

621.315.592

## ГЛУБОКИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$

В. И. Кайданов, Ю. И. Равич

### СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	51
2. Особенности свойств полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ . Специфика проблемы примесных состояний	53
3. Примесные состояния индия в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$	56
а) Примесь индия в $PbTe$	56
б) Примесь индия в других материалах типа $A^{IV}B^{VI}$	61
в) Оптическое поглощение	63
г) Магнитные свойства. Взаимодействие между примесными электронами	65
д) Долговременная релаксация. Взаимодействие примесных электронов с решеткой	67
4. Примеси других элементов III группы в $A^{IV}B^{VI}$	70
а) Примесь галлия в халькогенидах свинца	70
б) Резонансное рассеяние	72
в) Теплоемкость $PbTe \langle Tl \rangle$	74
г) Сверхпроводимость в $PbTe \langle Tl \rangle$	75
д) Примеси галлия и алюминия	77
е) Происхождение уровней, связанных с примесями III группы в $A^{IV}B^{VI}$	78
5. Глубокие и резонансные состояния, связанные с другими примесями и дефектами	79
а) Примеси II, V групп и переходных металлов. Изовалентные примеси	79
б) Уровни вакансий	80
в) Самокомпенсация и уровни комплексов собственных дефектов	82
6. Заключение	83
Список литературы	83

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема примесных состояний в полупроводниках типа  $A^{IV}B^{VI}$ , история ее развития и современное состояние весьма своеобразны. По степени изученности зонных спектров, механизмов рассеяния носителей заряда, фононных спектров халькогениды свинца ( $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $PbS$ ), твердые растворы  $PbTe - SnTe$ ,  $PbSe - SnSe$  приближаются к классическим полупроводникам, таким как  $Ge$ ,  $Si$ ,  $A^{III}B^V$ . В то же время примесным состояниям до начала 70-х годов было посвящено незначительное число публикаций. Было известно, что можно изменять тип проводимости и управлять в широких пределах концентрациями электронов и дырок с помощью собственных дефектов (отклонения от стехиометрии), примесей элементов I, III, V, VII групп периодической таблицы, переходных металлов. Однако в литературе встречалось очень мало сообщений о наблюдении уровней в запрещенной зоне, причем эти сообщения не подкреплялись детальными и разносторонними исследованиями и не создавали уверенности в их достоверности.

В 70-е годы проблема примесных состояний оказалась в центре внимания исследователей  $A^{IV}B^{VI}$ . Это обусловлено как потребностями практики, так и обнаружением необычного во многих отношениях поведения некоторых

примесей и дефектов, характера их влияния на свойства этих соединений. В 1971—1973 гг. ленинградскими физиками были опубликованы работы, в которых особенности свойств  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{SnTe}$ , легированных примесью индия, были истолкованы на основе концепции локализованных состояний на фоне разрешенного спектра (квазилокальных, резонансных состояний). Результаты этих работ изложены в гл. 3 обзора.

Вслед за первыми публикациями были проведены обширные исследования электрофизических, оптических, фотоэлектрических, магнитных и др. свойств  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , легированных примесями III группы. Большое многообразие экспериментальных данных в основном удалось объяснить с единых позиций в модели локализованных состояний, которые по их генезису следует отнести к разряду «глубоких». Энергия этих состояний изменяется в широких пределах в зависимости от сорта примеси (Al, Ga, In, Tl) и состава матрицы, а также от давления, температуры, концентрации примеси, так что примесные уровни могут располагаться как в запрещенной зоне, так и на фоне разрешенного спектра.

Последовательное развитие этой модели позволило предсказать, а затем и реализовать новые методы управления свойствами  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . В частности, при легировании индием удается получать кристаллы с исключительной пространственной однородностью концентрации носителей, обеспечить высокую стабильность свойств и слабую их чувствительность к влиянию неконтролируемых примесей и дефектов (п. 3, а)). В системах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{In})$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$  можно получать чрезвычайно низкие концентрации носителей — на несколько порядков ниже тех, которые удавалось достигать ранее (п. 3, б)). В узкощелевых полупроводниках  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$  путем вариаций состава матрицы, давления, температуры получены уникальные возможности наблюдения, исследования и использования перехода металл-диэлектрик (п. 3, б)). Несомненный научный и практический интерес представляют эффекты долговременной релаксации неравновесных носителей в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$  (п. 3, д)), сверхпроводимости в  $\text{PbTe}(\text{Tl})$  с необычно высокими для полупроводников критическими температурами (п. 4, г)), резонансного рассеяния дырок в  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbS}$  с примесью таллия (п. 4, б)).

По интенсивности исследований и количеству публикаций другие примеси и дефекты уступают примесям III группы. Тем не менее в последнее десятилетие получены экспериментальные свидетельства существования глубоких и квазилокальных уровней в  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , связанных с вакансиями (п. 5, б)) или возникающих при легировании кадмием, переходными металлами и даже изовалентными примесями, например, оловом в  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  (п. 5, а)). Обнаружены глубокие уровни в запрещенной зоне халькогенидов свинца при самокомпенсации донорных и акцепторных примесей, приписываемые комплексам собственных дефектов (п. 5, в)).

Экспериментальные работы стимулировали теоретические исследования. В частности, использование приближения сильной связи при определении электронного спектра вакансий позволило объяснить зарядовые состояния и легирующее действие вакансий, а также провести симметричную классификацию термов вакансий (п. 5, б)). Была высказана гипотеза об отрицательной энергии взаимодействия электронов, находящихся на одном центре, и сделаны попытки теоретического обоснования этой гипотезы (п. 3, г)). Для объяснения долговременной релаксации неравновесных носителей были привлечены представления о ян-теллеровской неустойчивости кристаллического окружения дефекта при изменении его зарядового состояния (п. 3, д)).

В настоящем обзоре представлены результаты выполненных начиная с 1971 г. исследований глубоких и резонансных состояний в  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , связанных с различными примесями, в основном III группы. Помимо изложения и систематизации фактов и выводов, авторы стремятся раскрыть логику иссле-

дований, методы эксперимента и схемы рассуждений, на основе которых делались заключения о существовании этих состояний, их характеристиках и генезисе, отметить противоречия и неясные вопросы, выделить и, по возможности, обсудить актуальные проблемы.

## 2. ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$ . СПЕЦИФИКА ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

Рассматриваемые в обзоре соединения ( $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $PbS$ ,  $SnTe$ ,  $GeTe$  и их взаимные твердые растворы) имеют сходные физические свойства \*).

1. Халькогениды свинца кристаллизуются в кубической решетке типа  $NaCl$ . Такую же структуру имеют высокотемпературные фазы  $GeTe$  и  $SnTe$ ; при понижении температуры происходит структурный фазовый переход в ромбоэдрическую или ромбическую модификации, мало отличающиеся от кубической (например, в  $GeTe$  угол ромбоэдрического искажения  $\sim 2^\circ$ ). По типу химической связи все эти материалы относятся к полярным полупроводникам, связь смешанная, ионно-ковалентно-металлическая.

