

Электронные и структурные переходы в сплавах $Pb_{1-x}Ge_xTe:Ga$ под давлением

© Е.П. Скипетров[¶], Е.А. Зверева, О.С. Волкова⁺, А.В. Голубев⁺, А.Ю. Моллаев*, Р.К. Арсланов*, В.Е. Слынько[≠]

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119992 Москва, Россия

⁺ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах),
119992 Москва, Россия

* Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

[≠] Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение,
274001 Черновцы, Украина

(Получена 24 февраля 2004 г. Принята к печати 26 февраля 2004 г.)

Исследовано влияние давления на электрофизические свойства сплавов $n-Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x = 0.06, 0.08$), легированных галлием. Получена зависимость энергии активации глубокого примесного уровня галлия от давления, и показано, что его положение относительно дна зоны проводимости практически не изменяется под давлением. На температурных и барических зависимостях удельного сопротивления обнаружены аномалии, связанные, по-видимому, со структурными фазовыми переходами из кубической в ромбоэдрическую и орторомбическую фазы соответственно. Полученные результаты использованы для построения диаграммы перестройки энергетического спектра носителей заряда в кубической фазе исследованных сплавов под действием давления.

Известно, что легирование теллурида свинца и сплавов на его основе примесью галлия приводит к формированию двух глубоких примесных уровней E_{Ga1} и E_{Ga} в энергетическом спектре носителей заряда. В $PbTe$ уровень E_{Ga1} расположен в запрещенной зоне на 65–70 мэВ ниже дна зоны проводимости [1], а уровень E_{Ga} — на фоне разрешенных состояний зоны проводимости на 45 мэВ выше дна зоны [2,3]. Характер изменения положения этих уровней при изменении состава сплавов на основе теллурида свинца с достаточной точностью известен в настоящее время только для уровня E_{Ga} и только для сплавов $Pb_{1-x}Ge_xTe$, в которых примесный уровень движется параллельно потолку валентной зоны при увеличении содержания германия: $E_{Ga} - L_6^- \approx (45 - 1980x)$ мэВ [2,3].

Экспериментальных данных о движении примесных уровней галлия под давлением еще меньше, а их интерпретация неоднозначна и противоречива [4,5]. С одной стороны, обнаружено уменьшение энергии активации примесного уровня E_{Ga1} в кристаллах $n-PbTe:Ga$, свидетельствующее о движении уровня параллельно потолку валентной зоны под давлением, а с другой — быстрое увеличение концентрации свободных дырок при давлениях $P > 15$ кбар, указывающее на переход примесного уровня из запрещенной зоны в валентную. Поэтому основной задачей настоящей работы являлось исследование гальваномагнитных эффектов в сплавах $Pb_{1-x}Ge_xTe:Ga$ в условиях гидростатического сжатия с целью определения характера движения примесного уровня E_{Ga} относительно краев разрешенных зон и построения диаграммы перестройки энергетического спек-

тра носителей заряда в легированных галлием сплавах под давлением.

Монокристаллические образцы $n-Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x = 0.06, 0.08$), легированные галлием (в концентрации $C_{Ga} \approx 1.5-2$ мол%), были синтезированы сублимацией из паровой фазы. Содержание германия в образцах контролировалось методом рентгеновской дифрактометрии, а концентрация примеси определялась по загрузке галлия в шихту с учетом распределения примеси по длине слитка [6]. Измерялись температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла в температурном интервале $4.2 \leq T \leq 300$ К и магнитных полях $B \leq 0.1$ Тл при приложении гидростатического давления $P < 7$ кбар ($x = 0.06$) и зависимость удельного сопротивления от давления до 90 кбар при $T = 300$ К ($x = 0.08$). Гидростатические давления до 7 кбар были получены в камере из термообработанной бериллиевой бронзы. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь керосин–масло–пентан. Высокие гидростатические давления до 90 кбар достигались в камере типа плоской наковальни с лункой, при этом образец помещался во фторопластовую капсулу, заполненную смесью этанола с метанолом.

Установлено, что во всем исследованном интервале давлений температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ (рис. 1) и коэффициента Холла $R_H(T)$ в $Pb_{1-x}Ge_xTe:Ga$ носят полупроводниковый характер с четко выраженным активационным участком в высокотемпературной области, свидетельствующим о наличии глубокого примесного уровня в запрещенной зоне. Угол наклона активационного участка с ростом давления практически не изменяется.

