 8].

Расчет зависимости $\epsilon_F(T)$ проводился по зависимости $n(T)$. Значения m_{d0} рассчитывались из $m_{d0} \sim \epsilon_g$ при $m_{d0}(\text{PbTe}; T=0 \text{ K}) \approx 0.13m_0$ [11]. Значения энергии Ферми при 77 К — ϵ_F^0 занесены в таблицу.

Из-за большей степени компенсации подвижность в кристаллах несколько ниже подвижности носителей в пленках. Зависимость $\mu(T)$ имела вид $\mu \sim T^{-\nu}$, где $\nu \approx 2.9 \div 3.0$ для кристаллов и $\nu \approx 2.6 \div 2.7$ для пленок.

Как видно из таблицы, с ростом концентрации индия при $N_{\text{In}} > 0.25$ ат% происходит заметный рост ϵ_g^0 и ϵ_A^0 , причем $0.5\Delta\epsilon_g \approx \Delta\epsilon_A$, что соответствует закрепленному состоянию уровня $E^{(2)}/2$ относительно середины запрещенной зоны при раздвижении L-зон. Из таблицы также видно, что $\Delta\epsilon_g$ с ростом состава x уменьшается. Исходя из экспериментальных данных, была получена эмпирическая формула изменения $\Delta\epsilon_g$ в зависимости от x и N_{In} :

$$\Delta\epsilon_g(x, y) = [29.657 - (10x)^{2.5}][0.5 + \ln(3y - 0.5)] \cdot 10^{-3} \text{ эВ}, \quad (5)$$

которая хорошо согласуется с экспериментом начиная с $y = N_{\text{In}} \geq 0.5$ ат%. При $y \leq 0.25$ ширина запрещенной зоны ϵ_g^0 в зависимости от x хорошо описывалась выражением для ϵ_g^0 нелегированного $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [14]:

$$\epsilon_g^0 = 0.187 - 0.543x \text{ эВ}. \quad (6)$$

Поэтому ϵ_g^0 при $y \geq 0.5$ соответствует сумме выражений (5) и (6).

На рис. 3 сплошные линии соответствуют формуле (5), а точки — экспериментальным данным. На рис. 4 изображены изменения ϵ_g^0 и ϵ_A^0 от N_{In} для $x=0.22$. Сплошная линия — сумма (5) и (6), точки А — наши экспериментальные данные, точки В — данные работ [7, 8] для ϵ_A^0 . Точки для $\Delta\epsilon_g$ при $N_{\text{In}} \approx 2.7$ ат% получены из данных [7, 8] для ϵ_A^0 с учетом $\Delta\epsilon_g \approx 2\Delta\epsilon_A$. Сплошная линия для ϵ_A^0 при $N_{\text{In}} \geq 0.5$ ат% приведена по соотношению

$$\epsilon_A^0(y \geq 0.5) = \epsilon_A^0(y \leq 0.25) + \frac{1}{2}\Delta\epsilon_g(y \geq 0.5),$$

где $\Delta\epsilon_g$ дается формулой (5) при $x=0.22$.

По нашему мнению, причина столь сильного влияния индия на энергетический спектр $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ заключается в том, что при некоторой критической концентрации индия $N_{\text{In}} \sim 0.5$ ат% происходит изоструктурный фазовый

переход от тройного к четверному раствору $\text{PbTe}-\text{SnTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$. К такому же выводу пришли и авторы [15, 16] на основании анализа зависимостей структурных характеристик материала от концентрации индия, а авторы [15] при рентгенофазном анализе обнаружили также появление некоторого количества (меньше 0.01 %) второй фазы In_2Te_3 при $N_{\text{In}} > 2$ ат%. Значение критической концентрации в [15, 16] составляет $N_{\text{In}} \approx 0.7$ ат% (что, по-видимому, связано со способом введения индия в материал), при которой наблюдалось резкое уменьшение постоянной решетки a_0 , которое при дальнейшем увеличении N_{In} сменялось на более плавное.