Существенной и общей особенностью свойств рассматриваемых соединений является высокая решеточная поляризуемость ( $\epsilon_0 \sim 10^2 - 10^3$  и выше) и существенное (на порядок и более) различие между статической  $\epsilon_0$  и высокочастотной  $\epsilon_\infty$  диэлектрическими проницаемостями. Согласно соотношению Лиддана — Сакса — Теллера это свойство связано с различием между частотами продольных  $\omega_{LO}$  и поперечных  $\omega_{TO}$  длинноволновых оптических фононов и существованием мягкой поперечной моды.

Частота мягкой моды уменьшается (и  $\epsilon_0$  повышается) при понижении температуры, причем в  $GeTe$ ,  $SnTe$  и твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  и  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  это приводит к переходу в сегнетоэлектрическую фазу. Температура фазового перехода чувствительна к концентрации носителей тока, в наиболее чистых образцах  $SnTe$  она порядка 100 К, в  $GeTe$   $\sim 670$  К.

2. Соединения  $A^{IV}B^{VI}$  кристаллизуются со значительными отклонениями от стехиометрии. Собственные дефекты (преимущественно вакансии, хотя не исключаются дефекты по Френкелю и антиструктурные) электрически активны. Равновесные концентрации вакансий в подрешетке свинца (акцепторов) и подрешетке халькогена (доноров) обычно  $\sim 10^{18} - 10^{19}$  см $^{-3}$ . Лишь специальными технологическими приемами удается снизить концентрации носителей до уровня  $10^{16} - 10^{17}$  см $^{-3}$ . Теллуриды германия и олова всегда имеют проводимость р-типа из-за присутствия большого числа вакансий элемента IV группы ( $\sim 10^{20}$  см $^{-3}$ ). Уровень Ферми при этом находится глубоко в валентной зоне, поверхность Ферми велика, что затрудняет исследование зонных спектров  $SnTe$  и  $GeTe$  вблизи максимумов.

3. Зонные спектры рассматриваемых полупроводников в кубической фазе весьма схожи. В частности, близкие значения имеет ширина запрещенной зоны  $E_g$  ( $\sim 0,2 - 0,3$  эВ).

Абсолютные экстремумы электронной и дырочной зон в халькогенидах свинца расположены в одной и той же точке зоны Бриллюэна — на ее краю в направлении  $\langle 111 \rangle$  (L-точка). Прямые оптические переходы вблизи края собственного поглощения разрешены.

Волновые функции электронов в экстремумах зоны проводимости преобразуются по нечетному представлению  $L_6^-$ , в экстремумах валентной зоны — по четному  $L_6^+$ , если за центр симметрии принять узел свинца. Изоэнергетические поверхности вблизи экстремумов представляют семейства 4-х эллипсоидов, вытянутых в направлениях осей вращения  $\langle 111 \rangle$  (как в n-Ge).

Эффективные массы  $m^*$  малы у краев зон и возрастают по мере удаления от них, что связано с существованием малой «прямой» запрещенной зоны.

\*) Наиболее подробное описание свойств халькогенидов свинца можно найти в монографии <sup>1</sup>, на которую мы будем ссылаться, приводя данные из работ, опубликованных до 1968 г.

Непараболичность приближенно описывается моделью кейновского типа. С ростом температуры увеличиваются ширина запрещенной зоны и эффективные массы, степень непараболичности уменьшается; при изотропном сжатии эти изменения носят обратный характер.

В таблице представлены значения зонных и некоторых других параметров халькогенидов свинца из обзорной монографии<sup>1</sup>.

Т а б л и ц а

Основные параметры халькогенидов свинца<sup>1</sup>

Параметры	PbTe	PbSe	PbS	Метод определения
$\epsilon_0$ (300 K)	400	250	175	Соотношение Лиддана — Сакса — Теллера
$\epsilon_\infty$	33	24	17	Инфракрасное отражение
$\hbar\omega_{LO}$ , эВ	0,0136	0,0165	0,0263	Туннельный эффект в р — n-переходе
$\hbar\omega_{TO}$ , эВ (300 K)	0,0039	0,0054	0,0082	Инфракрасное отражение
$E_g$ , эВ ( $T=0$ K)	0,19	0,165	0,286	Магнитооптическое поглощение
$\partial E_g / \partial T$ , эВ/K (77—300 K)	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	Оптическое поглощение
$m^*$ , ед. $m_0$ ( $T=0$ K):				
$m_{\parallel p}^*$	0,31	0,068	0,105	Эффект Шубникова — де Гааза
$m_{\parallel n}^*$	0,24	0,070	0,105	
$m_{\perp p}^*$	0,022	0,034	0,075	
$m_{\perp n}^*$	0,024	0,040	0,080	
$u$ , см <sup>2</sup> /В·с (4,2 K):				
$u_n$	$8 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^4$	Холловские подвижности
$u_p$	$2,5 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^4$	
$u$ , см <sup>2</sup> /В·с (300 K):				
$u_n$	1730	1000	610	
$u_p$	840	1000	620	

4. В целом ряде исследований как халькогенидов свинца, так и теллуридов германия и олова привлекается представление о зоне тяжелых дырок, край которой при низких температурах находится ниже L-экстремумов на расстоянии  $\sim 0,2$  эВ и более. Теоретические расчеты указывают на существование максимума валентной зоны или седловой точки в  $\Sigma$ -точке зоны Бриллюэна (направление  $\langle 110 \rangle$ ). Изоэнергетические поверхности вблизи  $\Sigma$ -точки вытянуты вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ , число эквивалентных экстремумов равно 12. Следует отметить, что сведения о характеристиках второй валентной зоны, приводимые разными авторами, довольно противоречивы.

5. В SnTe, в отличие от халькогенидов свинца,  $L_6^+$ -состояния расположены выше  $L_6^-$ , т. е. имеет место инверсия главных экстремумов электронной и дырочной зон. Оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g \approx 0,2$  эВ. Точки экстремумов находятся на той же грани зоны Бриллюэна, что и в халькогенидах свинца, но несколько смещены из L-точки<sup>2</sup>. При относительно большой величине энергии Ферми, обусловленной высокими концентрациями дырок, поверхность Ферми состоит из вытянутых вдоль  $\langle 111 \rangle$  эллипсоидов вращения, искаженных отростками, вытянутыми вдоль  $\langle 100 \rangle$  (от концов эллипсоидов к точкам  $\Sigma$ )<sup>3</sup>.

Зонная структура GeTe усложнена ромбоэдрическим искажением, существующим вплоть до относительно высоких температур и приводящим, как в Bi, к расщеплению L-экстремумов на L- и T-экстремумы. Отщепленные

экстремумы могут играть роль наблюдаемой в эксперименте второй валентной зоны<sup>4</sup>. В кубической фазе изоэнергетические поверхности имеют отростки и перемычки между концами эллипсоидов<sup>4</sup>. В SnTe и GeTe наблюдается сверхпроводимость II рода<sup>5</sup>. Критическая температура  $T_c$  сильно зависит от концентрации дырок, наибольшая достигнутая величина  $T_c \sim 0,3$  К.

