

Стабилизация уровня Ферми резонансным уровнем галлия в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$

© Е.П. Скипетров[¶], Е.А. Зверева, Н.Н. Дмитриев, А.В. Голубев⁺, 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 проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,
274001 Черновцы, Украина

(Получена 12 декабря 2005 г. Принята к печати 30 декабря 2005 г.)

Исследованы электрофизические свойства сплавов $n-Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0.09-0.21$), легированных галлием. Обнаружены аномальные температурные зависимости коэффициента Холла, указывающие на стабилизацию уровня Ферми резонансным уровнем галлия, расположенным в зоне проводимости. По экспериментальным данным в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна рассчитаны зависимости концентрации электронов и энергии Ферми от состава сплава и температуры. Показано, что положение резонансного уровня галлия относительно потолка валентной зоны практически не зависит от состава матрицы, и получена зависимость термического коэффициента движения резонансного уровня относительно середины запрещенной зоны от состава сплава.

PACS: 71.20Nr, 71.55.Ht

Легирование полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ примесями с переменной валентностью (In, Ga, Tl, Cr, Yb, Eu, Gd...) приводит к принципиальной модификации энергетического спектра носителей заряда за счет возникновения в энергетическом спектре глубоких примесных уровней, расположенных как в запрещенной, так и в разрешенных зонах [1,2]. С существованием этих уровней связано появление целого ряда новых эффектов, важнейшим из которых считается эффект стабилизации уровня Ферми уровнем примеси. Недавно было показано, что легирование твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe$ галлием может приводить к образованию двух различных глубоких уровней [3,4]. В $PbTe$ это должны быть известный ранее глубокий уровень E_{Ga1} в запрещенной зоне, расположенный на 70 мэВ ниже дна зоны проводимости, и резонансный уровень E_{Ga} , находящийся на фоне разрешенных состояний примерно на 45 мэВ выше дна зоны проводимости. В $Pb_{1-x}Ge_xTe:Ga$ при изменении состава матрицы примесный уровень E_{Ga} движется практически параллельно потолку валентной зоны ($E_{Ga} - L_6^- \approx (45 - 1980x)$ мэВ) и должен пересекать дно зоны проводимости при некотором критическом содержании германия. Экспериментальные данные о положении глубокого резонансного уровня галлия E_{Ga} в других твердых растворах группы $A^{IV}B^{VI}$, а также информация о его движении относительно краев энергетических зон при изменении состава матрицы пока отсутствуют.

С целью определения положения примесного резонансного уровня галлия и получения диаграммы перестройки энергетического спектра носителей заряда в легированных галлием сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при вариации состава сплава в настоящей работе исследо-

ваны гальваномагнитные свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$. Предполагалось, что в условиях стабилизации уровня Ферми вариация состава матрицы позволит изменять положение уровня галлия относительно дна зоны проводимости, приводя, таким образом, к изменению положения стабилизированного им уровня Ферми и концентрации электронов в зоне проводимости.

Монокристаллические слитки $n-Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$ с номинальными концентрациями олова $x = 0.10, 0.13, 0.16$ и галлия $C_{Ga} = 0.4$ мол % были синтезированы методом Бриджмена. Слитки разрезались алмазным диском на шайбы толщиной 1.5–2 мм. Состав матрицы и содержание примеси в каждой шайбе определялись по загрузке в шихту с учетом распределения компонент по длине слитков в процессе роста кристаллов [5] и контролировались методом рентгенофлуоресцентного анализа. Оказалось, что олово и галлий определенным образом распределяются по длине слитков: при движении от начала к концу слитка концентрации олова и галлия в твердом растворе монотонно увеличиваются ($0.09 \leq x \leq 0.21$, $C_{Ga} = 0.2-2.2$ мол %). Затем из шайб при азотной температуре выкальвывались заготовки, из которых с помощью электроэрозионного станка вырезались образцы с характерными размерами $3 \times 0.7 \times 0.7$ мм, грани которых совпадали с направлениями типа $\langle 100 \rangle$.

