

УДК 543.429.2; 539.219.1

О.Г. Хандожко

Спектри ЯМР та струмова нестійкість в кристалах $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(In)$

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
кафедра радіотехніки, вул. Коцюбинського 2, м. Чернівці, 58012,
тел. (03722) 4-24-36, E-mail: rt-dpt@chnu.cv.ua*

Досліджено спектри ЯМР та характер протікання електричного струму в твердому розчині $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$, легovanому індієм ($N_{In} = 0,4$ ат.%). Вольт-амперні характеристики (ВАХ) мають S-подібну форму з явно вираженою струмовою нестійкістю, що характерно для монокристалів з однорідним розподілом носіїв струму. Проте отриманий двокомпонентний спектр ЯМР на ядрах ^{207}Pb свідчить про наявність в монокристалах концентраційної мікронеоднорідності. Протікання струму в об'ємі зразка, який відповідає лінійній ділянці ВАХ, практично не впливає на спектр ЯМР. При переході ж в область високих струмів спостерігається розширення резонансних ліній. Відсутність резонансного сигналу на ядрах ^{115}In може свідчити про нецентральне положення атомів індію в кристалічній ґратці $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$.

Ключові слова: спектри ЯМР, зсув Найта, струмова нестійкість, мікронеоднорідність.

Стаття поступила до редакції 20.03.2003; прийнята до друку 27.05.2003

I. Вступ

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених вивченню фізичних властивостей телуридів свинцю-олова з домішкою індію, ці матеріали практично не досліджувались методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Застосування радіочастотних методів, зв'язаних з резонансним поглинанням, дозволяє виділити явища локального характеру. Так наприклад, для $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ дискусійною є модель двохелектронного рівня домішкового стану і відсутність парамагнетизму домішки [1]. Викликає також інтерес існування концентраційної мікронеоднорідності, що обумовлено присутністю домішкових квазілокальних станів. Безпосереднє спостереження ЯМР на ядрах як домішкового атома, так і атомах твердого розчину дало б додаткову інформацію з питання входження домішки у кристалічну ґратку.

У даній роботі представлені результати досліджень ЯМР ізоотопів ^{207}Pb і ^{115}In , а також показаний характер протікання електричного струму в монокристалах $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(In)$. Головна мета досліджень – виявлення областей кристала з неоднорідним розподілом концентрації носіїв, що базується на залежності зсуву Найта від концентрації та типу вільних носіїв в напівпровідникових матеріалах на основі $PbTe$ [2].

II. Зразки

Для досліджень використовувались зразки, що були виготовлені з монокристалічних злитків $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$, вирощених методом парової фази. Концентрація домішки In у досліджуваних зразках складала 0,4 ат. %, при цьому відхилення за вмістом не перевищувало 0,1 ат. %. Для досліджень застосовувалися зразки, що мали холівську концентрацію вільних носіїв $n_{77K} = (2 \div 4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Контроль монокристалів $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(In)$ за допомогою металографії показав, що вони мали порівняно низьку щільність дислокацій ($2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$), були вільні від малокутових границь зерен і фазних виділень. Рентгенотопографічні дослідження також підтвердили високу досконалість отриманих монокристалічних зразків.

З метою послаблення впливу скін-ефекту на форму ліній ЯМР дослідження проводилося на пакеті пластин товщиною 0,25 мм, поверхня яких була оброблена хімічним травником. Це дозволило уникнути впливу пластичної деформації, що приводить до складних резонансних спектрів в порошках виготовлених з телуридів свинцю-олова [3]. Для проведення спільних вимірів ЯМР і протікання струму, зразки були виготовлені у вигляді моноблока особливої форми з ділянками для підключення контактів.

