

МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ УРОВНЯ ФЕРМИ В $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te<In>$

О.В. Александров, К.В. Киселева

УДК 537.33

На основе кристаллохимической модели растворения индия в $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$ /1/ стабилизация уровня Ферми объясняется формированием в кристаллической решетке $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te<In>$ фрагментов структуры In_2Te_3 .

Как показано в /1/, при концентрации индия $N_{Cr} \cong 0,7 \div 0,9$ ат.% взаимодействие между примесными центрами достигает критической величины и происходит изменение типа химических связей индия с окружающей решеткой от ионного к ковалентному при сохранении его зарядового состояния In^{3+} . Изменение характера химических связей индия в решетке матрицы является причиной изоструктурного фазового перехода /2/. Отметим, что в образцы, исследованные в настоящей работе, индий вводился в процессе кристаллизации, что принципиально отличается от способа введения индия путем термодиффузии /3/, когда он перераспределяется по уже сформированной решетке матрицы; в последнем случае обнаруженный изоструктурный переход не должен иметь места.

Предложенная в /1/ кристаллохимическая модель поведения индия в кристаллической решетке $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te<In>$ позволяет объяснить наблюдаемую в /4/ стабилизацию уровня Ферми при концентрации индия $N_{In} > 0,8$ ат.%.

Формирование в кристаллической решетке $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te<In>$ при $N_{In} > N_{Cr}$ фрагментов структуры In_2Te_3 сопровождается переходом индия из электроактивного состояния в узлах металлической подрешетки, в котором только два его электрона уходят на связь с теллуром, в электропассивное, когда все три валентных электрона индия принимают участие в химических связях с Te и поэтому не дают вклада в проводимость. Согласно /4/, исчезновение донорных свойств индия не сопровождается восстановлением акцепторных свойств термодинамически равновесных вакансий в металлической подрешетке $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$. Это связано с тем, что, как будет ясно из нижеизложенного, вакансии в этой концентрационной области становятся

электронейтральными.

Для объяснения механизма стабилизации уровня Ферми при введении добавочных (помимо) электроактивных примесей /3/ рассмотрим некоторые структурные и электрофизические свойства In_2Te_3 . Наиболее важная особенность этого соединения состоит в том, что 1/3 узлов его катионной подрешетки вакантна /5/, причем эти вакансии являются необходимыми структурными элементами, присутствие которых диктуется валентными соотношениями, и поэтому они не дают вклада в электропроводность кристалла. Согласно /5/, распределение примесных атомов и сверхстехиометрических атомов индия в кристаллах In_2Te_3 происходит по стехиометрическим вакансиям, где эти атомы не вступают в химическое взаимодействие с окружающей кристаллической решеткой и не проявляют своего легирующего действия. Такой механизм объясняет "нелегируемость" In_2Te_3 при введении в него до 10 ат.% различных примесей (Zn, Sn, In и др.) /5/.

По нашему мнению, стабилизация уровня Ферми в $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ с $N_{\text{In}} > N_{\text{сг}}$ при введении дополнительных примесей цинка, кадмия, алюминия /3/ обусловлена размещением примесных атомов в термодинамически равновесных вакансиях структурных комплексов In_2Te_3 , не дающих вклада в общую электропроводность. Поскольку в формуле этого соединения на два атома индия приходится одна вакансия, концентрация свободных носителей в $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ будет оставаться стабильной даже после введения других электроактивных примесей в количестве, равном половине растворенного индия.

Изложенный в работе механизм стабилизации уровня Ферми в $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}\langle\text{In}\rangle$, основанный на образовании в решетке матрицы фрагментов комплексов In_2Te_3 с одним зарядовым состоянием In^{3+} , принципиально отличается от предложенного в /6/ механизма этого явления в $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$. Последний основан на предположении об одновременном существовании In в двух зарядовых состояниях In^{3+} и In^{1+} , возникающих в результате диссоциации нейтрального по отношению к металлической подрешетке Me^{2+} состояния In^{2+} . Экспериментальным подтверждением такой модели авторы /6/ считают присутствие на рентгеновском фотоэлектронном (РФЭ) спектре образца PbTe , содержащего 1 ат.% In, двух пиков при энергиях 444,4 и 443,7 эВ (табл. 1), отвечающих сосуществованию в почти равных концентрациях состояний In^{3+} и In^{1+} .