Параметры исследованных образцов приведены в таблице. Для каждого образца измерялись температурные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента Холла R_H при температурах $4.2 \leq T \leq 300$ К и в магнитных полях $B \leq 0.1$ Тл.

Установлено, что для всех исследованных образцов температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла (рис. 1) имеют „металлический“ вид: при понижении температуры сопротивление умень-

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

Параметры исследованных образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$ при $T = 4.2\text{ K}$

Образец	x	C_{Ga} , мол %	ρ , $10^{-4}\text{ Ом}\cdot\text{см}$	$ R_H $, $10^{-1}\text{ см}^3/\text{Кл}$	μ_H , $10^3\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	n , 10^{19} см^{-3}
Sn-9	0.09	0.2	1.3	9.7	7.8	0.64
Sn-10	0.10	0.3	1.4	9.0	6.5	0.69
Sn-11	0.11	0.9	1.4	9.4	6.8	0.66
Sn-14	0.14	0.5	1.6	8.0	5.1	0.78
Sn-16	0.16	0.3	1.2	5.2	4.3	1.2
Sn-18	0.18	0.7	1.0	4.1	3.9	1.5
Sn-21	0.21	2.2	1.5	2.7	1.7	2.3

Примечание. Приведены значения параметров, средние для 2–3 образцов каждого состава.

шается и выходит на насыщение, коэффициент Холла имеет отрицательный знак во всем исследованном диапазоне температур. Однако при повышении температуры коэффициент Холла изменяется аномальным образом: абсолютная величина R_H увеличивается более чем вдвое в исследованном диапазоне температур. Подобное поведение наблюдалось ранее в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированных индием [1,6], и связывалось с перетеканием электронов из зоны проводимости на резонансный уровень индия при увеличении ширины запрещенной зоны с ростом температуры в условиях стабилизации уровня Ферми примесным уровнем. Очевидно, в нашем случае

такое поведение также отвечает стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем галлия E_{Ga} , расположенным на фоне разрешенных состояний зоны проводимости. С ростом содержания олова абсолютная величина коэффициента Холла во всем температурном интервале заметно убывает, указывая на монотонное увеличение концентрации свободных электронов и изменение положения резонансного уровня галлия относительно дна зоны проводимости.

Полученные в настоящей работе значения коэффициента Холла при гелиевой температуре использованы для построения экспериментальных зависимостей концентрации свободных электронов, энергии Ферми и положения резонансного уровня галлия в исследованных образцах от состава сплава, а температурные зависимости коэффициента Холла — для определения характера движения резонансного уровня относительно дна зоны проводимости при изменении температуры. При проведении расчетов предполагалось, что во всех образцах уровень Ферми стабилизирован резонансным уровнем галлия, а с ростом температуры положение уровня относительно середины запрещенной зоны E_i изменяется по линейному закону со скоростью $d(E_{Ga} - E_i)/dT$. Кроме того, поскольку концентрация электронов во всех образцах существенно превышала собственную концентрацию носителей заряда вплоть до комнатной температуры, при вычислении концентрации электронов n и положения уровня Ферми E_F во всем исследованном интервале температур использовалась вырожденная статистика носителей заряда. Поэтому концентрация свободных электронов рассчитывалась по экспериментальным значениям коэффициента Холла как

$$n = \frac{1}{e|R_H|}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона. Затем по значениям концентрации электронов при гелиевой температуре для каждого образца определялось положение уровня Ферми E_F в рамках двухзонного закона дисперсии Кейна [7]:

$$\left(\frac{E_g}{2} - E\right)\left(-\frac{E_g}{2} - E\right) = E_{\perp} \frac{p_{\perp}^2}{2m_0} + E_{\parallel} \frac{p_{\parallel}^2}{2m_0}, \quad (2)$$

