

ОСОБЕННОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Tl, Na \rangle$

Немов С. А., Богатыренко Н. Г., Прошин В. И.

Исследованы особенности энергетического спектра дырок в твердом растворе $Pb_{0,95}Sn_{0,05}Te$, легированном 2 ат% таллия, с помощью измерений основных кинетических коэффициентов: удельной электропроводности, Холла, термоэдс и поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена в диапазоне температур 77—450 К. Изменение положения уровня Ферми в валентной зоне осуществлялось путем дополнительного легирования электроактивной примесью — Na (акцептор) или избытком металла (донор).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии в запрещенной зоне акцепторного уровня с энергией $\epsilon_A \approx -0.04$ эВ, слабо зависящей от температуры. Уровни ϵ_i , по-видимому, связаны с комплексами собственных дефектов либо с комплексами типа собственный дефект—примесь.

На фоне спектра легких дырок обнаружен резонансный уровень ϵ_d , по-видимому, связанный с собственными дефектами донорного типа. При низких температурах $\epsilon_d \approx 0.14$ эВ, уширение $\Gamma \sim 0.01$ эВ. С ростом содержания Sn в твердых растворах $Pb_{1-x}Se_xTe$ уровень ϵ_d смещается в глубь валентной зоны со скоростью $d\epsilon_d/dx \sim 0.8$ эВ.

Ниже края зоны тяжелых дырок расположена широкая полоса резонансных состояний Tl (при 77 К $\epsilon_i \approx 0.22$ эВ, Γ порядка нескольких сотых долей эВ). С ростом температуры полоса Tl «всплывает» со скоростью $d\epsilon_i/dT$, близкой к скорости изменения зазора между неэквивалентными экстремумами валентной зоны $d\Delta\epsilon_v/dT$. При увеличении содержания Sn в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ полоса Tl «опускается» в глубь валентной зоны, одновременно происходит ее уширение. Это приводит к уменьшению плотности примесных состояний Tl, сглаживанию особенностей в кинетических коэффициентах и исчезновению сверхпроводимости при $T \geq 0.4$ К.

В халькогенидах свинца, легированных таллием, наблюдается ряд особенностей в кинетических коэффициентах, что находит объяснение в модели, предполагающей наличие полосы квазилокальных примесных состояний Tl на фоне разрешенного спектра валентной зоны и резонансного рассеяния дырок в эти состояния [1].

Замена атомов в подрешетке свинца на атомы олова приводит к постепенному уменьшению различий в свойствах образцов твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с примесью таллия и без нее, так что при $x \geq 0.1$ различий в кинетических коэффициентах при одинаковой концентрации дырок p (и уровне Ферми ϵ_F) не наблюдается [2]. Эти данные в рамках рассматриваемой модели свидетельствуют о быстром смещении полосы Tl в глубь валентной зоны по мере увеличения содержания олова в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и о постепенном выходе ϵ_F из примесной полосы.

Существенной особенностью системы $PbTe\langle Tl \rangle$ является наличие сверхпроводящего перехода с критической температурой $T_c \sim 1$ К [1], причем резонансные состояния Tl играют определяющую роль в возникновении сверхпроводимости [3, 4]. Изучение сверхпроводящих свойств твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Tl \rangle$ показало, что с ростом содержания олова (x) параметры сверхпроводящего перехода T_c и $-\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$ (где H_{c2} — второе критическое магнитное поле) быстро уменьшаются, при $x \geq 0.03$ сверхпроводящий переход не наблюдается при $T \geq 0.4$ К [5].

Кроме того, в энергетическом спектре образцов $PbTe$, легированных Tl избытком свинца, обнаружены особенности — уровень ϵ_A в запрещенной

зоне вблизи вершины валентной зоны [6] и резонансный уровень ϵ_d на фоне спектра легких дырок [7] (см. вставку на рис. 1).