[¶] E-mail: skip@mig.phys.msu.ru
Fax: (095)9328876

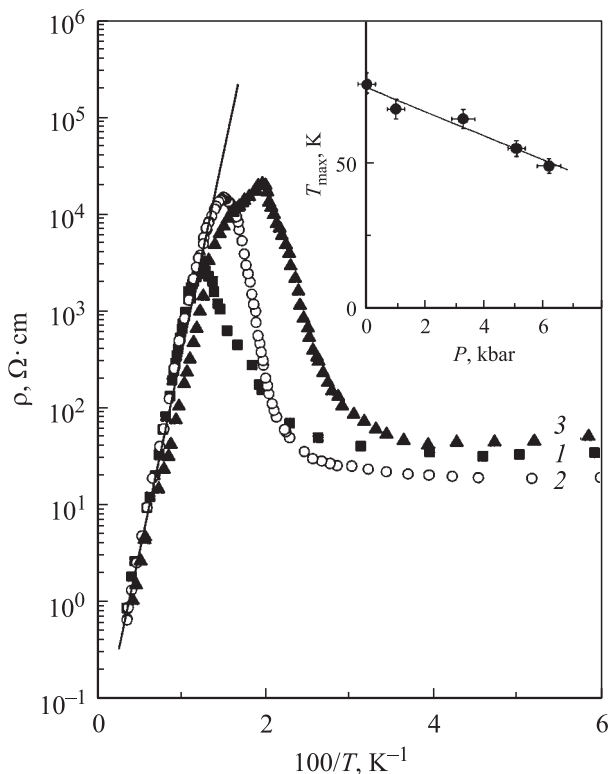


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления $\text{Pb}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{Te}:\text{Ga}$ при гидростатическом сжатии. P , кбар: 1 — 0, 2 — 3.3, 3 — 6.2. На вставке — зависимость температуры максимума от давления.

В интервале $T = 50\text{--}80\text{ K}$ на температурных зависимостях удельного сопротивления обнаружены аномальные максимумы. Ранее подобные максимумы наблюдались на температурных зависимостях удельного сопротивления нелегированных сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ при атмосферном давлении [7]. Методом рентгенографического анализа было показано, что при этой же температуре происходит структурный фазовый переход из кубической фазы в ромбоэдрическую [8]. Поэтому в дальнейшем предполагалось, что и в легированных сплавах положение характерного максимума T_{max} на зависимости $\rho(T)$ отвечает температуре структурного фазового перехода T_{ph} [9,10]. При этом значительный (до 70 K) сдвиг положения максимума в легированных галлием кристаллах связывался с понижением температуры фазового перехода при легировании, экспериментально обнаруженным, например, в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с неизоэлектронными примесями [10].

Зависимость температуры аномального максимума T_{max} от приложенного давления представлена на вставке к рис. 1. Оказалось, что с ростом давления температура максимума T_{max} практически линейно уменьшается, что качественно соответствует поведению температуры фазового перехода под давлением в нелегированных сплавах. Скорость изменения температуры максимума с давлением составила $dT_{\text{max}}/dP \approx -4\text{ K/кбар}$, в

то время как барический коэффициент изменения температуры фазового перехода dT_{ph}/dP , экспериментально определенный для нелегированных сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x = 0.01\text{--}0.05$), варьировался в интервале от -5 до -12 K/кбар [11,12]. Поэтому аномальный максимум на температурных зависимостях сопротивления легированных сплавов действительно может быть связан со структурным фазовым переходом в ромбоэдрическую фазу.

Под действием давления удельное сопротивление при гелиевой температуре уменьшается, проходит через минимум при $P \approx 3\text{ кбар}$ и затем увеличивается (рис. 2). Такое поведение удельного сопротивления не может объясняться перестройкой электронной структуры под давлением, так как энергия активации примесного уровня галлия практически не изменяется в исследованном диапазоне давлений, а бесщелевое состояние в сплаве $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x = 0.06$), по нашим оценкам, может быть достигнуто лишь при давлении $P \approx 40\text{ кбар}$.