По-видимому, при легировании часть атомов индия при некоторой критической $N_{\text{In}} \sim 1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ образует с теллуром соединение In_2Te_3 , что приводит к переходу от тройного к четверному раствору. Причем, по нашему мнению, образуется $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$, которое имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую структуру типа сфалерита без упорядочения вакансий с широкой запрещенной зоной ($\epsilon_g \approx 1.1$ эВ) и меньшей по сравнению с $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ постоянной решетки ($a_0 \approx 6.16 \text{ \AA}$), в то время как у $\alpha\text{-In}_2\text{Te}_3$ с упорядоченной структурой $a_0 \approx 18.5 \text{ \AA}$ (данные о структурах ϵ_g и a_0 взяты из [17]). Данное объяснение довольно хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными по расширению ϵ_g и с данными [15, 16] по уменьшению a_0 при увеличении N_{In} .

В заключение можно отметить, что в [18] при изучении спектров фотолуминесценции наблюдали примерно такую же картину расширения ϵ_g при легировании $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ кадмием. Найденная эмпирическая формула (5) хорошо качественно описывает экспериментальные данные и этой работы, если вместо y подразумевать концентрацию кадмия.

Из приведенных выше результатов исследования можно сделать вывод о еще одной возможности (кроме состава x) регулировать ширину запрещенной зоны $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ при помощи концентрации вводимого индия и тем самым регулировать граничную длину волны при изготовлении на его основе фотоприемника.

Список литературы

- [1] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51—86.
- [2] Елизаров А. И., Кулик В. А., Стафеев В. И., Яценко О. Б. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 5. С. 856—859.
- [3] Абрамян Ю. А., Папазян К. З. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 8. С. 1486—1491.
- [4] Абрамян Ю. А., Папазян К. З., Стафеев В. И. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 10. С. 1752—1756.
- [5] Стафеев В. И., Салаев Э. Ю., Джалилова Х. Д., Курбанова Э. И., Мамедов Т. С. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 10. С. 1864—1866.
- [6] Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Жуков А. А., Рябова Л. И., Хохлов Д. Р. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 11. С. 2232—2234.
- [7] Виноградов В. С., Воронова И. Д., Калюжная Г. А., Рагимова Т. Ш., Шотов А. П. // Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 32. В. 1. С. 22—26.
- [8] Вул Б. М., Воронова И. Д., Калюжная Г. А., Мамедов Т. С., Рагимова Т. Ш. // Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. В. 1. С. 24—25.
- [9] Абрамян Ю. А., Папазян К. З. // Изв. АН АрмССР. Физика. 1987. Т. 22. В. 2. С. 114—118.
- [10] Мойжес Б. Я., Драбкин И. А. // Проблемы современной физики. Л., 1980. С. 128—145.
- [11] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe , PbS . М., 1968. 384 с.
- [12] Сизов Ф. Ф., Лашкарев Г. В., Радченко М. В., Орлецкий В. Б., Григорович Е. Т. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 10. С. 1801—1808.
- [13] Сизов Ф. Ф., Орлецкий В. Б., Радченко М. В. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 11. С. 2117—2122.
- [14] Kasemset D., Fonstad C. G. // IEEE. J. Quant. Electron. 1979. V. QE-15. N 11. P. 1266—1270.
- [15] Александров О. В., Калюжная Г. А., Киселева К. В., Строганкова Н. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1978. Т. 14. В. 7, С. 1277—1279.
- [16] Александров О. В., Киселева К. В. // Кр. сообщ. по физике ФИ АН СССР. М., 1984. № 4. С. 13—17.

- [17] Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднова Е. Д., Чижевская С. Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М., 1975. 220 с.
- [18] Абрютин Т. П., Гейман К. И., Гирич Б. Г., Гуреев Д. М., Засавицкий И. И., Матвеев А. В., Мацонашвили Б. Н., Николаев М. И., Пелевич О. В., Шотов А. П. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 5. С. 949—956.

Институт радиофизики и электроники АН Армении
Аштарак

Получена 24.05.1991
Принята к печати 24.07.1991