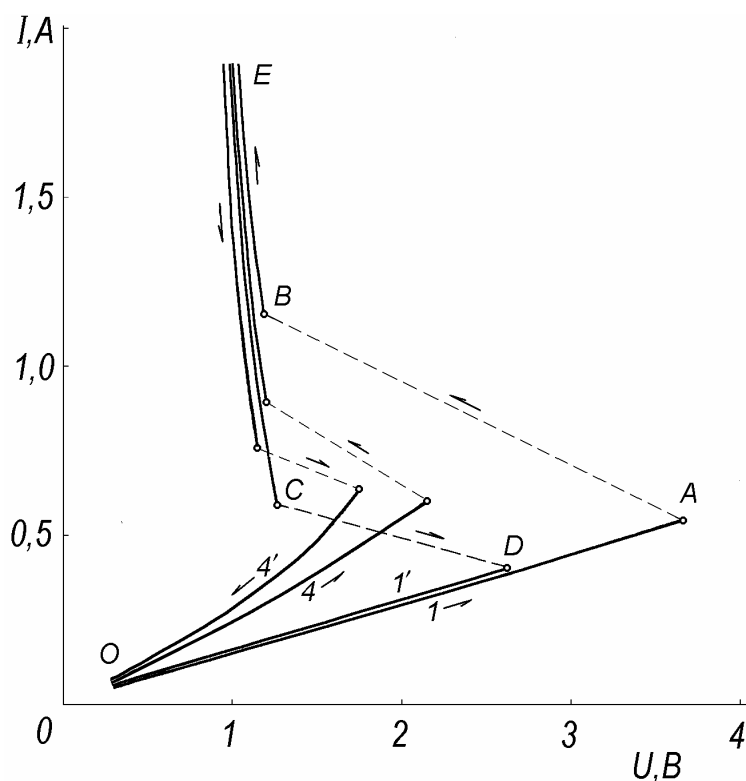


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики для монокристалічного зразка $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(In)$. Наведені 1-й та 4-й цикли прямого та зворотного ходу.

III. Експеримент

Для дослідження ЯМР підбиралися зразки з яскраво-вираженою S-подібною вольт-амперною характеристикою (ВАХ), яка вимірювалась при $T = 77\text{ K}$ (рис.1). Вимір ВАХ виконували за допомогою стандартної методики в режимі генератора струму. З метою виявлення від'ємної провідності на зразки подавалися імпульси напруги, амплітуда яких регулювалася до появи стійких автоколивань струму, що протікає через зразок. Частота квазізатухаючих автоколивань складала 35-40 кГц (рис. 2).

Спостереження спектрів ЯМР здійснювалося за допомогою стаціонарної методики із записом других похідних ліній резонансного поглинання ^{207}Pb . Це дозволило підвищити роздільну здатність

спектрометра при розділенні широких резонансних ліній, що перекриваються. Спектри ЯМР реєструвалися у діапазоні магнітних полів 15,05-15,25 кГц при постійній частоті резонансу 13,495 МГц.

В якості давача резонансних сигналів застосовувався симетричний автогенераторний спін-детектор, який дозволив реєструвати ЯМР ізотопів ^{207}Pb , ^{119}Sn , ^{125}Te і ^{115}In у широкому температурному діапазоні [4]. Застосування цифрового накопичення спектрів дало змогу підняти ефективну чутливість спектрометра ЯМР до $2 \cdot 10^{17}$ спин/см³ за протонним сигналом.

На рис.3 наведена температурна залежність зсуву Найта для ^{207}Pb у $Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te$ та у легovanому $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ з домішкою In . Крива 1 є типовою температурною залежністю зсуву Найта, яка характерна для телуриду свинцю-олова діркового

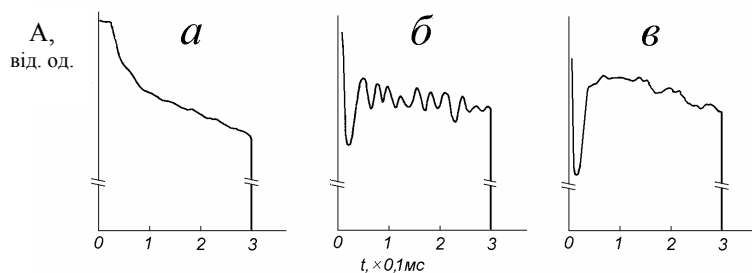


Рис. 2. Осцилограми струму при подачі на зразок імпульсної напруги прямокутної форми: $a - U > U_{кр}$; $b - U = U_{кр}$; $в - U < U_{кр}$. Імпульсна напруга з амплітудою $U_{кр}$ підбиралася експериментально.