Барическая зависимость удельного сопротивления при комнатной температуре, приведенная на вставке к рис. 2, имеет более сложный характер, с локальным максимумом при $P \approx 20\text{ кбар}$ и широким минимумом при $P \approx 70\text{ кбар}$. Минимум на барической зависимости удельного сопротивления при $P \approx 70\text{ кбар}$ соответствует, по-видимому, точке инверсии энергетических зон в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x = 0.08$) под давлением. Подобное поведение удельного сопротивления с ростом давления

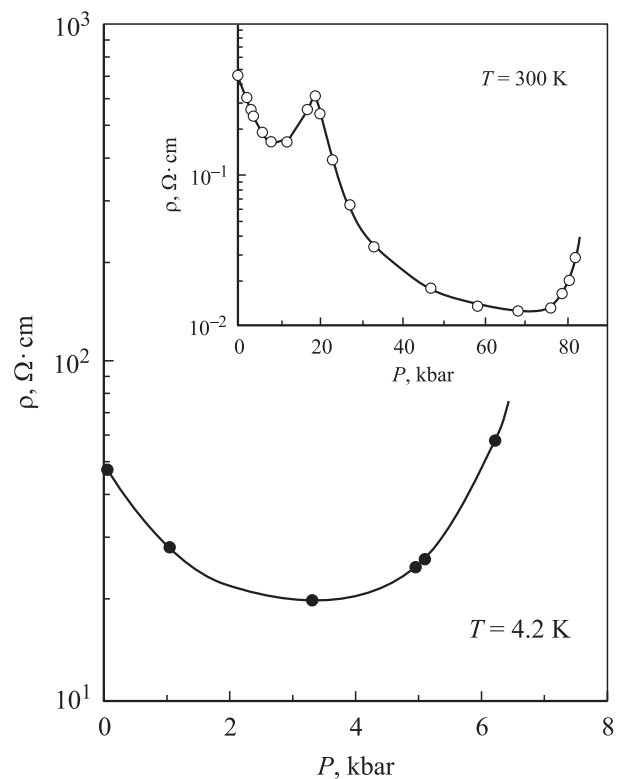


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}:\text{Ga}$ ($x = 0.06$) от давления при $T = 4.2\text{ K}$. На вставке — то же для образца с $x = 0.08$ при $T = 300\text{ K}$.

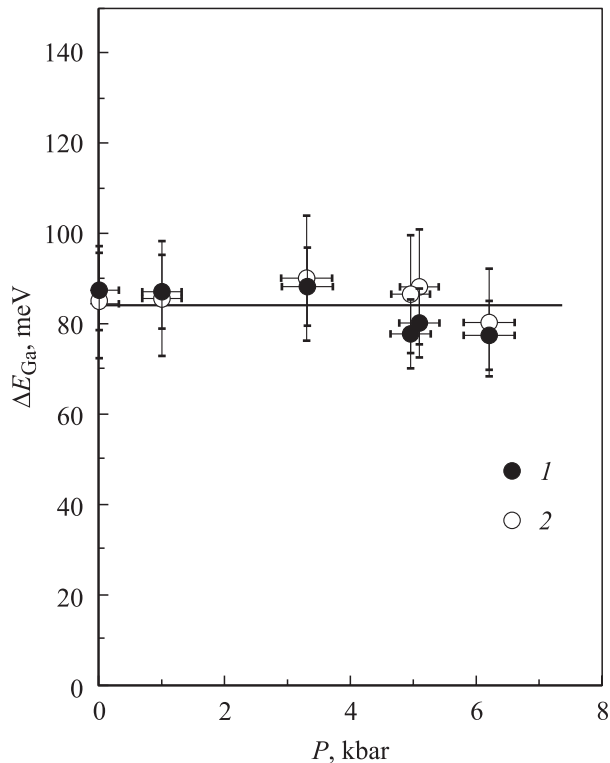


Рис. 3. Зависимость энергии активации примесного уровня галлия, определенной по температурным зависимостям удельного сопротивления (1) и коэффициента Холла (2), в $Pb_{0.94}Ge_{0.06}Te:Ga$ от давления.