С целью проверки развитых в [2, 5, 7] представлений выполнены настоящие исследования твердого раствора $Pb_{0.95}Sn_{0.05}Te$, легированного таллием. Содержание примеси Tl было фиксированным: $N_{Tl} = 2$ ат%. Изменение положения Ферми в системе осуществлялось путем дополнительного легирования примесью, обладающей глубоким легирующим действием. В качестве акцептора использовался натрий (в количестве $N_{Na} \leq 3$ ат%), в качестве донора — избыток металла. Как и ранее [2-7], образцы были изготовлены металлокерамическим методом и подвергнуты длительному гомогенизирующему отжигу. На них

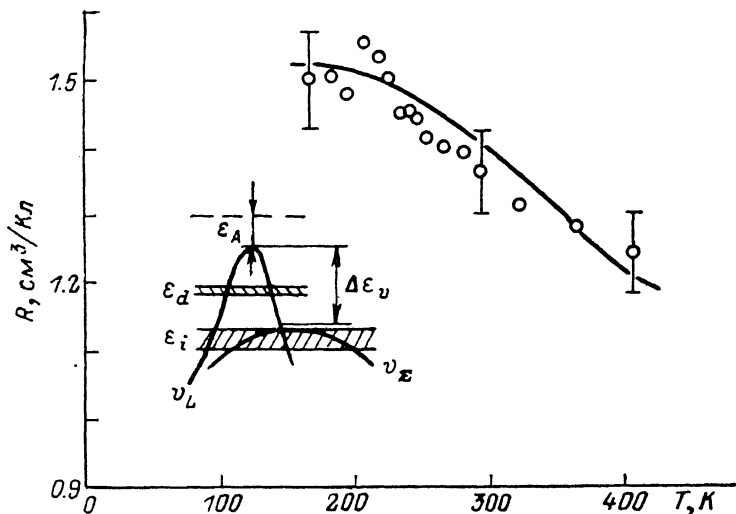


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента Холла в компенсированном образце $p\text{-Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te(Tl)}$.

Точки — эксперимент, линия — расчет в модели с акцепторным уровнем в запрещенной зоне с параметрами $\epsilon_d = -0.04$ эВ, $N_A = 4 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, $p_0 = 4.1 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. На вставке — энергетический спектр $Pb_{0.95}Sn_{0.05}Te$ с примесью таллия.

были измерены температурные (77—420 К) зависимости основных кинетических коэффициентов: удельной электропроводности σ , Холла R , термоэдс S и поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена (ПЭНЭ) Q , а также сопротивление образцов при 0.4—4.2 К.

Все образцы обладали дырочной проводимостью. Концентрация дырок p определялась из эффекта Холла при температуре 77 К [$p = (eR)^{-1}$]. Анализ полученных данных показал, что исследованные образцы по электрофизическим свойствам условно можно разделить на три основные группы: 1) сильно компенсированные образцы с концентрацией дырок $p \sim 10^{18}$ см $^{-3}$ (их наличие, по-видимому, связано с явлением самокомпенсации [8]); 2) компенсированные образцы с концентрацией дырок вблизи $p = 2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$; 3) сильно легированные образцы с концентрацией дырок $p \geq 1 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$, типичной для легированных таллием халькогенидов свинца [1].

Обсудим полученные экспериментальные данные. Кинетические коэффициенты в образцах группы 1 имеют те же особенности, что и в сильно компенсированных халькогенидах свинца [6]: низкие значения проводимости ($\sigma \sim 1\text{--}10$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при $T \approx 77$ К), падающие с ростом температуры зависимости $R(T)$, активационный характер $\sigma(T)$. Их нельзя связать с началом собственной проводимости, поскольку коэффициент ПЭНЭ во всем диапазоне температур не изменяет своего знака ($Q < 0$). Одновременное уменьшение R и рост σ с температурой свидетельствуют об увеличении концентрации дырок в образцах. Это возможно при ионизации глубоких уровней в запрещенной зоне. Таким образом, предположение о наличии уровня в запрещенной зоне позволяет качественно объяснить экспериментальные результаты. Сделаем оценки парамет-