где энергия E отсчитывается от середины запрещенной зоны, E_g — прямая щель в L -точке зоны Бриллюэна,

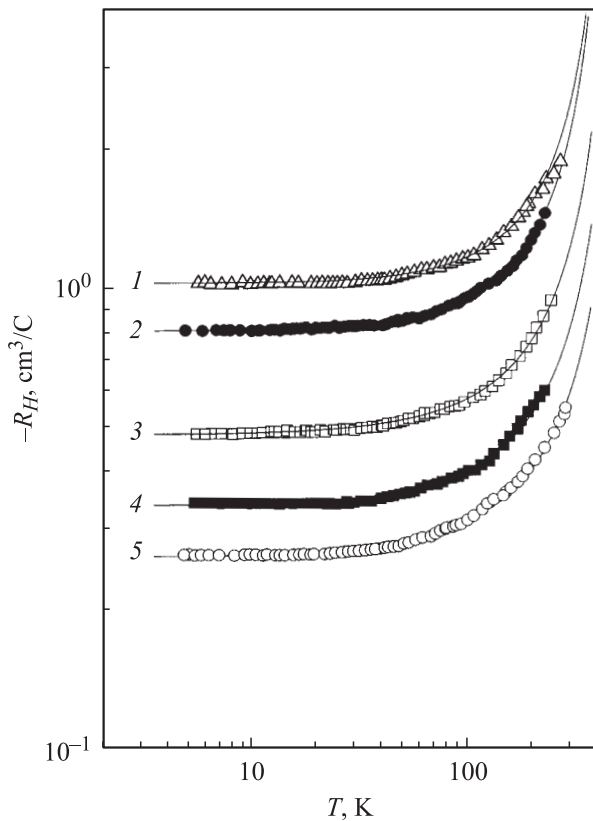


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла в $Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$: точки — эксперимент, сплошные линии — расчет в рамках модели (1)–(5). x : 1 — 0.09, 2 — 0.14, 3 — 0.16, 4 — 0.18, 5 — 0.21.

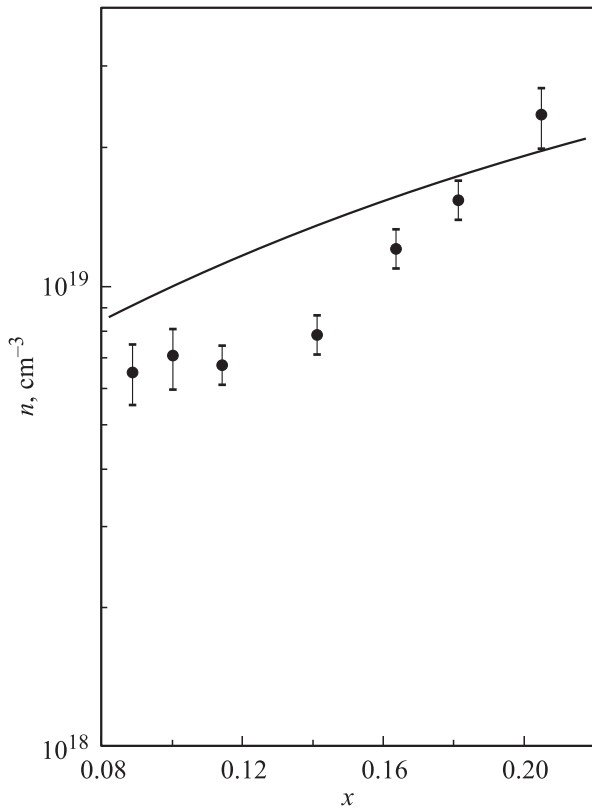


Рис. 2. Зависимость концентрации электронов от состава сплава $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{Ga}$. Сплошная кривая рассчитана в рамках модели (1)–(5) в предположении движения глубокого уровня E_{Ga} параллельно потолку валентной зоны L_6^+ с ростом содержания олова в сплаве.

m_0 — масса свободного электрона, p_{\perp} и p_{\parallel} — компоненты квазиимпульса, направленные соответственно перпендикулярно и параллельно направлению типа $\langle 111 \rangle$, E_{\perp} и E_{\parallel} — параметры модели, учитывающие взаимодействие валентной зоны и зоны проводимости.

