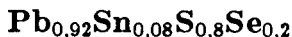


ГЛУБОКИЕ И МЕЛКИЕ АКЦЕПТОРНЫЕ УРОВНИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА И ОЛОВА



В.И.Гарасим, Д.М.Заячук

На основании исследований эффекта Холла в твердых растворах $\text{Pb}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}\text{S}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ обнаружены акцепторные состояния, образующие в запрещенной зоне глубокие ($\epsilon_a \sim 0,085$ эВ) и мелкие ($\epsilon_a \sim 0,025$ эВ) энергетические уровни.

Хорошо известно, что основными акцепторными центрами в солях свинца и твердых растворах на их основе являются вакансии металла, энергетические уровни которых располагаются на фоне разрешенных энергий валентной зоны^{1,2}. Акцепторные уровни иного типа в нелегированных кристаллах халькогенидов свинца-олова, насколько нам известно, до сих пор не наблюдались. В данной работе они обнаружены нами при исследовании эффекта Холла в твердом растворе $\text{Pb}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}\text{S}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$, характерном низкими (до уровня 10^{15} см⁻³) концентрациями носителей заряда в кристаллах непосредственно после их выращивания³.

Исследования были проведены на нескольких десятках образцов в концентрационном интервале $5 \cdot 10^{15} \div 3 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Статистический характер исследований позволил по характерным признакам температурных зависимостей коэффициента Холла сгруппировать все исследованные кристаллы в три группы, каждая из которых представлена характерной кривой на рис. 1. В интересующем сейчас нас плане обратим внимание на две особенности этих зависимостей. Первая - для всех кристаллов коэффициент Холла с понижением температуры растет, причем весьма существенно (отношение R_{77}/R_{300} для образцов с наименьшей концентрацией достигает величины в полтора порядка). Второе - для всех кристаллов зависимости $R_x(T)$ немонотонные, хотя как характер, так и степень немонотонности для названных групп образцов выражена по разному. Нарушение монотонности происходит в температурном интервале $\sim 140 \div 180$ К¹).

Характер температурных зависимостей R_x однозначно указывает, что в отличие от бинарных соединений и большинства твердых растворов A_4B_6 исследуемые материалы содержат акцепторные центры с отличной от нуля энергией активации. Кроме того, большой перепад значений и довольно резкое изменение R_x как в области низких, так и в области высоких температур позволяет заключить, что мы имеем дело более чем с одним акцепторным уровнем такого типа. Это подтверждает и количественный анализ, результаты которого показаны на рис. 2 на примере одного из образцов группы кристаллов, характер зависимостей $R_x(T)$ для которых иллюстрирует кривая 1, рис.1. Расчет температурных зависимостей концентрации дырок (и, соответственно, коэффициента Холла) проводился на основе общеизвестных уравнений электронейтральности и выражения для концентрации дырок в приближении кейновского закона дисперсии

$$p = \Delta + N_a \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp(-\epsilon_a^* - \eta^*)} \right), \quad (1)$$

$$p = \frac{(2m_d k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \zeta_{3/2,0}^0(\eta, \beta). \quad (2)$$

¹)Для исследуемых материалов характерно немонотонное изменение с температурой и многих других физических характеристик⁴.

Здесь N_a и ϵ_a - концентрация и энергия активации акцепторных центров, а Δ имеет смысл разности между концентрациями дырок, не вымораживающихся при самых низких температурах (их наличие подтверждают измерения коэффициента Холла, проведенные для нескольких образцов при температуре жидкого гелия) и возможных донорных центров. Эффективную массу плотности состояний m_d принимали такой же как ранее при расчетах подвижности - $m_d(T) = 0,14(T/77)^{0,6}m_0$.