6. Халькогениды свинца образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов, причем  $E_g$ ,  $m^*$  и многие другие параметры плавно изменяются с составом.

В твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  (также непрерывный ряд) реализуется инверсная зонная схема:  $E_g$  сначала уменьшается с ростом  $x$ , затем термы  $L_6^+$  и  $L_6^-$  меняются местами и  $E_g$  растет с увеличением  $x$ <sup>1</sup>. При низких температурах точка инверсии соответствует  $x = 0,35$ , при 300 К  $x \approx 0,65$ . Значения  $m^*$  вблизи краев зон следуют за  $E_g$ . Аналогичными свойствами обладают твердые растворы  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ .

В системе  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  область твердых растворов со стороны PbTe ограничена составами с  $x \lesssim 0,3$ . При добавлении GeTe в PbTe величина  $E_g$  довольно быстро возрастает,  $\partial E_g / \partial x \approx 1,4$  эВ<sup>6</sup>.

7. Основными механизмами рассеяния в халькогенидах свинца при не слишком низких температурах являются рассеяние на акустических фононах и полярное рассеяние на оптических фононах. Кулоновское рассеяние на примесях ослаблено высокой диэлектрической проницаемостью, поэтому даже ионизованные примеси рассеивают носители главным образом своей сердцевинной частью, размеры которой имеют порядок атомных. Это обуславливает высокие подвижности при низких температурах (см. таблицу) даже в образцах с концентрациями дефектов или примесей  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

8. Атомы галогена, имеющего семь электронов во внешней оболочке, замещают халькогены, обладающие шестью электронами. Галогены (I, Br, Cl) обладают глубоким донорным действием, и легирование ими халькогенидов свинца дает возможность получить образцы с концентрациями электронов порядка  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Примеси щелочных металлов (Na, Li), замещая элементы A<sup>IV</sup> (катионы), являются акцепторами, способными создавать концентрации дырок более  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Примеси элементов V группы (Bi, Sb) также замещают катионы, но, имея во внешней оболочке на один электрон больше, чем замещаемые атомы, обладают донорным действием. Подобные простые соображения приводят к выводам, что примеси III группы (In, Tl, Ga), также замещая атомы IV группы, должны быть акцепторами. Однако в действительности их легирующее действие оказывается сложнее: таллий в халькогенидах свинца действительно акцептор, галлий — донор, а индий оказывает ограниченное донорное действие на халькогениды свинца и акцепторное — на теллурид олова. Исследование локальных и квазилокальных уровней, составляющее тему обзора, в значительной степени позволяет понять природу промежуточной валентности индия и других примесей.

Рассмотрим теперь описанные выше свойства A<sup>IV</sup>B<sup>IV</sup> с точки зрения проблемы примесных уровней и, в частности, обсудим трудности обнаружения и исследования локализованных состояний.

1. Благодаря высокой диэлектрической проницаемости и малой эффективной массе носителей волновые функции мелких кулоновских центров должны перекрываться и сливаться с разрешенной зоной уже при относительно малых концентрациях примесей (в PbTe, например, при  $10^{13}$ — $10^{14}$  см<sup>-3</sup>). Вследствие большой концентрации примесей и собственных дефектов наблюдать водородоподобные уровни в A<sup>IV</sup>B<sup>IV</sup> оказывается невозможным. Чтобы уменьшить перекрытие волновых функций, использовались сильные магнитные поля (до 15 Тл), однако и в этом случае в наиболее чистых образцах (с концентрацией носителей меньше  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>) даже при очень низких температурах ( $\sim 1$  К) не было обнаружено вымораживания носителей (см. обзор Хейнриха<sup>7</sup>).

2. Высокие концентрации невымораживаемых носителей создают значительные трудности в исследовании глубоких уровней. Сообщения об их

наблюдении, как правило, относились к компенсированным образцам, в которых концентрации носителей и плотности найденных уровней были гораздо ниже содержания примеси. Свойства таких образцов плохо воспроизводимы, и с уверенностью приписать уровни конкретной примеси практически невозможно.

3. Из-за неэффективности кулоновского рассеяния носителей тока на основании данных по подвижности невозможно оценить заряд примесного центра.

4. Высокая поляризуемость может ослабить отталкивание электронов на одном центре и настолько сблизить уровни, соответствующие разным зарядовым состояниям центра, что разрешить их трудно.

5. Наличие стокового сдвига (из-за разницы в значениях  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$ ) должно усложнить идентификацию и классификацию уровней по данным о температурной зависимости концентрации носителей, оптическим и фотоэлектрическим спектрам.

6. Наличие мягкой фононной моды и связанная с ней неустойчивость решетки может приводить к деформации кристаллического окружения примеси и различным положениям примеси в решетке, усложняя и увеличивая многообразие проявлений свойств примесей.

### 3. ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ИНДИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$

#### а) Примесь индия в PbTe

Примесь индия в теллуриде свинца имеет определенно донорный характер, однако, несмотря на высокую растворимость InTe в PbTe (более 20 мол. % с сохранением структуры NaCl<sup>8</sup>), холловская концентрация электронов не превышает нескольких единиц на  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ <sup>8, 9</sup>. Исследования явлений переноса, выполненные авторами работ<sup>10, 11</sup>, подтвердили данные<sup>8, 9</sup> и существенно их детализировали.

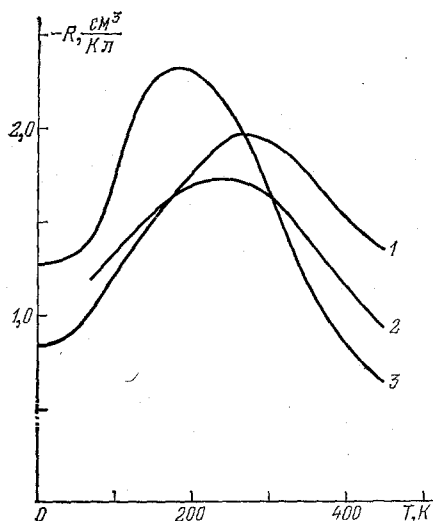


Рис. 1. Постоянная Холла в PbTe — InTe<sup>10, 11</sup>.

Содержание InTe (мол. %): 1 — 1,0; 2 — 3,0; 3 — 6,0

В работе<sup>10</sup> была обнаружена необычная для n-PbTe сильная и немонотонная температурная зависимость коэффициента Холла (рис. 1). На основе исследований коэффициентов электропроводности, Холла, термо-э.д.с., поперечного эффекта Нернста — Эттингсгаузена, а также магнетотермо-э.д.с. была определена эффективная масса плотности состояний, которая оказалась такой же, как в чистом PbTe. Отсюда был сделан вывод, что в явлениях переноса участвуют носители одного типа и что введение индия в значительных количествах (до 6%) не изменяет закон дисперсии электронов в зоне проводимости.

