

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ШИРИНУ ЗАПРЕЩЕННОЙ
ЗОНЫ В $Pb_{1-x}Ge_xTe$

С. П. Гришечкина, С. В. Жоховец, А. П. Шотов

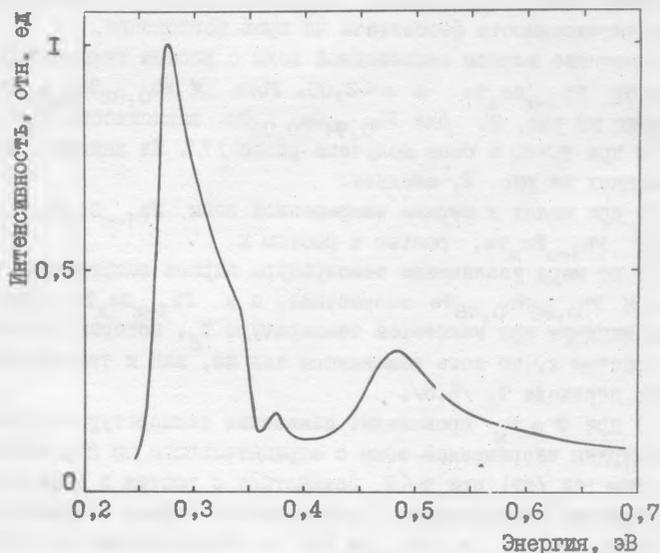
УДК 537.311.33

Измерена зависимость ширины запрещенной зоны E_g от температуры и состава для $Pb_{1-x}Ge_xTe$ в области 4,2 - 300 К и $0 \leq x \leq 0,05$. Установлено, что основные закономерности изменения E_g определяются сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают соединения типа $A^{IV}B^{VI}$. Возросший интерес к ним связан как с широкими возможностями их практического использования, так и с особенностями их зонной структуры и динамики решетки, приводящими к структурным фазовым переходам.

Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от состава в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ хорошо понята на основании модели инверсии зон /1/, согласно которой E_g уменьшается при увеличении x , проходит через нуль, а затем возрастает. Теоретическое объяснение этого эффекта основано на том факте, что релятивистские поправки в материалах, содержащих тяжелые элементы, существенно влияют на взаимное расположение энергетических уровней. В $SnTe$ края валентной зоны и зоны проводимости образованы соответственно уровнями L_6^- и L_6^+ . В $PbTe$ вследствие релятивистских эффектов порядок уровней обратный. С этой точки зрения замена атома Pb еще более легким, чем Sn , атомом Ge должна приводить к инверсии зон и в $Pb_{1-x}Ge_xTe$. Действительно, расчет /2/ зонной структуры $SnTe$ и $GeTe$ в кубической фазе дает одинаковый порядок уровней. Однако, в отличие от $Pb_{1-x}Sn_xTe$, в твердых растворах $Pb_{1-x}Ge_xTe$, близких по составу к $PbTe$,

ширина запрещенной зоны растет с увеличением x /3,4/. С другой стороны, известно, что в GeTe /5/, а также в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ /6/ имеет место фазовый переход от кубической к ромбоэдрической структуре решетки.



Р и с. 1. Спектр фотовольтаического ответа $p-n$ перехода на основе $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ при 4,2 К

В настоящей работе установлено, что в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ зависимость ширины запрещенной зоны от состава и температуры существенно различна в кубической и ромбоэдрической фазах.

Измерения E_g в области температур 4,2 - 300 К были проведены на кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с различным содержанием Ge ($0 \leq x \leq 0,05$), а также $\text{Pb}_{0,82}\text{Sn}_{0,18}\text{Te}$. Ширина запрещенной зоны определялась по длине волны лазерного излучения и по краю фототока $p-n$ переходов, изготовленных на основе исследуемых материалов.

На рис. 1 представлен спектр фотовольтаического ответа для образца $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$ при $T = 4,2$ К, который иллюстрирует ос-

новые черты спектральных характеристик образцов с содержанием германия $0 \leq x \leq 0,05$. Резкость края фотосоответа позволяет с хорошей точностью определить изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от температуры и состава. Считалось, что ширина запрещенной зоны равна энергии, соответствующей 50-процентному спаду интенсивности фотосоответа на край поглощения.