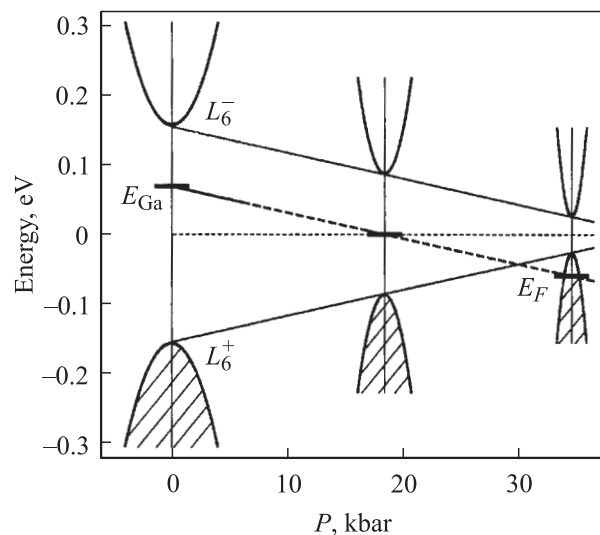


Рис. 4. Модель перестройки энергетического спектра носителей заряда в $Pb_{0.94}Ge_{0.06}Te:Ga$ под давлением при $T = 4.2$ К.

типично для сплавов на основе халькогенидов свинца с нормальным спектром [13,14] и связывается обычно с уменьшением величины эффективной массы и, следовательно, увеличением подвижности носителей заряда при переходе через бесщелевое состояние под действием давления.

Аномальный максимум на барической зависимости удельного сопротивления при $P \approx 20$ кбар ранее не наблюдался. Известно, что в $PbTe$ аналогичный максимум на зависимости $\rho(P)$, расположенный при $P \approx 60$ кбар, связан со структурным фазовым переходом из кубической решетки типа $NaCl$ в орторомбическую решетку типа GeS [15,16]. Поэтому можно предположить, что обнаруженные нами максимум на зависимости $\rho(P)$ при $T = 300$ К и резкое увеличение сопротивления при $T = 4.2$ К под давлением также связаны со структурным фазовым переходом из кубической в орторомбическую решетку. В этом случае сдвиг критического давления фазового перехода в сторону меньших давлений при изменении состава сплава и понижении температуры от комнатной до гелиевой вполне объясним и качественно соответствует известным экспериментальным данным по индуцированному давлением фазовому переходу в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ [17].

По наклону активационного участка на зависимостях $\rho(1/T)$ и $R_H(1/T)$ определена энергия активации глубокого уровня галлия ΔE_{Ga} , и построена ее зависимость от приложенного давления (рис. 3). При атмосферном давлении величина энергии активации составляет $\Delta E_{Ga} \approx 86$ мэВ, что в пределах экспериментальной погрешности соответствует данным, полученным в работах [2,3]. При увеличении давления энергия активации примесного уровня практически не изменяется (прямая линия на рис. 3). Поэтому можно заключить, что с ростом давления положение примесного уровня галлия относительно дна зоны проводимости не изменяется.

На основании полученных экспериментальных данных можно предложить диаграмму перестройки энергетического спектра $Pb_{1-x}Ge_xTe:Ga$ под давлением (рис. 4). При увеличении давления ширина запрещенной зоны уменьшается, а положение примесного уровня относительно дна зоны проводимости остается постоянным. Поэтому при некоторых критических давлениях уровень галлия, стабилизирующий уровень Ферми E_F , должен последовательно пересекать середину запрещенной зоны и потолок валентной зоны, индуцируя $n-p$ -конверсию типа проводимости и переход типа диэлектрик–металл под давлением соответственно. При этом энергия активации уровня галлия должна оставаться постоянной вплоть до точки $n-p$ -конверсии. При дальнейшем увеличении давления тепловая активация электронов будет происходить из валентной зоны на уровень галлия и энергия активации примесного уровня должна уменьшаться по линейному закону до нуля со скоростью $d(\Delta E_{Ga})/dP = dE_g/dP \approx 7.4$ мэВ/кбар [18].

Подобное поведение электрофизических параметров и энергии активации примесного уровня галлия E_{Ga1} по давлением и наблюдалось, во-видимому, ранее в монокристаллах $n-PbTe:Ga$ [4,5], где уменьшение энергии активации уровня приводило к смене типа проводимости и резкому увеличению концентрации свободных дырок. Поэтому можно предположить, что глубокий уровень E_{Ga1} также движется параллельно дну зоны проводимости под давлением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 01-02-17446, № 02-02-17888), гранта Президента РФ (№ НШ 1786.2003.2) и научной программы „Университеты России“.