Уровень химического потенциала, рассчитанный в этих предположениях из холловской концентрации, находится при  $T \lesssim 77 \text{ К}$  на 0,06—0,08 эВ выше дна зоны проводимости. С увеличением температуры он быстро понижается, пересекая дно зоны в районе  $T = 250\text{—}400 \text{ К}$ .

В отличие от PbTe, легированного галогенами или сверхстехиометрическим свинцом, PbTe(In) характеризуется сильной барической зависимостью

коэффициента Холла<sup>10</sup>. Изотропное сжатие до 14 кбар при  $T = 300$  К приводит к увеличению холловской концентрации в 3—5 раз (в зависимости от содержания индия и отклонения от стехиометрии). Уровень химпотенциала повышается при этом на несколько сотых электрон-вольта.

Зависимость коэффициента Холла от концентрации индия, температуры и давления была объяснена существованием уровня, который возникает при

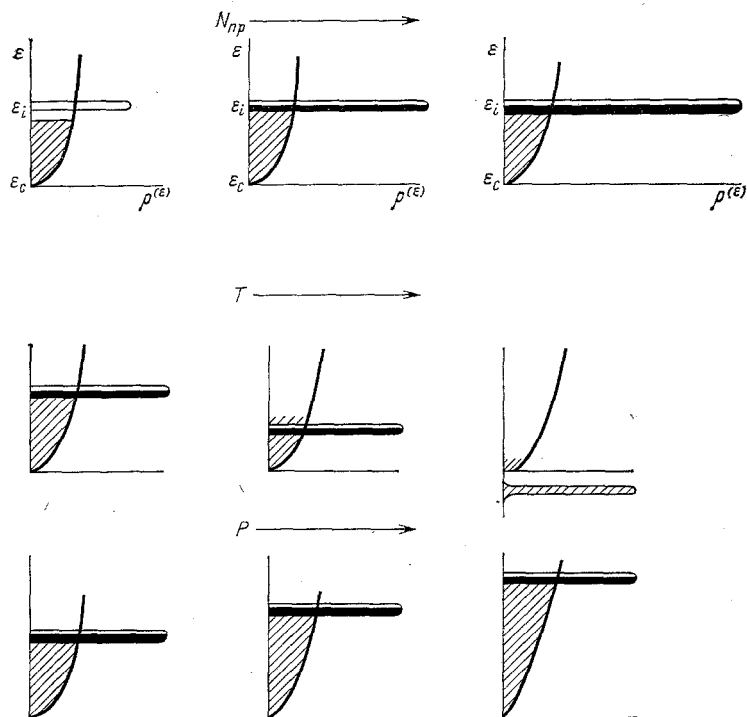


Рис. 2. Влияние квазилокальных состояний на концентрацию свободных электронов

введении индия в  $\text{PbTe}$  \*), расположен при низких температурах выше дна зоны проводимости, с повышением температуры опускается в запрещенную зону, а при изотропном сжатии смещается вверх по шкале энергий (рис. 2). При низких температурах по мере роста содержания индия энергия Ферми увеличивается, достигая квазилокального уровня, после чего дальнейший рост концентрации свободных электронов прекращается, и энергия Ферми стабилизируется вблизи примесного уровня. Смещаясь вверх (с давлением) или вниз (с температурой), уровень увлекает за собой и энергию Ферми, что приводит к соответствующим изменениям холловской концентрации. Рост температуры наряду с опусканием примесного уровня увеличивает степень его термической ионизации. Количественные расчеты показывают, что, начиная с некоторой температуры, зависящей от  $N_{\text{In}}$ , второй фактор становится преобладающим, обуславливая смену знака  $dR/dT$ .

Анализ экспериментальных данных по эффекту Холла дал положение уровня  $\varepsilon_1 = 0,07 \pm 0,01$  эВ при  $T = 0$  К, изменение его с температурой  $\partial \varepsilon_1 / \partial T = -(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  эВ/К и с давлением  $\partial \varepsilon_1 / \partial P \approx 5 \cdot 10^{-6}$  эВ/бар.

С целью оценки числа состояний в примесной полосе были предприняты<sup>10,11</sup> опыты по дополнительному легированию  $\text{PbTe}(\text{In})$  обычными донор-

\*) Для краткости мы будем называть его уровнем индия независимо от того, создаются ли уровни непосредственно атомами индия или дефектами, появляющимися (или проявляющимися) при легировании индием (см. п. 5, 6).

ными и акцепторными примесями (I, Na, избытки Te, Pb). Влияние добавки I и Na оказалось очень малым, пока концентрация легирующей примеси меньше концентрации In. При  $N_I, N_{Na} \gg N_{In}$  происходят заметные изменения холловской концентрации. Для примеси I зависимость  $n(N_I)$  при  $N_{In} = 0,9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  изображена на рис. 3. Для той же концентрации индия при введении  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  примеси Na осуществляется переход к дырочной проводимости. Избытки Pb и Te относительно стехиометрии также не вызывают заметных изменений холловской концентрации.

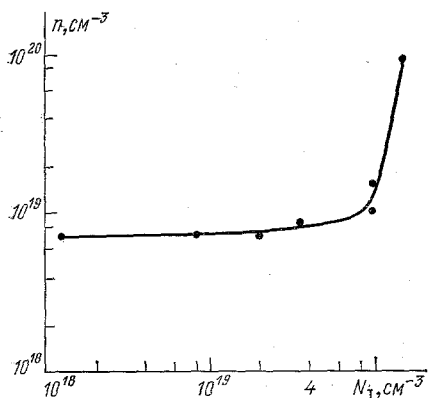


Рис. 3. Влияние дополнительного легирования йодом на концентрацию свободных электронов в PbTe (In)<sup>11</sup>.  
 $T = 77 \text{ К}$ ,  $N_{In} = 0,6 \text{ ат.}\%$

Приведенные результаты дают основания для двух выводов. Во-первых, все или почти все атомы In дают примесные состояния в узком интервале энергий, занимая одинаковые позиции в решетке PbTe. Во-вторых, примесная полоса обладает амфотерными донорно-акцепторными свойствами, причем емкость примесной полосы составляет два электрона на каждый атом индия, а в отсутствие других доноров и акцепторов на примесях находятся электроны в количестве один электрон на атом (или немного меньше, если учесть, что относительно небольшая часть электронов переходит в зону проводимости).

Простейшее объяснение этих свойств основывается на предположении, что энергия взаимодействия двух электронов

на одном примесном центре мала по сравнению с другими характерными величинами, существенными в рассматриваемом эксперименте.