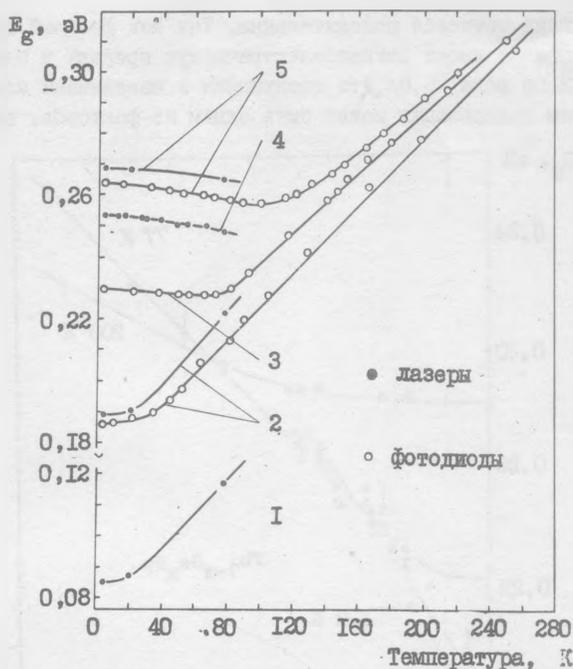
Изменение ширины запрещенной зоны с ростом температуры для образцов $Pb_{1-x}Ge_xTe$ с $x \leq 0,05$, $PbTe$ и $Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te$ представлено на рис. 2. Для $Pb_{0,94}Ge_{0,06}Te$ зависимость E_g от температуры при $T > 80$ К была получена ранее [7]. Из данных, представленных на рис. 2, следует:

1) при малых x ширина запрещенной зоны $Pb_{1-x}Ge_xTe$, в отличие от $Pb_{1-x}Sn_xTe$, растет с ростом x ;

2) по мере увеличения температуры ширина запрещенной зоны в $PbTe$ и $Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te$ возрастает, а в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ проходит через минимум при некоторой температуре T_g , которая увеличивается с ростом x , то есть изменяется так же, как и температура фазового перехода T_c [6,8].

3) при $T = T_g$ происходит изменение температурного коэффициента ширины запрещенной зоны с отрицательного на положительный, при этом $|dE_g/dT|$ при $T < T_g$ возрастает с ростом x (кривые 3 - 5).

Различие температурных коэффициентов ширины запрещенной зоны в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ и $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в области малых x , а также корреляция температур T_g и T_c в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ позволяет утверждать, что изменение температурной зависимости E_g в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ связано с фазовым переходом. Возрастание ширины запрещенной зоны с ростом содержания германия в соединении также определяется фазовым переходом. Действительно, как следует из рис. 2, наибольшее изменение E_g имеет место при $T < T_g$, то есть когда соединение находится в ромбоэдрической фазе. Это иллюстрирует рис. 3, на котором представлена зависимость ширины запрещенной зоны в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ от содержания германия при трех температурах. Стрелками отмечены составы, при которых происходит фазовый переход от кубической к ромбоэдрической структуре решетки. При температуре жидкого геллия $Pb_{1-x}Ge_xTe$ имеет ромбоэдрическую структуру решетки при всех $x > 0,01$ [6], что приводит к сильной зависимости ширины запрещенной зоны от состава. По мере увеличения температуры кубическая структура решетки сохраняется до все больших



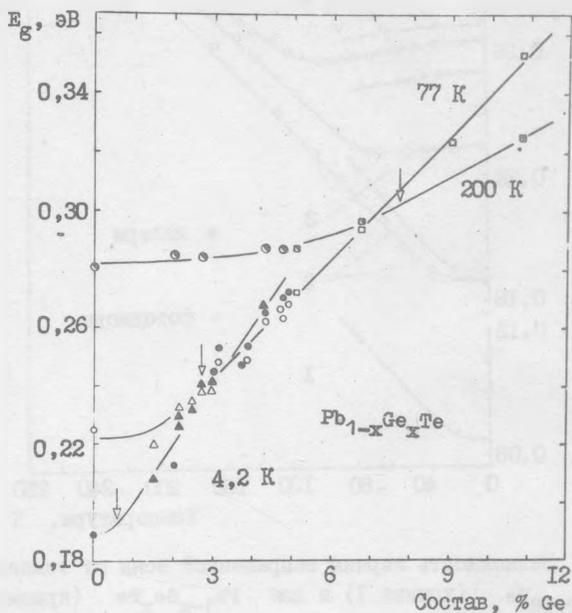
Р и с. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для $Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te$ (кривая I) и для $Pb_{1-x}Ge_xTe$ (кривые 2 - 5):
 2 - $x = 0$; 3 - $x = 0,027$; 4 - $x = 0,04$; 5 - $x = 0,05$. Кривые 5
 получены на одном образце

значений x . следствием чего является ослабление зависимости E_g от x (кривые 2 и 3).