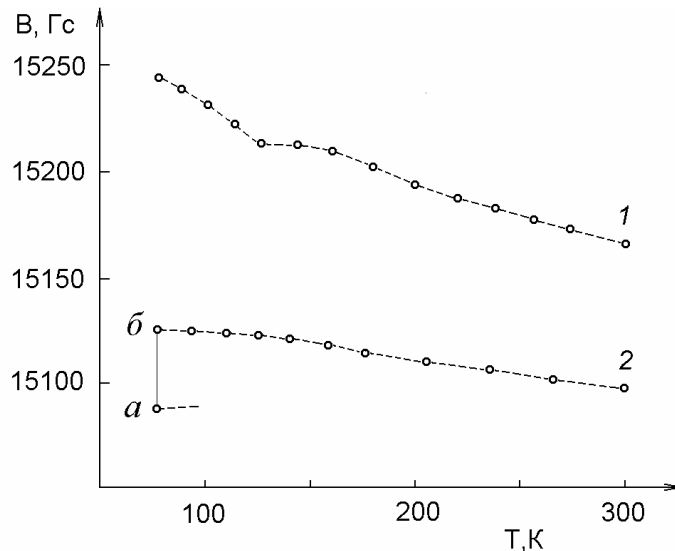


Рис. 3. Температурна залежність резонансного поля ЯМР ядер ^{207}Pb при постійній частоті $f = 13,495$ МГц: 1 – у нелегованому $\text{Pb}_{0,82}\text{Sn}_{0,18}\text{Te}$; 2 – у $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}(\text{In})$.

типу з $p_{300\text{K}} = (5 \div 8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [2]. Як видно, спостерігається монотонна і досить сильна залежність положення лінії від температури. Спектр ЯМР у цьому зразку спостерігався без яких-небудь ознак температурної релаксації, за винятком незначної особливості при $T = 125$ К.

У зразку, легovanому індієм, спостерігається також температурна залежність (крива 2), проте вона не характерна для сполук на основі телуриду свинцю *n*-типу [5]. Більш того, після тривалої витримки зразка при температурі рідкого азоту спостерігається резонансний спектр, що складається з двох ліній – рис. 4. Відстань між резонансними лініями у магнітному полі складає близько 40 Гс. Двокомпонентний спектр, що спостерігається при $T = 77$ К, є нестійким. При зміні температури лінія “а”, яка розташована в меншому магнітному полі, зникає.

У рівноважних температурних умовах нам не вдалося спостерігати резонансний сигнал ядер ^{115}In , хоча вміст домішки був цілком достатнім для її виявлення в кристалічному оточенні з кубічною симетрією. Це було підтверджено спостереженням сигналу ЯМР в розведеному порошок з еквівалентним вмістом InAs .

IV. Обговорення результатів

Відомо, що в присутності електричного поля струмова нестійкість може бути викликана появою в об’ємі зразка каналів з підвищеною густиною струму. Для виникнення такої локалізованої або «шнурової» провідності необхідно, щоб зразок був достатньо високоомним, а електропровідність його швидко збільшувалася з ростом температури. При таких

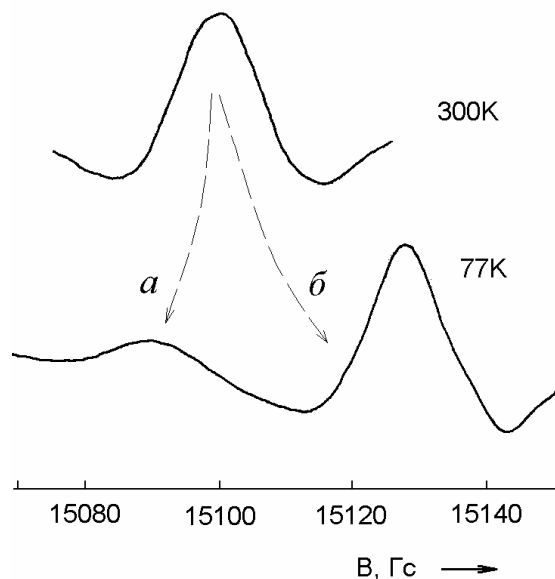


Рис.4. Динаміка форми спектра ЯМР ^{207}Pb у $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}:\text{In}$ при зниженні температури. Записано другі похідні ліній резонансного поглинання.

умовах виміряна ВАХ зразків має S -подібну форму з яскраво вираженою ділянкою струмової нестійкості [6].