В самом деле, при положительной энергии взаимодействия электронов на одном примесном центре ( $U > 0$ ) должны наблюдаться два уровня стабилизации энергии Ферми:

$$\mu_1 = \varepsilon_1, \quad \mu_2 = \frac{\varepsilon_2}{2} = \frac{2\varepsilon_1 + U}{2} = \varepsilon_1 + \frac{U}{2},$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — энергии одно- и двухэлектронных состояний соответственно. В пределах погрешности измерений постоянной Холла ( $\sim 5\%$ ) не наблюдалось изменения концентрации носителей заряда, пока содержание дополнительного акцептора (Na) или дополнительного донора (I) не достигало содержания In, т. е.  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , что на порядок выше числа состояний под примесным уровнем ( $\sim 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). С учетом погрешностей измерений и расчетов два возможных уровня стабилизации  $\mu$  различаются не более чем на 0,005 эВ, т. е.  $U \ll \mu$  и  $U < k_0 T$  при  $T \geq 77 \text{ К}$ . Статистика электронов в примесных состояниях для этой модели совпадает со статистикой электронов в узкой примесной зоне, хотя состояния не делокализованы. Среднее количество электронов на атом примеси равно

$$f_1 = 2(1 + e^{(\varepsilon_1 - \mu)/kT})^{-1}. \quad (1)$$

Другое предположение — об отрицательной энергии взаимодействия двух электронов, находящихся на одном примесном центре, — мы рассмотрим ниже, при обсуждении магнитных свойств (п. 3, г)).

Относительные изменения холловской концентрации и химпотенциала при дополнительном легировании малы, если температура низка и  $N_I, N_{Na} < N_{In}$ , однако они растут с повышением температуры. Это видно из формулы, вытекающей из (1):

$$\mu - \varepsilon_1 = kT \ln \frac{f_1}{2 - f_1}. \quad (2)$$



С понижением температуры  $\varepsilon_1$  и  $\mu$  сближаются и погрешность определения  $\varepsilon_1$  уменьшается. При температуре жидкого гелия  $|\mu - \varepsilon_1| < 0,002$  эВ для заполнения примесных состояний  $f_1$  от 0,01 до 1,99. Поэтому для уточнения энергии примесных состояний, а также занимаемого ими энергетического интервала  $\Gamma$  (ширины примесной полосы) были проведены исследования при 4,2 К.

Многочисленные измерения в образцах, полученных разными методами (зонной плавкой, Бриджмена, металлокерамическим) с содержанием In от 0,3 до 2,5 ат. %, дали значение холловской концентрации  $(7,0 \pm 0,1) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , т. е. с разбросом, не превышающим экспериментальных погрешностей. Этим значениям концентрации при 4,2 К соответствует величина  $\varepsilon_1 \approx \mu = 0,073 \pm 0,001$  эВ. Таким образом, вплоть до 2,5 ат. % In невозможно заметить зависимости  $\varepsilon_1$  ( $N_{\text{In}}$ ).

Отсутствие заметного влияния концентрации примеси на положение уровня означает, что даже при содержании индия порядка 2 ат. % волновые функции примесных состояний слабо перекрываются, и радиус локализации не может заметно превышать величину порядка 10–15 Å, т. е. примесное состояние локализовано в области порядка одной-двух элементарных ячеек.

При дополнительном легировании йодом (в пределах  $N_{\text{I}} < N_{\text{In}} = 1$  ат. %), избытками теллура или свинца холловская концентрация и энергия Ферми изменяются не более чем на 3%. Отсюда можно заключить, что ширина полосы  $\Gamma \lesssim 0,005$  эВ при  $N_{\text{In}} = 1$  ат. %.

Наличие очень узкого пика плотности состояний на фоне разрешенного спектра, с энергией, не зависящей от концентрации индия, стабилизируя уровень Ферми относительно края зоны проводимости, должно приводить к высокой пространственной однородности концентрации свободных носителей.

Обычно в PbTe, легированном йодом или содержащем вакансии, как и в других полупроводниках, магнитосопротивление в области классически сильных магнитных полей растет линейно с магнитным полем, что объясняется микронеоднородностями в распределении примесей. В образцах же PbTe, легированных индием, при достижении условия сильного магнитного поля сопротивление стремится к насыщению<sup>11</sup>, в соответствии с теорией для однородных полупроводников.

Еще более яркое свидетельство уникальной концентрационной однородности образцов PbTe с индием было получено при исследовании Лыковым и Черником<sup>12</sup> эффекта Шубникова — де Гааза. На образце, содержащем 1 ат. % In, регистрировались при 2 К осцилляции, связанные с 7–28 уровнями Ландау (рис. 4).

Анализ температуры Дингла показал, что размытие уровней Ландау, связанное с флуктуациями  $\mu - \varepsilon_c$ , не превышает  $2 \cdot 10^{-4}$  эВ.

Отметим попутно, что концентрация носителей, определенная из эффекта Шубникова — де Гааза, совпадает с холловской и что вплоть до 2 ат. % In форма и ориентация поверхностей Ферми и величина эффективной массы те же, что и в чистом PbTe.

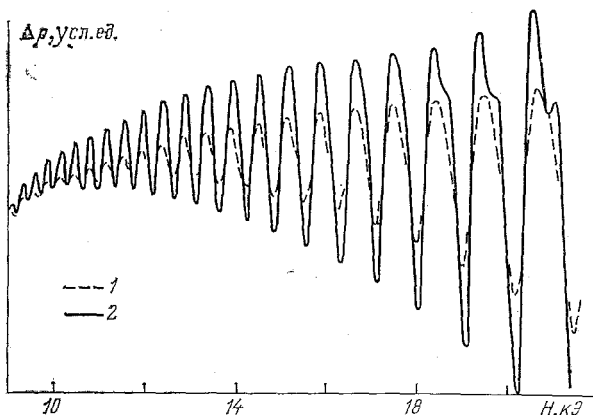


Рис. 4. Осцилляции поперечного магнитосопротивления в  $\text{PbTe}(\text{In})^{12}$ .  
 $N_{\text{In}} = 1,1$  ат. %,  $T(\text{К})$ : 4,2 (1) и 2,1 (2)

Из других исследований  $\text{PbTe}(\text{In})$  <sup>13-20</sup> кратко обсудим результаты изучения рассеяния электронов в этом материале. Наличие квазилокальных состояний в зоне проводимости дает основания ожидать сильного резонансного рассеяния на атомах In. Измерения, выполненные при низких (гелиевых) температурах, где подвижность в основном определяется рассеянием на примесях, показали <sup>11,15,19</sup>, что сечения рассеяния носителей на атомах In оказываются обычными ( $\sim 10^{-16}$  см<sup>2</sup>), характерными для рассеяния на сердцевине потенциала примеси. При высоких температурах сечение рассеяния возрастает (более чем на порядок при 300 К). Обсуждение рассеяния примесью In мы продолжим далее, в п. 4, б), вместе с рассмотрением резонансного рассеяния примесью Tl.

Остановимся теперь на результатах выполненного Черником и др. <sup>19,20</sup> изучения примесных состояний в  $\text{PbTe}$  при больших концентрациях индия.