При этом учитывалось, что электронная поверхность Ферми в исследованных сплавах состоит из 4 эллипсоидов вращения с центрами в точках L зоны Бриллюэна, а объем одного эллипсоида, ограниченного поверхностью Ферми в p -пространстве, V_{el} и полную концентрацию свободных электронов n можно вычислить как

$$V_{\text{el}} = \frac{4\pi}{3} p_{\perp}^2(E_F) p_{\parallel}(E_F), \quad (3)$$

$$n = \frac{2 \cdot 4 \cdot V_{\text{el}}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (4)$$

Наконец, после подстановки компонент квазиимпульса на уровне Ферми из (2) по значениям концентрации электронов n рассчитывалось положение уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны:

$$E_F = \sqrt{\left(\frac{3}{4} \frac{n\pi^2\hbar^3 E_{\perp} \sqrt{E_{\parallel}}}{(2m_0)^{3/2}} \right)^{2/3} + \frac{E_g^2}{4}}. \quad (5)$$

Зависимости концентрации электронов и энергии Ферми от концентрации олова, рассчитанные по формулам (1)–(5) с параметрами $E_{\perp} \approx 7.65$ эВ, $E_{\parallel} \approx 0.73$ эВ, экспериментально определенными в [8] для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x \approx 0.2$), представлены на рис. 2, 3. Хорошо видно, что в исследованных образцах с ростом содержания олова концентрация электронов увеличивается более чем в 3 раза, а расстояние между уровнем Ферми и дном зоны проводимости монотонно увеличивается примерно вдвое. Если предполагать, что во всех исследованных образцах уровень Ферми стабилизирован резонансным уровнем E_{Ga} , то естественно считать, что увеличение энергии Ферми в этих кристаллах связано с движением резонансного уровня относительно краев энергетических зон в L . Тогда оказывается, что с ростом содержания олова в сплаве резонансный уровень E_{Ga} движется примерно по линейному закону относительно дна зоны проводимости L_6^- . Вполне возможно, что, как и в исследованных ранее сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}:\text{Ga}$, он остается почти неподвижным относительно потолка