ров модели — энергетического положения уровня ϵ_1 и количества центров N_A , ответственных за эти состояния. Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ характеризуется энергией активации 0.04–0.05 эВ. Данные по эффекту Холла согласуются с полученной оценкой ϵ_1 . Обработка зависимости $R(T)$ производилась методом, подобным использованному в работе [6]. Предполагалось, что $R(T)$ отражает изменение концентрации дырок в валентной зоне $p(T)$, которая складывается из двух составляющих — $p_0 = \text{const}(T)$, обусловленной дефектами и примесями, ионизованными при низких температурах, и $p_1(T)$, связанной с забросом электронов из валентной зоны на уровень ϵ_1 . Хорошее согласие расчетов с экспериментом наблюдалось (рис. 1) при $N_A \approx$

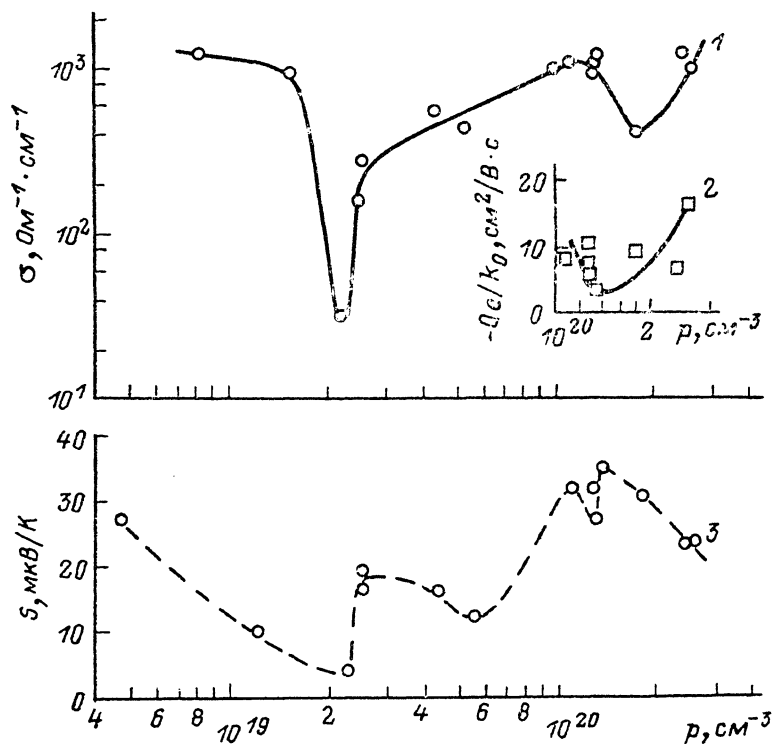


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности σ в термоэдс S в $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}(\text{Tl}, \text{Na})$.

T, K : 1 — 77; 2, 3 — 120. На вставке — концентрационная зависимость нерестовской подвижности ($-Qc/k_0$) в сильно легированных образцах $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}(\text{Tl}, \text{Na})$.

$\approx (1 \div 4) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и $\epsilon_1 \approx \text{const}(T) \approx -0.04$ эВ (отсчет энергии дырок осуществлялся от вершины зоны легких дырок). Закон дисперсии легких дырок описывался моделью кейновского типа [9, 10] с эффективной массой плотности состояний в вершине зоны $m_{d0}^* = 0.11m_0$ при $T \leq 100 \text{ K}$ (m_0 — масса свободного электрона), эффективным зазором взаимодействия ϵ_g^* , полагавшимся равным ширине запрещенной зоны ϵ_g ; температурная зависимость эффективной массы соответствовала изменению ϵ_g с температурой ($\Delta m^*/m^* = \Delta \epsilon_g / \epsilon_g$).

Отметим, что подобные уровни в запрещенной зоне вблизи вершины экстремума легких дырок с близкими значениями параметров ϵ_1 и N_A наблюдались также в компенсированных халькогенидах свинца p -типа [6] и были связаны с комплексами собственных дефектов (бивакансиями, тривакансиями и т. п.) либо с комплексами типа собственный дефект — примесь.

Для образцов группы 2 характерны низкие холловские ($R\sigma$) и нерестовские ($|Qc/k_0|$) подвижности: $R\sigma \sim 10^1 - 10^2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{c}$ (77 K), $|Qc/k_0| \sim 10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{c}$ (120 K), малые значения коэффициента термоэдс при низких температурах и наличие глубокого минимума на концентрационных зависимостях электро-

проводности $\sigma(p)$ и термоэдс $S(p)$ ($S_{\min} \approx 4$ мкВ/К при температуре 120 К) (рис. 2).