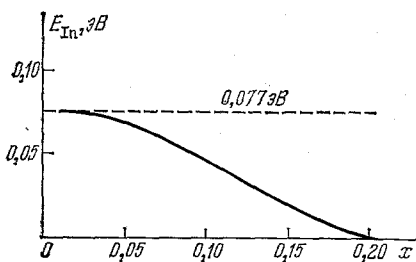


Рис. 5. Зависимость положения примесного уровня в  $\text{PbTe}(\text{In})$  от концентрации индия при низких температурах <sup>19</sup>

В этих работах исследовались электрические свойства твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  в широком интервале изменения  $x$  от 0,01 до  $\sim 0,2$ . Интересно и удивительно, что представления о примесном уровне удалось использовать для качественного описания свойств столь концентрированных твердых растворов.

Постоянная Холла при 4,2 К, исключительно стабильная для  $x \leq 0,025$ , за этим пределом монотонно возрастает, причем рост достигает почти двух порядков для  $x \sim 0,2$ . Эта закономерность была объяснена смещением примесного уровня и связанного с ним химпотенциала в сторону края зоны проводимости.

Расчеты химпотенциала из холловской концентрации дали низкотемпературное положение примесного уровня как функцию  $x$ , изображенное на рис. 5.

Падение электропроводности  $\sigma_{4,2}$  с ростом  $x$  обусловлено как понижением концентрации электронов из-за смещения уровня, так и увеличением их рассеяния на примеси. Это плавное уменьшение  $\sigma$  сменяется при  $x \approx 0,12$  быстрым падением, достигающим нескольких порядков при  $x \approx 0,2$ , которое авторы <sup>19</sup> объясняют существованием потенциального рельефа края зоны проводимости.

Резкого падения  $\sigma$  следует ожидать, когда понижающийся с ростом  $x$  химпотенциал входит в область рельефа, откуда следует оценка его величины:  $V_p \sim 0,02-0,03$  эВ.

Возникновение рельефа естественно связать с пространственными флуктуациями концентрации примеси, поскольку в этой области состав  $\mu \approx \epsilon_1$  зависит от  $x$  и флуктуирует вместе с ним. Эти представления подкрепляются экспериментами: необычно отчетливая картина квантовых осцилляций и насыщение классического фона магнитосопротивления в больших полях наблюдаются лишь в образцах с  $x \leq 0,02$  и быстро исчезают с ростом  $x$  <sup>19</sup>, хотя подвижность вплоть до  $x = 0,12$  изменяется плавно:  $\mu \sim x^{-1}$ .

Источником потенциального рельефа может служить также распад твердого раствора на фазы с различными величинами  $x$ . На возможность такого распада, обусловленного зависимостью  $\epsilon_1(x)$ , указывается в <sup>21</sup>.

В работе <sup>20</sup> исследована температурная зависимость кинетических коэффициентов в образцах с высоким содержанием In. Быстрый рост  $\sigma$ , падение термо-э.д.с. и коэффициента Холла и малую положительную величину коэффициента Нернста — Эттингсгаузена при  $T = 100-300$  К и  $x \sim 0,2$  авторы трактуют как проявление прыжковой проводимости по примесям, делают оценку энергии ее активации ( $\epsilon_3 \approx 0,03$  эВ), а отсюда вывод о большом энергетическом разбросе положения уровня при высоких значениях  $x$ .

б) Примесь индия в других материалах типа  $A^{IV}B^{VI}$ 

Модель примесного уровня In в PbTe и выводы о его особенностях послужили отправной точкой для исследования других материалов группы  $A^{IV}B^{VI}$ , легированных этой же примесью.

Если потенциал, формирующий примесную волновую функцию, локализован в области, не слишком превышающей размеры элементарной ячейки, то энергия и другие характеристики примесного состояния должны существенно зависеть от индивидуальных особенностей замещаемого и замещающего атомов и их ближайшего окружения. Кроме того, следует ожидать заметного влияния различий зонной структуры вещества-растворителя, в частности, изменения взаимного расположения зон. В этой связи значительный интерес

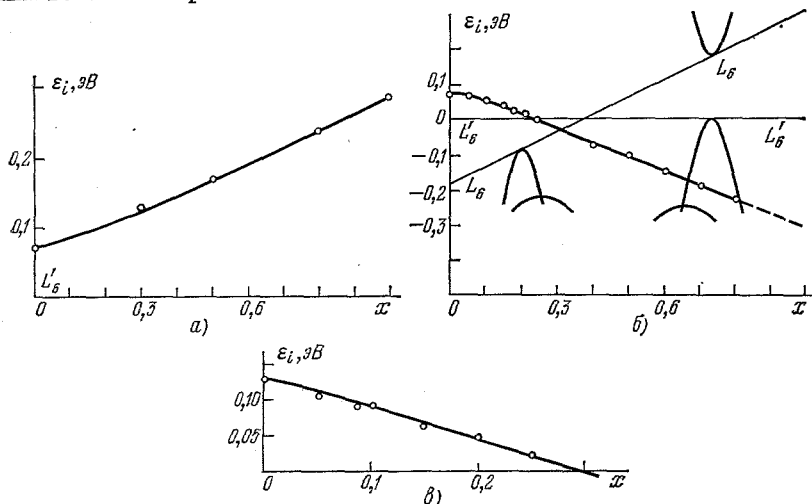


Рис. 6. Зависимость положения примесного уровня In от состава твердого раствора<sup>23</sup>. а)  $PbTe_{1-x}Se_x$ , б)  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , в)  $(PbTe)_{0.7}(PbSe)_{0.3-x}(SnTe)_x$ .  $L_\delta$  обозначено как  $L'_\delta$ ,  $L'_\delta$  — как  $L_\delta$

представляет изучение поведения примеси индия в изоструктурных, изovalентных твердых растворах, где зонная структура плавно меняется с составом.

Объектами изучения служили легированные индием PbSe, PbS, SnTe и твердые растворы PbSe — PbTe, PbTe — SnTe, PbTe — GeTe, PbTe — PbSe — SnTe.

Так же, как в PbTe (In), во всех этих материалах при больших содержаниях индия наблюдается стабилизация концентрации носителей заряда на уровне, очень слабо зависящем от  $N_{In}$ , но существенно изменяющемся в зависимости от состава матрицы. При дополнительном легировании изменение холловской концентрации значительно (при низких температурах на несколько порядков) меньше концентрации введенной примеси.

В PbSe<sup>22</sup> холловская концентрация электронов практически совпадает с содержанием In вплоть до  $N_{In} \approx 0.8$  ат.%, а затем зависимость  $n$  ( $N_{In}$ ) при 77 К насыщается на уровне  $1,2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Заметим, что предел растворимости In в PbSe составляет 3,3%<sup>8</sup>. Если принять концепцию квазилокального уровня (рис. 2), то следует считать, что ниже его в зоне проводимости при 77 К может разместиться до  $1,2 \cdot 10^{20}$  электронов. Это соответствует энергии  $\epsilon_1 \approx 0,3$  эВ, т. е. уровень In расположен заметно выше, чем в PbTe. Из температурной зависимости  $n$  была оценена скорость смещения уровня:  $\partial \epsilon_1 / \partial T \approx -2,5 \cdot 10^{-4}$  эВ/К.