Главный ход кривых на рисунках 2 и 3 указывает на то, что фазовый переход оказывает влияние на ширину запрещенной зоны в широкой области температур и составов.

Как уже отмечалось, в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ происходит изменение знака температурного коэффициента ширины запрещенной зоны. Этот факт нельзя объяснить изменением постоянной решетки, поскольку при переходе кристалла в ромбоэдрическую фазу ее температурный

коэффициент остается положительным. Так как фазовый переход в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ имеет сегнетоэлектрическую природу и близок к переходу 2-го рода [6,8], то спонтанная и наведенная электрическим полем поляризация может быть одним из факторов, приводящих



Р и с. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны $Pb_{1-x}Ge_xTe$ от состава. Треугольники и квадраты - соответственно данные работ [3] и [4]. ●, ▲ - 4,2 К; ○, △, □ - 77 К; ■, ▣ - 200 К. ●, ▲, ○, △ - лазеры, ●, □, ▣ - фотоприемники

к изменению знака dE_g/dT . Известно, что, в отличие от обычно наблюдающегося эффекта Келдыша - Франца, в сегнетоэлектриках ширина запрещенной зоны растет с ростом электрического поля [9]. Предварительные измерения, проведенные вблизи и ниже T_C , показали, что при уменьшении электрического поля (то есть при прямом смещении на p-n переходе) край фототовета сдвигается в длин-

новолновую сторону. Эти наблюдения качественно подтверждают выдвинутое предположение, однако для количественных оценок вклада поляризации в изменение ширины запрещенной зоны необходимо провести более широкое исследование.

Следует отметить более слабое влияние фазового перехода на характер спектров фотоответа при больших энергиях квантов. Так при энергии $\sim 0,5$ эВ на всех изученных образцах наблюдается максимум фотоотклика (см. рис. 1), который можно отнести к непрямым переходам носителей из зоны тяжелых дырок. Энергетическое положение этого максимума мало изменяется с температурой и составом. Известно, что в PbTe расстояние между зоной тяжелых дырок и зоной проводимости слабо зависит от температуры и составляет $0,36$ эВ /10/. Вблизи энергий, соответствующих краю непрямых переходов "электрон - тяжелая дырка" видны два провала в спектре фотоответа. Их идентификация затруднена, однако отсутствие зависимости энергетического положения от температуры и состава, а также падение интенсивности при высоких ($T > 150$ K) температурах допускает их интерпретацию как экситонных или примесных состояний, принадлежащих зоне тяжелых дырок.

Таким образом, переход от кубической к ромбоэдрической структуре решетки, а также его сегнетоэлектрическая природа определяют основные закономерности изменения ширины запрещенной зоны $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ в зависимости от температуры и состава.

В заключение авторы выражают благодарность Б. М. Вулу за постоянный интерес к работе и ценные замечания, а также Е. Г. Чижевскому и Л. М. Новак за помощь в изготовлении образцов.

Поступила в редакцию
6 июля 1978 г.

Л и т е р а т у р а

1. J. O. Dimmock, I. Melngailis, A. J. Strauss, Phys. Rev.Lett., 16, 1193 (1966).
2. Y. W. Tung, M. L. Cohen, Phys. Rev., 180, 823 (1969).
3. G. A. Antcliffe, S. G. Parker, R. T. Bate, Appl. Phys. Lett., 21, 505 (1972).

4. G. A. Antcliffe, R. A. Chapman, Appl. Phys. Lett., 26, 576 (1975).
5. K. Schubert, H. Fricke, Z. Metallkunde, 44, 457 (1953).
6. D. K. Hohnke, H. Holloway, S. Kaiser, J. Phys. Chem. Solids, 32, 2053 (1972).
7. G. A. Antcliffe, R. T. Bate, D. D. Buss, Solid State Commun., 12, 1003 (1973).
8. С. П. Гришечкина, С. В. Жоховец, Б. Д. Копыловский, А. П. Шоттов, ФТП, 12, 1132 (1978).
9. В. М. Фридкин, Сегнетоэлектрики - полупроводники, "Наука", М., 1976 г.
10. А. А. Андреев, В. Н. Радионов, ФТП, 1, 183 (1967).