Отмеченные особенности экспериментальных данных находят объяснение, если предположить существование квазилокальных состояний с энергией ϵ_d (см. вставку на рис. 1), расположенных на фоне разрешенного спектра, и резонансного рассеяния дырок в эти состояния. В частности, глубокие минимумы на зависимостях $\sigma(p)$ и $S(p)$ свидетельствуют о сильном резонансном рассеянии дырок на центрах, ответственных за уровни ϵ_d . (Аналогичные особенности в зависимостях подвижности и термоэдс от концентрации носителей тока наблюдались ранее в PbTe, легированном таллием, и связывались с резонансным рассеянием дырок на квазилокальных примесных состояниях [11, 12]). Сделаем оценки параметров уровней ϵ_d . Из значения концентрации дырок $p = 2.3 \cdot 10^{19}$ см⁻³, соответствующей минимуму на зависимости $S(p)$, полагая $\epsilon_d \approx \epsilon_F$, получим $\epsilon_d \approx 0.14$ эВ при $T = 77$ К. Уширение Γ , связанное с гибридизацией волновых функций зонных и резонансных состояний, можно оценить по порядку величины из данных по термоэдс с помощью формулы [11]

$$S_{\text{проб}} \approx \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} 2 \left\{ \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + (\Gamma^*/2)^2} + \frac{1}{\epsilon_F^*} \right\}, \quad (1)$$

где k_0 — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, $\Delta^* = (\epsilon_F - \epsilon_d)/k_0 T$, $\Gamma^* = \Gamma/k_0 T$, $\epsilon_F^* = \epsilon_F/k_0 T$.

Отметим, что формула (1) справедлива в случае сильного вырождения при доминирующем характере резонансного рассеяния носителей тока в широкую полосу резонансных состояний ($\Gamma \gg k_0 T$). Из экспериментальных данных для S с помощью формулы (1) находим $\Gamma \sim 0.01$ эВ при температуре 120 К.

Имеющихся экспериментальных данных недостаточно для однозначного заключения относительно природы центров, ответственных за уровни ϵ_d . Однако, учитывая большое количество собственных дефектов донорного типа (порядка 1 ат%), компенсирующих легирующее действие таллия, их можно связать с указанными дефектами. Если считать [1, 13, 14], что вакансии теллура является основным дефектом донорного типа в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, то уровень ϵ_d можно связать с нею. В пользу такого предположения свидетельствует близость ϵ_d к расчетному значению энергии уровня, полученному Праттом и Парадой для вакансии теллура в PbTe [14].

Отметим, что уровень, аналогичный ϵ_d , наблюдался также в теллуриде свинца, легированном таллием и избытком металла [7, 15]. Сравнение положений этого уровня в PbTe и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ показывает, что с ростом содержания олова в твердом растворе он смещается в глубь валентной зоны (с коэффициентом $d\epsilon_d/dx \sim 0.8$ эВ в линейном приближении). Причем его положение практически совпадает с положением уровня Ферми, отвечающего предельной концентрации дырок в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, полученных методом отклонения от стехиометрии [15].

Обсудим особенности электрофизических свойств образцов группы 3. Исходя из данных [2-5], мы ожидали, что дополнительное легирование натрием твердого раствора $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Tl}\rangle$ позволит продвинуть уровень Ферми в глубь валентной зоны, достичь полосы резонансных состояний таллия и наблюдать соответствующие особенности в кинетических коэффициентах в зависимости от степени их заполнения, включая появление сверхпроводимости при $T \sim 1$ К.