Анализ известных данных по энергетическому положению линий индия на РФЭ и Оже-спектрах ряда изоэлектронных соединений индия с элементами VI группы таблицы Менделеева (табл. 1) показал, что полученные с помощью Оже-спектроскопии результаты /1/ не могут быть объяснены в рамках

Таблица 1

Энергетические положения линий индия на рентгеновских фотоэлектронных и Оже-электронных спектрах его соединений с элементами VI группы таблицы Менделеева.

Соединение	Зарядовое состояние*	Энергия линий In, эВ		Источник***
		на РФЭ спектре $3d_{5/2}$	на Оже-спектре $M_5 N_{4,5} N_{4,5}$	
In ₂ O	+ 1	444,1	407,0	W3
In ₂ O	+ 1	444,0	—	/6/
In ₂ O ₃	+ 3	444,7	406,9	LAK
In ₂ O ₃	+ 3	444,8	—	/6/
InS	+ 2	444,3	408,5	W1
In ₂ S ₃	+ 3	444,5	407,5	W3
In ₂ Se	+ 1	444,9	—	/6/
InSe	+ 2	444,8	408,2	W1
In ₂ Se ₃	+ 3	444,6	408,5	W1
InTe	+ 2	444,1	409,4	W1
In ₂ Te ₃	+ 3	444,8	409,1	W1
In	—	444,0	410,6	W3
In	—	443,6	410,6	LAK
In	—	443,6	410,9	Φ
	+ 3	—	397** ; 404	
	+ 3	—	400** ; 407	[7]
PbTe<In>	+ 3	444,4	—	
	+ 1	443,7	—	[6]
Pb _{0,78} Sn _{0,22} Te<In>	+ 3	—	400** ; 406	
	+ 3	—	403** ; 409	[1]

* Под зарядовым состоянием подразумевается количество валентных электронов, участвующих в образовании химических связей.

** Энергии линии In, отвечающей Оже-переходу $M_5 N_{4,5} N_{4,5}$.

*** Использовано сокращенное обозначение литературных источников из /8/.

механизма многозарядового состояния индия (In^{3+} и In^{1+}). Как следует из табл. 1, при реализованной в работе /1/ точности Оже-эксперимента (± 1 эВ) мы должны были бы зарегистрировать уширение линий индия на несколько десятых долей электронвольта, а не сдвиг на $2,5 \div 3$ эВ к большим энергиям. Необходимо отметить, что в работе /7/ был также зарегистрирован химический сдвиг Оже-линий индия на ~ 3 эВ в $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$. Обобщение результатов работ /1/ и /7/ позволяет сделать вывод о том, что предложенная в настоящей работе модель стабилизации уровня Ферми является единой для $\text{PbTe}\langle\text{In}\rangle$ и $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}\langle\text{In}\rangle$.

Поступила в редакцию 12 октября 1984 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров О. В., Киселева К. В., Кучаев С. Д. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 1, 60, (1985).
2. Александров О. В., Киселева К. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 4, 13 (1984).
3. Акимов Б. А. и др. ФТП, 17, № 6, 1003 (1982).
4. Александров О. В. и др. Неорганические материалы, 14, № 7, 1277 (1978).
5. Жузе В. П., Сергеева В. М., Шелых А. И. ФТТ, 11, № 11, 2858 (1960).
6. Драбкин И. А. и др. ФТП, 16, № 7, 1276 (1982).
7. Смородина Т. А., Шефталъ Н. Н. Неорганические материалы, 19, № 1, 36 (1983).
8. M u i t e n b e r g G. E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Minnesota, 1979.