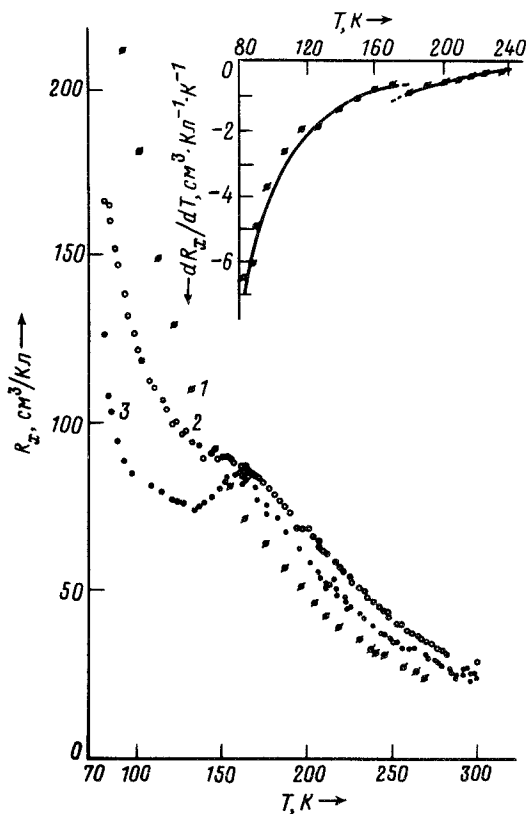


Рис.1

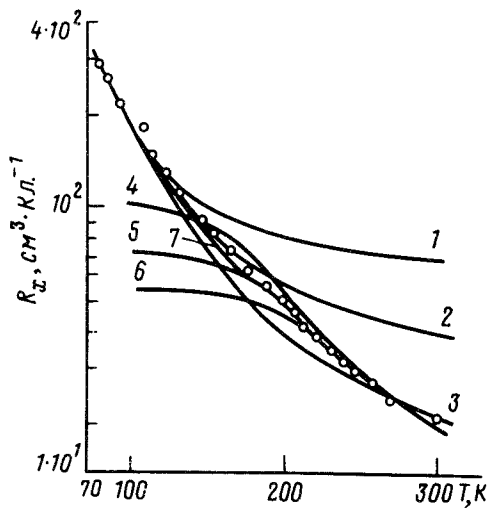


Рис.2

Рис. 1. Характерные температурные зависимости коэффициента Холла для различных групп кристаллов $Pb_{0,92}Sn_{0,08}S_{0,8}Se_{0,2}$. На вставке - температурная зависимость первой производной dR_x/dT для кристаллов первой группы, представленных на основном рисунке кривой 1

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла. Точки - экспериментальные результаты. Сплошные линии - расчетные кривые, рассчитанные по формулам (1), (2) при следующих значениях энергии активации ϵ_a , эВ: 1 - 0,02; 2 - 0,03; 3 - 0,04; 4 - 0,08; 5 - 0,089; 6 - 0,1. 7 - кривая, отвечающая одновременному действию двух акцепторных уровней с энергиями активации 0,025 и 0,085 эВ

Как видно из рис.2, в предположении существования только одного акцепторного уровня с ненулевой энергией активации удовлетворительно удается описать только небольшой температурный участок кривых $R_x(T)$. При этом для объяснения низкотемпературного участка кривой нужно допустить существование "мелкого", а высокотемпературного участка - "глубокого" уровня. Усредненное по результатам исследований большого количества образцов этой группы кристаллов значение энергии активации ϵ_a , при которой наилучшим образом

удается описать низкотемпературные участки зависимостей $R_x(T)$, составляет величину $\sim 0,25$ эВ, высокотемпературные участки - $\sim 0,085$ эВ. При последнем значении ϵ_a также хорошо удается описать высокотемпературные участки зависимостей $R_x(T)$ и двух других групп образцов, представленных кривыми 2, 3 на рис.1.

Природа обнаруженных акцепторных центров пока неизвестна. Можно только утверждать, что они связаны с собственными дефектами, так как исследованные кристаллы были выращены из высокочистых исходных материалов и не содержат инородных примесей. Скорее всего они представляют собой сложные комплексы, возникновение которых мы связываем со склонностью исследуемого материала к самокомпенсации³. По крайней мере при исследовании близких к изучаемому по составу твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xS_{1-y}Se_y$, кристаллы которых не проявляют признаков компенсированных материалов, мы подобных акцепторных уровней не наблюдали. С другой стороны, энергия активации обнаруженного нами "глубокого" уровня очень хорошо коррелирует с энергией активации акцепторных центров в сильнолегированных компенсирующими примесями кристаллах $PbS_{1-x}Se_x$, богатых серой, также приписываемых сложным комплексам неизвестного происхождения⁵. Сопоставляя наши данные с данными работы⁵, можно предположить, что в сложных системах на основе селенидов и сульфидов свинца процессы компенсации, не зависимо от того, обусловлены ли они взаимодействием собственных компонентов или инородными примесями, приводят к образованию акцепторных центров, создающих глубокие уровни в запрещенной зоне.

В заключение хотим отметить следующее. Пока не ясна не только природа обнаруженных акцепторных центров, но и вопрос, имеем ли мы дело с одновременным действием двух акцепторных уровней или с трансформацией одних акцепторных комплексов (или их части) в другие в процессе изменения температуры. Первое предположение, в принципе, позволяет вполне удовлетворительно описать теоретически всю температурную зависимость $R_x(T)$ для кристаллов первой группы (кривая 7, рис.2), однако без дополнительных предпосылок не объясняет зависимостей $R_x(T)$ для группы кристаллов, представленных кривой 3 на рис.1. Если же предположить, что в процессе изменения температуры происходит трансформация (полная или частичная) одних комплексов в другие, то по крайней мере на качественном уровне такое поведение $R_x(T)$ становится вполне объяснимым. Для окончательного решения данного вопроса нужны дополнительные исследования, в первую очередь - теоретические расчеты энергетических состояний комплексов собственных дефектов в A^4B^6 .

Литература

1. Parada N.J., Pratt G.W. Phys. Rev. Lett., 1969, 22, 180.
2. Волков Б.А., Панкратов О.А. ЖЭТФ, 1985, 88, 280.
3. Герасимов В.И., Драпак З.Т., Заячук Д.М. и др. Изв. АН СССР, Неорган. матер., 1985, 21, 910.
4. Garasim V.J., Zayachuk D.M., Ivanchuk R.D. et al. Phys. Stat. Sol. (a), 1989, 111, K99.
5. Вейс А.Н., Кайданов В.И., Круцицкая Р.Ю. и др. ФТП, 1980, 14, 2349.