Как видно из рис. 2, 3, в $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Tl}, \text{Na}\rangle$ действительно наблюдаются эффекты, связанные с квазилокальными состояниями Tl и резонансным рассеянием дырок в эти состояния: стабилизация холловской концентрации дырок (пиннинг уровня Ферми) с большой плотностью примесных состояний, зависимость характера $R(T)$ (и производной от R по температуре dR/dT в области азотных температур) от количества дополнительной примеси Na (т. е. степени заполнения полосы Tl), низкие значения холловской ($R\sigma \approx 10-60$ см²/В·с при $T = 77$ К) и нернстовской ($|Qe/k_d| \approx 3-13$ см²/В·с при $T = 120$ К) подвижностей, а также минимум на концентрационной зависимости термоэдс при 120 К. (Данные по температурной зависимости коэффициента Холла в сильно легиро-

ванных образцах $Pb_{0.95}Sn_{0.05}Te\langle Tl, Na \rangle$ мы не приводим, поскольку они совершенно аналогичны результатам [16] для $PbTe\langle Tl, Na \rangle$, с той лишь разницей, что нам не удалось в твердом растворе достичь заполнения примесных состояний Tl дырками, большего чем наполовину).

Как видно из рис. 3, значение концентрации дырок, отвечающее уровню стабилизации, с ростом температуры уменьшается. Это свидетельствует о смещении полосы таллия в твердом растворе $Pb_{0.95}Sn_{0.05}Te$, как и в халькогенидах свинца [17-19], с ростом температуры в сторону запрещенной зоны. Оценка скорости температурного смещения полосы Tl из $R(T)$ методом, описанным [19], дала значение $d\varepsilon_v/dT \approx -(2 \div 4) \cdot 10^{-4}$ эВ/К, близкое к значению скорости температурного смещения зоны тяжелых дырок ($d\Delta\varepsilon_v/dT$). В расчетах закон

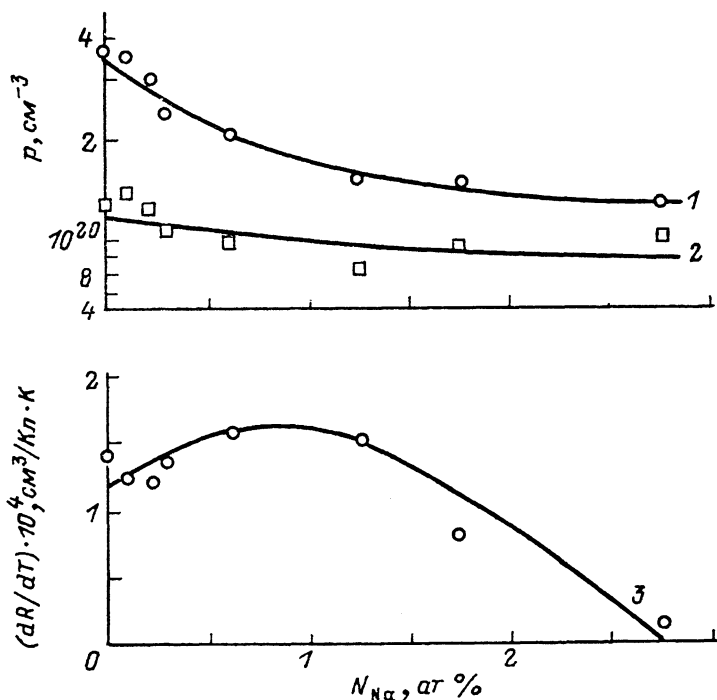


Рис. 3. Зависимости холловской концентрации дырок p и производной по температуре от коэффициента Холла dR/dT от количества примеси Na в сильно легированных образцах $Pb_{0.95}Sn_{0.05}Te\langle Tl, Na \rangle$.
 $T, K: 1, 3 - 77; 2 - 300$.

дисперсии тяжелых дырок предполагался стандартным, с эффективной массой плотности состояний $m_{\vec{k}2}^* = (1-3)m_0$, энергетическим зазором между основным и дополнительным экстремумами валентной зоны $\Delta\varepsilon_v = 0.18 - (3 \div 4) \cdot 10^{-4} (T-100)$ эВ [20, 21].