Список литературы

- [1] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172**, 875 (2002).
- [2] E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, L.A. Skipetrova, V.V. Belousov, A.M. Mousalitin. *J. Cryst. Growth*, **210**, 292 (2000).
- [3] Е.П. Скипетров, Е.А. Зверева, В.В. Белоусов, Л.А. Скипетрова, Е.И. Слынько. ФТП, **34**, 932 (2000).
- [4] Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, А.М. Гаськов, В.П. Зломанов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. ФТП, **17**, 87 (1983).
- [5] Б.А. Акимов, А.В. Албул, Е.В. Богданов, В.Ю. Ильин. ФТП, **28**, 232 (1994).
- [6] В.Е. Слынько. Вестн. Львов. ун-та, **34**, 291 (2001).
- [7] S. Такаока, К. Мурасе. *Phys. Rev B*, **20**, 2823 (1979).
- [8] D.C. Hohnke, H. Holloway, S. Kaiser. *J. Phys. Chem. Sol.*, **33**, 2053 (1972).
- [9] Б.А. Акимов, А.В. Албул, И.И. Иванчик, Л.И. Рябова, Е.И. Слынько, Д.Р. Хохлов. ФТП, **27**, 351 (1993).
- [10] А.И. Лебедев, И.А. Случинская. ФТТ, **35**, 629 (1993).
- [11] В.В. Маслов, С.В. Барышников, В.В. Казаков, И.А. Драбкин. В сб.: *Элементарные возбуждения в сегнетоэлектриках* (Л., 1983) с. 30.
- [12] T. Suski, S. Такаока, К. Ishii, К. Murase. *J. Phys. C*, **17**, 2181 (1984).
- [13] J. Melngailis, J.A. Kafalas, T.C. Harman. *J. Phys. Chem. Sol. Suppl.*, **32**, 407 (1971).
- [14] J. Melngailis, T.C. Harman, J.A. Kafalas. In: *Physics of IV-VI Semiconductors*, ed. by S. Rabii (N.Y.–London, Gordon and Breach, 1974) p. 59.
- [15] Y. Fujii, K. Kitamura, A. Onodera, Y. Yamada. *Sol. St. Commun.*, **49**, 135 (1984).
- [16] T. Chattopadhyay, A. Werner, H.G. von Schnering. *Rev. Phys. Appl.*, **19**, 807 (1984).
- [17] Н.Б. Брандт, Я.Г. Пономарев, Е.П. Скипетров, В. Титель, В.И. Шганов. ФТП, **17**, 645 (1983).
- [18] G. Nimtz, B. Schlicht. In: *Narrow-gap semiconductors*, ed. by R. Dornhaus, G. Nimtz and B. Schlicht (Berlin–Heidelberg–N.Y.–Tokyo, Springer, 1983) p. 1.

Редактор Л.В. Шаронова

Electronic and structural phase transitions in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}:\text{Ga}$ alloys under pressure

E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, O.S. Volkova⁺,
A.V. Golubev⁺, A.Yu. Mollaev*, R.K. Arslanov*,
V.E. Slynko[≠]

Moscow State University,
Low Temperature Physics Department,
(Faculty of Physics),
119992 Moscow, Russia
⁺ Moscow State University,
(Faculty of Materials Sciences),
119992 Moscow, Russia
^{*} Institute of Physics,
Russian Academy of Sciences
Dagestan Scientific Center,
367003 Makhachkala, Russia
[≠] Institute of Material Science Problems,
Chernovtsy Department,
274001 Chernovtsy, Ukraine

Abstract The effect of pressure on galvanomagnetic properties of $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x = 0.06, 0.08$) alloys doped with gallium has been investigated. The dependence of the gallium deep impurity level activation energy on pressure has been obtained, and it is shown that its position in relation to the conduction band bottom does not change under pressure. On the temperature and pressure dependencies of resistivity were found anomalies that could be attributed to structural phase transitions from the cubic to rhombohedral or orthorhombic phases, accordingly. The results obtained were used to build a diagram of the charge carrier energy spectrum reconstruction in the cubic phase of alloys investigated under pressure.