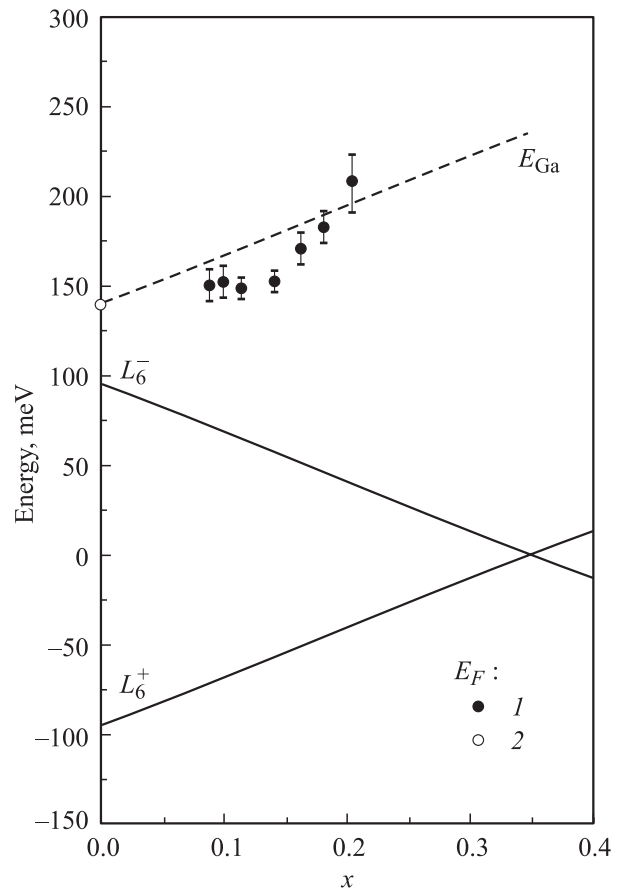


Рис. 3. Диаграмма перестройки энергетического спектра носителей заряда в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{Ga}$ при $T = 4.2$ К и изменении состава матрицы. Точки — значения E_F , полученные из эксперимента: 1 — результаты настоящей работы, 2 — экстраполяция данных, полученных для $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}:\text{Ga}$ в [3]. Линии — движение уровня E_{Ga} , дна зоны проводимости L_6^- и потолка валентной зоны L_6^+ при изменении состава.

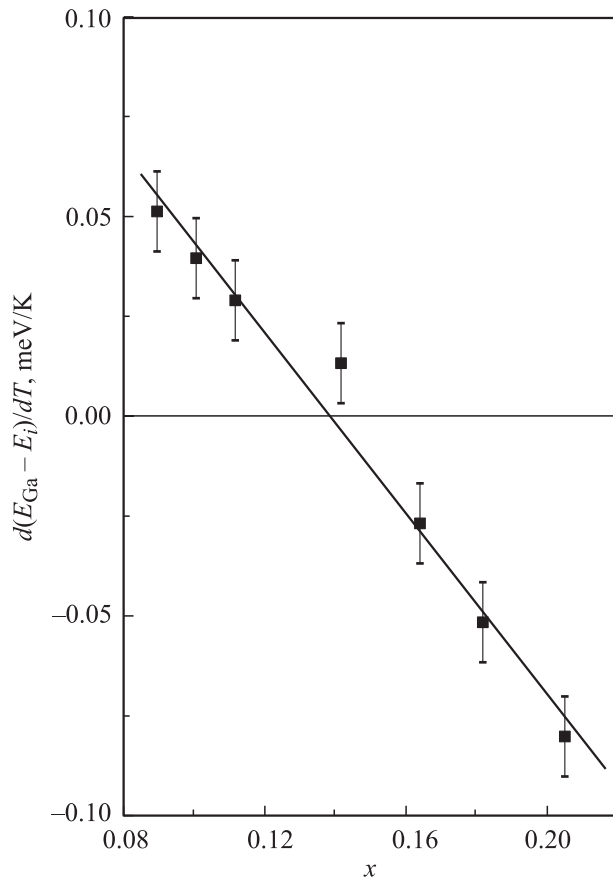


Рис. 4. Зависимость скорости движения резонансного уровня галлия относительно середины запрещенной зоны при увеличении температуры от состава сплава $Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$.

валентной зоны L_6^+ (штриховая и сплошная L_6^+ линии на рис. 3). Нерегулярность расположения экспериментальных точек и заметное отклонение ряда точек от теоретических зависимостей на рис. 2, 3 могут быть вызваны уширением резонансного уровня в резонансную зону и разной степенью легирования исследованных образцов (разной степенью заполнения примесной полосы электронами). В этом случае энергия Ферми может в ту или иную сторону отклоняться от середины примесной полосы, затрудняя таким образом определение положения резонансного уровня относительно дна зоны проводимости по экспериментальным данным.