Температурна залежність електропровідності в $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te(In)$ з різним вмістом домішки була досліджена в роботі [7]. З наведених результатів видно, що виміряна електропровідність (σ) росте із збільшенням температури. Зміна σ у досліджуваному діапазоні температур (4,2-400 К) складає кілька порядків і носить експоненційний характер. Така тенденція в залежності $\sigma(T)$ зберігається в широкому діапазоні вмісту олова і концентрацій домішки індію. Сильний ріст провідності з підвищенням температури інтерпретується авторами роботи [7] як прояв “стрибкової” провідності на локалізованих станах домішки. Характерно, що найбільш швидкий ріст провідності за рахунок перескоку електронів між локалізованими станами домішки виявляється при температурах нижче 77-150К. Саме сильна температурна залежність провідності є причиною аномалій на ВАХ кристалів $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(In)$. При накладенні електричного поля на зразок однорідний розподіл густини струму в об’ємі зразка стає нестійким відносно неоднорідного збурювання в кристалі [6]. Останнє полягає в локальному “розігріві” електронів і підвищенні температури в обмеженій області кристала. Результатом є оборотний тепловий пробій і різке зростання провідності у вузькому каналі зразка. Поява такого “шнура” з підвищеною густиною струму приводить до стійкого стану на ВАХ навіть при зміні напруги в деякому інтервалі. Механізм виникнення шнурової провідності і формування S – подібної ВАХ при тепловому перегріві проаналізований у роботах [6,8]. Гістерезис, що спостерігається при першому і наступному циклах вимірів ВАХ, безумовно зв’язаний з тепловим пробієм у кристалі і необоротній зміні в структурі кристала. Поява замикаючих (шунтуючих) містків знижує загальний опір зразка. Багаторазова циклічна зміна напруги на зразку поступово приводить його в низькоомний стан і до згладжування нелінійності ВАХ. Останнє створюється за рахунок фактичного руйнування кристала.

Таким чином, спостереження струмової нестійкості на вольт-амперних характеристиках S -подібного типу можна вважати підтвердженням високої просторової однорідності електричних характеристик досліджуваних зразків $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(In)$.

Виходячи з існуючих експериментальних даних і теорії зсуву Найта у телуридах свинцю-олова [2] одночасна поява двох ліній ЯМР у напівпровідниковій сполуці з кубічною структурою є незвичайним фактом. Однак, якщо припустити існування в кристалі областей, що відрізняються концентрацією або різним типом носіїв, тоді поява двохкомпонентного спектра очевидна. Дійсно, такий спектр спостерігався нами в порошкових зразках $PbTe$ з носіями діркового типу [9]. У сильно деформованому матеріалі за рахунок появи донорних центрів утворювалися самокомпенсовані області, і,

поряд з основною резонансною лінією ^{207}Pb , спостерігалася додаткова лінія з нульовим зсувом Найта.

Появу двохкомпонентного спектра в монокристалічних зразках $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te:In$ (0,4 ат.%) варто шукати в особливостях властивостей телуридів-свинцю олова, що містять домішку III групи. Для з’ясування характеру температурної залежності спектра ЯМР ^{207}Pb (рис.4, б) розглянемо модель зонного спектра запропоновану в роботах [1,10]. При $x=0,25$ стабілізований домішкою In рівень Ферми в області низьких температурах знаходиться посередині забороненої зони, а з підвищенням температури рухається в напрямку валентної зони. Відповідно до робіт [2,5] у телуридах свинцю-олова спостерігається досить сильна залежність зсуву Найта для ^{207}Pb від концентрації носіїв і температури. У матеріалах з різним типом провідності така залежність носить протилежний характер. Надтонке поле (НТП) на ядрах ^{207}Pb , обумовлене взаємодією з дірками валентної зони в s - стані, приводить до діаманітного зсуву Найта. Спін-орбітальна взаємодія ядер свинцю з електронами провідності дає основний внесок у НТП, викликаючи при цьому порівняно невеликий парамагнітний зсув резонансу, принаймні, до $n \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [11]. Для зсуву Найта в матеріалах p -типу характерна сильна температурна залежність (рис.3, крива 1), однак у зразках з електронною провідністю вона мала [5]. Таким чином, при наявності областей з різною провідністю в кристалах $PbTe$ можна, в принципі, спостерігати дві резонансні лінії ЯМР.