В твердых растворах  $PbTe_{1-x}Se_x$  предельная концентрация электронов, соответствующая насыщению зависимости  $n$  ( $N_{In}$ ), плавно изменяется с составом. При этом в области насыщения  $\mu \simeq \epsilon_1$  оказывается почти линейной функцией  $x$  (рис. 6, а).

Из аналогичных исследований  $\text{PbS}(\text{In})$  следует, что если и в этом соединении образуется квазилокальный уровень, то он расположен выше, чем в  $\text{PbSe}$ :  $\varepsilon_1 \approx 0,32$  эВ.

Если при замене халькогена ( $\text{Te} \rightarrow \text{Se}, \text{S}$ ) уровень индия смещается вверх от края зоны проводимости, то частичная замена свинца его аналогами ( $\text{Sn}, \text{Ge}$ ) приводит к обратному эффекту. В системе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ <sup>23</sup> в области составов, примыкающей к  $\text{PbTe}$  ( $x < 0,3$ ), легирование индием обеспечивает

проводимость  $n$ -типа. Холловская концентрация в этой области уменьшается с ростом содержания олова (рис. 7). Анализ  $\mu(x, T)$  приводит к выводу о линейном уменьшении расстояния между примесным уровнем и краем зоны проводимости, т. е. экстремумом  $L_g^-$  (рис. 6, б). При  $x > 0,25$  уровень оказывается в запрещенной зоне, и если скорость его смещения сохраняется и при более высоких содержаниях  $\text{Sn}$ , то в районе 40 мол. % он должен попасть в валентную зону, потолок которой здесь образован состояниями  $L_g^-$ . Если принять предположение о том, что примесные состояния лишь наполовину заполнены электронами (п. 3, а)), то, находясь в валентной зоне, они должны создавать дырочную проводимость, что и подтверждается экспериментом. Скорость изменения  $\varepsilon_1 - \varepsilon_{L_g^-}$  с ростом  $x$ , вычисленная из  $\mu(x)$ , здесь такая же, как и в  $n$ -области (рис. 6, б). Экстраполяция этой зависимости к  $x = 1$  дает  $\varepsilon_1 - \varepsilon_{L_g^-} = -(0,3-0,4)$  эВ, что не противоречит предельной концентрации дырок в  $\text{SnTe}(\text{In})$ <sup>24</sup>.

В той области составов, где примесный уровень оказывается в запрещенной зоне, он эффективно компенсирует действие других примесей и неконтролируемых дефектов и обеспечивает концентрацию носителей, близкую к собственной. При этом в области низких температур удается получить необычно низкую для полупроводников типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  концентрацию носителей.

В твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{In})$ , исследованных до  $x = 0,3$ <sup>25</sup>, зависимость  $\varepsilon_1(x)$  еще более сильная. Примесный уровень пересекает дно зоны проводимости при  $x \approx 0,1$ , а при  $x = 0,3$   $\varepsilon_1 - \varepsilon_c = -0,1$  эВ. В последнем составе холловская концентрация электронов при 77 К порядка  $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

В многокомпонентной системе  $(\text{PbTe})_{0,7}(\text{PbSe})_{0,3-x}(\text{SnTe})_x$ , исследованной Ерасовой и др.<sup>23</sup>, энергия уровня линейно изменяется в зависимости от  $x$  между значениями, соответствующими  $\text{Pb}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{Te}$  и  $\text{PbTe}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$  (рис. 6, в).

Опыты по одноосной деформации легированных индием тонких слоев  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$ ,  $\text{Pb}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{Te}$ <sup>26</sup> и  $\text{PbSe}$  приводят к выводу о смещении уровня относительно края зоны проводимости того же знака и приблизительно с тем же барическим коэффициентом, как в  $\text{PbTe}$ .

Используя то обстоятельство, что путем вариаций состава твердого раствора, температуры, давления можно одновременно и независимо в широких пределах изменять ширину запрещенной зоны и энергию Ферми, Акимов,

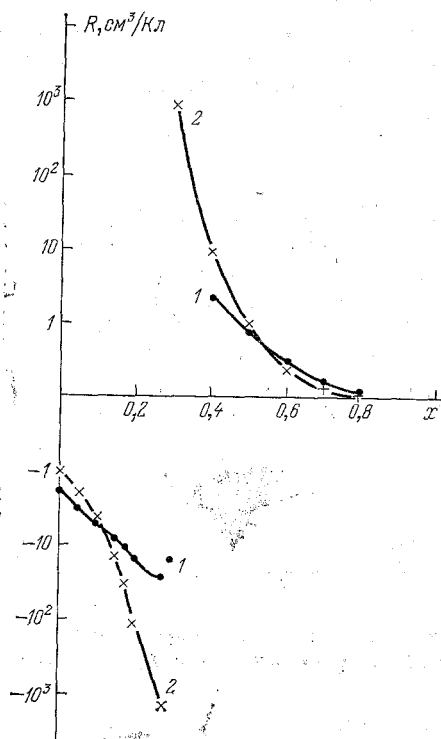


Рис. 7. Постоянная Холла в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ <sup>23</sup>.  
 $N_{\text{In}} = 0,6$  ат. %,  $T(\text{K}) = 300$  (1) и 77 (2)

Брандт и др.<sup>27-29</sup> провели исследование гальваномагнитных и осцилляционных эффектов в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  (In). В частности, ими были реализованы бесщелевое состояние и переходы типа диэлектрик — металл, с электронной и дырочной проводимостью.

В качестве примера полученного ими перехода типа диэлектрик — металл рассмотрим изменение свойств  $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$  (In) под давлением при низких (гелиевых) температурах<sup>28</sup>. На рис. 8 изображены зависимости положений примесного уровня индия и краев электронной и дырочной зон от давления (до 18 кбар). При отсутствии давления уровень расположен в запрещенной зоне ( $\epsilon_1 \approx -0,021$  эВ), проводимость носит полупроводниковый характер,

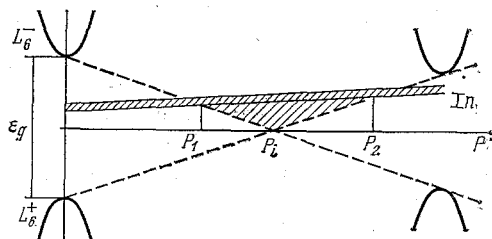


Рис. 8. Диаграмма смещения примесного уровня In в  $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$  (0,5 ат. % In) под давлением при гелиевых температурах

концентрация электронов при 4,2 К чрезвычайно низка ( $\sim 3 \cdot 10^2 \text{ см}^{-3}$ ), осцилляций Шубникова — де Гааза не наблюдается. При повышении давления уровень приближается к краю зоны проводимости и при  $P \approx 4,5$  кбар совпадает с ним. В интервале  $4,5 < P < 12,5$  кбар проводимость металлического типа, наблюдаются осцилляции Шубникова — де Гааза, зависимость экстремального сечения поверхности Ферми от давления имеет вид симметричной кривой с максимумом (параболы). При  $P > 12,5$  кбар проводимость вновь носит полупроводниковый характер, и эффект Шубникова — де Гааза исчезает. Таким образом, под давлением на одном и том же образце наблюдается переход типа диэлектрик — металл — диэлектрик, причем сопротивление меняется на 7 порядков.