Сопоставление уровней стабилизации концентрации дырок $p_{стаб}$ в $PbTe\langle Tl, Na \rangle$ и $Pb_{0.95}Sn_{0.05}Te\langle Tl, Na \rangle$ показывает, что с ростом содержания олова (x) в твердых растворах $p_{стаб}$ растет от $\approx 1 \cdot 10^{20}$ ($x=0$) до $\approx 2 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} ($x=0.05$). Этот результат свидетельствует о смещении полосы Tl в глубь валентной зоны с ростом x и находится в согласии с данными [2, 5]. Оценка положения полосы таллия из величины $p_{стаб}$ в двухзонной модели с использованием указанных выше параметров зонной структуры твердого раствора дает значение $\varepsilon_v \approx 0.22$ эВ при 77 К. При смещении полосы Tl в глубь валентной зоны должно происходить увеличение ее уширения, связанного с гибридизацией зонных и примесных состояний. Оценки Γ из термоэдс подтверждают это соображение. «Расплывание» полосы Tl в твердом растворе $Pb_{0.95}Sn_{0.05}Te$ приводит к снижению плотности примесных состояний и соответственно к сглаживанию особенностей в кинетических коэффициентах, связанных с примесными состояниями таллия и резонансным рассеянием. Об этом же свидетельствует отсутствие сверх-

проводящего перехода при $T \geq 0.4$ К в образцах $Pb_{0.95}Sn_{0.05}Te\langle Tl, Na \rangle$ с уровнем Ферми, расположенным в пределах полосы квазилокальных состояний Tl.

Таким образом, проведенные исследования явлений переноса в твердом растворе $Pb_{0.95}Sn_{0.05}Te\langle Tl, Na \rangle$ свидетельствуют о наличии уровня комплексов ϵ_d в запрещенной зоне вблизи вершины валентной зоны, резонансного уровня ϵ_d' , связанного, по-видимому, с дефектами донорного типа и расположенного на фоне спектра легких дырок, и широкой полосы квазилокальных примесных состояний таллия, лежащих ниже края зоны тяжелых дырок.

Авторы благодарны В. И. Кайданову за поддержку и интерес к работе, Р. В. Парфеньеву и Д. В. Шамшуру за проведение гелиевых измерений сопротивления образцов, а также Ю. А. Дегтяреву за участие в измерениях кинетических коэффициентов.

Список литературы

- [1] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51—86.
- [2] Кайданов В. И., Немов С. А., Зайцев А. М. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 2. С. 268—271.
- [3] Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. В. 12. С. 517—519.
- [4] Черник И. А., Лыков С. Н., Гречко Н. И. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 10. С. 2931—2937.
- [5] Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 2. С. 589—592.
- [6] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Крупицкая Р. Ю., Мельник Р. Б., Немов С. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 12. С. 2349—2356.
- [7] Кайданов В. И., Немов С. А., Мельник Р. Б., Зайцев А. М., Жуков О. В. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 5. С. 859—863.
- [8] Бытенский Л. И., Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов С. А., Равич Ю. И. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 1. С. 74—79.
- [9] Dimmock J. O., Melngailis I., Strauss A. J. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 16. N 26. P. 1193—1196.
- [10] Гурьева Е. А., Дубровская И. М., Ефимова Б. А. // ФТП. 1970. Т. 4. В. 2. С. 245—251.
- [11] Вейс А. Н., Немов С. А. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 5. С. 1237—1240.
- [12] Кайданов В. И., Немов С. А. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 3. С. 542—550.
- [13] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводниковых материалов в применении к халькогенидам свинца: PbTe, PbSe, PbS. М., 1968. 384 с.
- [14] Parada N. J., Pratt G. W. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. N 5. P. 180—182.
- [15] Feit Z., Eger D., Zemel A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 31. N 6. P. 3903—3909.
- [16] Кайданов В. И., Немов С. А., Равич Ю. И., Зайцев А. М. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 9. С. 1613—1617.
- [17] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Немов С. А. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 8. С. 1599—1606.
- [18] Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов С. А. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 5. С. 1011—1013.
- [19] Машкова Т. Р., Немов С. А. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 10. С. 1864—1867.
- [20] Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 2. С. 430—435.
- [21] Вейс А. Н., Уханов Ю. И. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 7. С. 1315—1320.

Ленинградский
политехнический институт
им. М. И. Калинина

Получена 15.01.1990
Принята к печати 30.03.1990