Необхідно припустити, що в $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te:In$ при $T = 77 \text{ К}$ спостерігається спектр ЯМР від двох груп ізотопів ^{207}Pb , що знаходяться в нееквівалентних умовах. При високих температурах ($T = 300 \text{ К}$) лінії не розділяються внаслідок малого зсуву Найта, що обумовлено низькою концентрацією носіїв струму. Однак, із зниженням температури кожна з компонентів зміщується в магнітному полі в протилежні сторони, що характерно для резонансних ліній ЯМР ^{207}Pb у матеріалах з різним типом провідності. Проте суперечливість полягає в тому, що при низькій концентрації електронів $n_{77K} = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ немає фізичних причин для появи зсуву Найта, а висока однорідність кристала не дає підстав для виникнення двокомпонентного спектра. Більш того, оскільки рівень Ферми з підвищенням температури наближається до валентної зони, то здавалося б, із зниженням температури треба спостерігати зменшення зсуву Найта, а не його збільшення (рис. 4, а). Протиріччя усувається, якщо припустити, що внаслідок малої концентрації носіїв струму температурна залежність більш інтенсивної лінії “б” обумовлена, головним чином, хімічним зсувом [2], а не зсувом Найта. Поява більш слабкої лінії “а” викликано, швидше за все, взаємодією ядер ^{207}Pb з електронами, що локалізовані поблизу домішки In . Це можливо при участі близько розташованих іонів свинцю в обміні електронними станами при перезарядженні домішкового іона $In^{1+} \leftrightarrow In^{3+}$.

Парамагнітний зсув, що при цьому спостерігається, є набагато більшим, ніж це можна було б спостерігати при концентрації електронів $n_{77K} = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Таким чином, можна стверджувати, що в монокристалічному зразку $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}:\text{In}$ співіснують одночасно області з різної концентрацією носіїв, а мабуть і різною провідністю n - і p - типів. Останнє характерно у випадку самокомпенсації носіїв струму в присутності домішкового In [1,12].

Чіткий поділ ліній у спектрі і відсутність помітного розширення кожної з них із зниженням температури говорить про досить високу макроскопічну однорідність зразків. Проте одночасне існування двох груп ядер ^{207}Pb з різним механізмом надтонкої взаємодії вказує очевидно на концентраційну мікронеоднорідність кристала твердого розчину $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$, що виявляється із зниженням температури. У даний момент важко визначити масштаб такої неоднорідності, але сам факт її існування був установлений по явищах довгочасової релаксації фотопровідності [13,14].

Відсутність сигналу ЯМР на атомах домішки In треба насамперед зв'язати з його нецентральною положенням відносно металевих вузла кристалічної ґратки. У цьому випадку лінія може бути сильно розширена квадрупольною взаємодією ядра з градієнтом кристалічного поля. З іншої сторони розширення (або зсув) лінії може бути викликано парамагнітною добавкою в НТП за рахунок переходів між локалізованими і зонними станами домішки.

При пропусканні електричного струму через зразок ми не знайшли підсилення сигналу ЯМР за рахунок поляризації ядерних моментів ^{207}Pb . Останнє можна пояснити малою концентрацією носіїв струму

в об'ємі зразка. Разом з тим, перехід кристала в низькоомний стан (ділянка BE на BA_X) супроводжується розмиванням двохкомпонентного спектра ЯМР ^{207}Pb в одну розширену лінію. Очевидно це викликано розігрівом зразка і появою макроскопічної неоднорідності в об'ємі кристала при наявності струмових шнурів.

V. Висновки

1. Спостереження струмовій нестійкості на вольтамперних характеристиках S – типу можна вважати підтвердженням високої макроскопічної однорідності електричних характеристик монокристалів $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}(\text{In})$, що вирощенні паровим методом.
2. Двохкомпонентний спектр ЯМР ^{207}Pb , що спостерігається при $T = 77\text{K}$ свідчить про концентраційну мікронеоднорідність у $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$ з домішкою In.
3. Відсутність сигналу ЯМР ^{115}In у $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}(\text{In})$ може бути пояснене або нецентральною домішкового атома, або наявністю додаткового парамагнітного вкладу в надтонке поле ядер індію.

На закінчення автор висловлює подяку **Данилюку Г.В.** за допомогу в проведенні вимірів, **Слинько Е.И., Слинько В.В.** за корисні дискусії і зауваження при підготовці статті.