Существенно большей точности удалось достичь при определении характера движения резонансного уровня галлия при изменении температуры. С этой целью в рамках описанной выше модели с помощью соотношений (1)–(5) моделировались температурные зависимости коэффициента Холла в условиях вариации термического коэффициента изменения положения резонансного уровня относительно середины запрещенной зоны $d(E_{Ga} - E_i)/dT$. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны, необходимые для проведения расчетов, были получены для исследованных сплавов с помощью эмпирического соотношения, выполняющегося с доста-

точной точностью при $x \leq 0.3$ и $T \leq 300$ К [7]:

$$E_g [\text{мэВ}] = 171.5 - 535x - 7.4P [\text{кбар}] + \sqrt{12.8^2 + 0.19(T [\text{К}] + 20)^2}. \quad (6)$$

Полученные таким образом теоретические температурные зависимости коэффициента Холла (сплошные линии на рис. 1) хорошо согласуются с экспериментальными во всем исследованном диапазоне составов. Значения коэффициента термического изменения положения резонансного уровня, позволяющие достичь наилучшего согласия теоретических температурных зависимостей коэффициента Холла с экспериментальными, представлены на рис. 4. Оказалось, что в сплавах с $x < 0.14$ с ростом температуры резонансный уровень галлия медленно сдвигается вверх относительно середины запрещенной зоны, приближаясь тем не менее к дну зоны проводимости. Подобное поведение резонансного примесного уровня наблюдалось не только в $PbTe:In$, но и в теллуре свинца, легированном другой примесью с переменной валентностью — хромом [9,10]. Однако в исследованных нами сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe:Ga$ по мере увеличения содержания олова скорость движения уровня монотонно уменьшается примерно по линейному закону, $\{d(E_{Ga} - E_i)/dT\} [\text{мэВ/К}] = 0.16 - 1.13x$, проходит через нуль при $x \approx 0.14$, меняет знак и увеличивается по абсолютной величине. Таким образом, в сплавах с $x > 0.14$ при увеличении температуры резонансный уровень галлия приближается к дну зоны проводимости с гораздо большей скоростью — не только за счет увеличения ширины запрещенной зоны, но и в результате движения самого уровня относительно середины запрещенной зоны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-17119), ФЦНТП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы“ (государственный контракт № 02.445.11.7069) и НТП „Университеты России“ (проект УР.01.02.490).

Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [2] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172**, 875 (2002).
- [3] E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, L.A. Skipetrova, V.V. Belousov, A.M. Mousalitin. J. Cryst. Growth, **210**, 292 (2000).
- [4] Е.П. Скипетров, Е.А. Зверева, О.С. Волкова, А.В. Голубев, А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, В.Е. Слынько. ФТП, **38**, 1199 (2004).
- [5] В.Е. Слынько. Вестн. Львов. ун-та, **34**, 291 (2001).
- [6] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **26**, 201 (1992).
- [7] 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.

- [8] Б.А. Акимов, Р.С. Вадхва, С.М. Чудинов. ФТП, **12**, 1927 (1978).
- [9] M. Ratuszek, M.J. Ratuszek. J. Phys. Chem. Sol., **46**, 837 (1985).
- [10] Л.М. Каширская, Л.И. Рябова, О.И. Тананаева, Н.А. Широкова. ФТП, **24**, 1349 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

Stabilization of the Fermi level by a resonant gallium level in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloys

*E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, N.N. Dmitriev,
A.V. Golubev⁺, V.E. Slynko**

Low Temperature Physics Department,
Faculty of Physics, Moscow State University,
119992 Moscow, Russia

⁺ Faculty of Materials Science,
Moscow State University,
119992 Moscow, Russia

* Institute of Material Science Problems,
Chernovtsy Department,
274001 Chernovtsy, Ukraine

Abstract The galvanomagnetic properties of $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x = 0.09\text{--}0.21$) alloys doped with gallium have been investigated. The anomalous temperature dependencies of the Hall coefficient have been revealed, indicating the Fermi level stabilization by a resonant gallium-induced level located in the conduction band. In terms of two-band Kane dispersion law the dependencies of the electron concentration and the Fermi energy on the matrix composition and on the temperature were calculated from the experimental data. Shown has been that the position of resonant gallium levels relative to the valence band top remains virtually unchanged under variation of the matrix composition. The dependence of the thermal coefficient of resonant level movement with respect to the middle of the gap has been obtained.