Хандожко О.Г. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри радіотехніки

- [1] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ //*УФН*, **145**(1), сс.51-84 (1985).
- [2] C.R.Hewes, M.S. Adler, S.D.Senturia. NMR studies in PbTe and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$: an experimental determination of k - p band parameters and magnetic hyperfine constants // *Phys.Rev.B*, **7**(12), pp. 5195-5212 (1973).
- [3] А.с. 1300354 СССР, МКИ⁴ G 01 No 24/08. Способ исследования полупроводниковых кристаллов методом ЯМР и спектрометр для его осуществления / Е.И. Слынько, А.Г. Хандожко, С.Д. Летюченко. (СССР).- № 3930672; заявлено 12.07.85; опубл.30.03.87, Бюлл. № 12.-175 с.
- [4] А.Г. Хандожко, Е.И. Слынько, И.П. Черныш. Автодинный детектор для исследования ядерного магнитного резонанса и размерных эффектов в полупроводниках // *ПТЭ*, **5**, сс.110-112 (1988).
- [5] S.D. Senturia, A.C. Smith, C.R. Hewes, J.A. Hofmann, P.L. Sagalyn. Knight shifts and band structure in the lead salt semiconductors // *Phys.Rev.B*, **1**(10), pp.4045-4057 (1970).
- [6] А.Ф. Волков, Ш.М. Коган. Физические явления в полупроводниках с отрицательной дифференциальной проводимостью // *УФН*, **96**(4), сс.633-671 (1968).
- [7] Ю.И. Равич, С.А. Немов. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в PbTe и твердых растворах на его основе // *ФТП*, **36**(1), сс.3-29 (2002).
- [8] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, А.Г. Миронов. Доменная электрическая неустойчивость в полупроводниках / Из-во «Наука», М., 356 с.(1972).
- [9] С.Д. Летюченко, Е.И. Слынько, А.Г. Хандожко, А.И. Копыл. Релаксация дефектов в пластически деформированных $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ // Труды Всесоюзного семинара «Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках», сс.11-13 (1987).
- [10] В.А. Akimov, A.V. Dmitriev, D.R. Khokhlov, L.I. Ryabova. Carrier Transport and Non-Equilibrium Phenomena in Doped PbTe and Related Materials// *Phys.stat.solid (a)*, **137**(9), pp.9-55 (1993).

- [11] О.Г. Хандожко, В.В. Слинько, Є.І. Слинько. Зсув Найта та зонна структура PbTe і SnTe // *Фіз. і хім. тверд. тіла*, **3**(2), сс. 240-244 (2002).
- [12] Б.Я. Мойжес, И.А. Дрaбкин. Диссоциация нейтральных состояний гетеровалентной примеси на заряженные (In, Ga, Tl в PbTe) / В кн. «*Проблемы современной физики*», Наука, сс.128-145 (1980).
- [13] Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, В.Н. Никифоров. Электрические домены в металлической фазе сплавов $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ // *ФТТ*, **26**(6), сс. 1602-1608 (1984).
- [14] Б.А.Акимов, Н.Б. Брандт, К.Н. Егоров, Р.В. Луцив, С.Н. Чесноков, Д.Р. Хохлов. Объемно-неравновесные состояния в $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ // *ФТП*, **21**(8), сс. 1379-1381 (1984).

A.G. Khandozhko

NMR Spectra and Current Instability in $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ (In) Crystals

*Chernivtsi National University, Radiotechn. Dept,
58012, Chernivtsi, 2, Kotsyubynskiy Str. tel. (03722) 4-24-36, E-mail:*

The NMR spectra and character of an electrical current passing in a solid solution $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te:In$ ($N_{In}=0,4$ at.%) have been investigated. The current-voltage characteristics have the S-similar shape with the obviously expressed current instability, which is typical for monocrystals with homogeneous distribution of carriers of current. Nevertheless obtained two-component NMR spectrum on nuclei ^{207}Pb testifies to presence of a concentration microinhomogeneity in monocrystals. The passing of a current in volume of sample, which corresponds to a current-voltage characteristic linear section, practically does not influence on NMR spectrum. At transition in field of high currents the expansion of resonance lines is observed. The absence of a resonant signal on nuclei ^{115}In can testify to an off-center standing of indium atoms in a crystal lattice $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$.