Вероятно, столь же интересными объектами исследования могут стать  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  (In) и  $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$  (In). Для последней системы Дробкиным и др.<sup>30</sup> было показано, что стабилизированный примесью индия химический потенциал пересекает запрещенную зону в области  $x = 0,3-0,5$ .

Положение уровня Ферми в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  и  $\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y$ , легированных индием, при высоких температурах (до 900 К) исследовалось Грузиновым и др.<sup>31</sup>.

В работе Дробкина, Парфеньева и др.<sup>32</sup> изучались гальваномагнитные и осцилляционные эффекты в тонких монокристаллических слоях  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  (In) и было обнаружено характерное изменение уровня стабилизации энергии Ферми и подвижности в районе температуры фазового перехода.

Изложенные в настоящем разделе результаты экспериментальных исследований явлений переноса подтвердили предположение о влиянии состава матрицы на энергию примесных состояний и выявили новые возможности управления свойствами материалов типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  путем легирования их индием.

### в) Оптическое поглощение

Во всех исследованных полупроводниках типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , легированных индием, обнаружено дополнительное оптическое поглощение, интенсивность которого зависит от концентрации примесей. При выделении дополнительного поглощения  $\alpha_{\text{доп}}$  на фоне фундаментальной полосы и поглощения свободными носителями в его спектральной и концентрационной зависимостях обнаруживаются характерные особенности, позволяющие связать его с электронными переходами между примесными и зонными состояниями.

В PbTe и твердых растворах PbTe — SnTe, PbTe — GeTe, где уровень индия расположен вблизи края зоны проводимости или в запрещенной зоне, в исследованной области спектра удалось наблюдать переходы «примесный уровень — зона проводимости»<sup>16,17,25,33</sup>. Переходы электронов из нижних состояний зоны проводимости в высоколежащие незаполненные примесные состояния наблюдались в PbSe (In)<sup>34</sup>. В то же время полученные из оптических измерений параметры зонной структуры, в частности ширина запрещенной зоны, не претерпевают заметных изменений вплоть до относительно высоких концентраций примесей (порядка нескольких атомных процентов).

Большое дополнительное поглощение, достигающее величин  $10^4$  см<sup>-1</sup>, обнаружено Дробкиным и др.<sup>16,33</sup> в PbTe (In). Интенсивность дополнительного поглощения возрастает с содержанием индия. Как следовало из холловских данных (п. 3, а)), при комнатной температуре и ниже уровень индия расположен в зоне проводимости. Поэтому красная граница спектра при 300 К не обнаруживается, и оценки положения уровня из оптических данных были сделаны по зависимости коэффициента поглощения от концентрации примесных электронов при фиксированной частоте  $\omega$ . Концентрация примесных электронов определяется числом примесных центров  $N_{\text{In}}$  и степенью их заполнения  $f_1$ . Располагая набором образцов с различными значениями химпотенциала (наряду с In в них вводились избыточный теллур или примесь йода), авторы<sup>16</sup> подбирали такую величину  $\epsilon_1$ , чтобы для всех образцов выполнялось соотношение

$$\frac{\alpha_{\text{доп}}}{N_{\text{In}} f_1 (\epsilon_1 - \mu)} = \text{const}, \quad (3)$$

где функция  $f_1 (\epsilon_1 - \mu)$  задается уравнением (2). При 300 К это удалось при  $\epsilon_1 \approx 0,02$  эВ.

При высоких температурах примесный уровень смещается в запрещенную зону, и высокотемпературные (575—725 К) спектры  $\alpha_{\text{доп}} (\hbar\omega)$ , согласно результатам Вейса и др.<sup>17</sup>, имеют четкую красную границу (рис. 9). Определенная из граничной частоты «оптическая» энергия уровня составляет —0,08 эВ при 600 К и изменяется с температурой с коэффициентом  $\partial \epsilon_i / \partial T \approx -2 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Экстраполяция к  $T = 300$  К дает  $\epsilon_i = -0,02$  эВ, что на 0,04 эВ отличается от «термической» энергии, определенной из эффекта Холла и по зависимости оптического поглощения от концентрации электронов. Форма спектра  $\alpha_{\text{доп}} (\hbar\omega)$  согласуется с предположением об узкой ( $\Gamma < kT$ ) примесной полосе.

То обстоятельство, что термическая и оптическая энергии ионизации уровней близки друг к другу, означает малую величину стоковского сдвига (не более 0,04 эВ). Отсюда, зная диэлектрическую проницаемость, можно по формуле

$$\Delta \epsilon_1 = \frac{e^2}{2R} \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (4)$$

сделать нижнюю оценку радиуса локализации примесных состояний:  $R \gtrsim 10 \text{ \AA}$ . Из слабости зависимости положения уровня от концентрации индия выше (п. 3, а)) была сделана верхняя оценка  $R$ , близкая к нижней. Таким образом, можно считать  $R \sim 10\text{--}15 \text{ \AA}$ , т. е. порядка двух постоянных решетки.

Исследования оптического поглощения в других соединениях типа  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{BV}^{\text{VI}}$ , легированных индием, также подтверждают наличие локализованных состояний. На рис. 10 представлены зависимости  $\alpha (\hbar\omega)$  и выделенные полосы дополнительного поглощения для  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te (In)}$ <sup>17</sup> и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te (In)}$ <sup>25</sup>. Составы твердых растворов и температуры эксперимента выбраны так, чтобы примесный уровень находился достаточно глубоко в запрещенной зоне и наблюдалась красная граница спектра дополнительного поглощения. Форма полос свидетельствует о том, что они обусловлены переходами с уровня в зону, а положение в спектре хорошо согласуется

с энергией примесного состояния, оцененного из данных по явлениям переноса.

В спектре поглощения  $\text{PbSe}(\text{In})$  Глобус и др.<sup>34</sup> также обнаружили дополнительные полосы с четкой красной границей. В образце с 0,6 ат. % In и концентрацией электронов  $1,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует  $\mu \approx 0,1 \text{ эВ}$ , красная граница  $\hbar\omega_{\text{гр}} = 0,15 \text{ эВ}$ . Сумма  $\hbar\omega_{\text{гр}} + \mu \approx 0,25 \text{ эВ}$  близка к положению примесного уровня при 300 К, определенному в<sup>22</sup> из эффектов переноса. Поэтому можно предположить, что дополнительное поглощение связа-

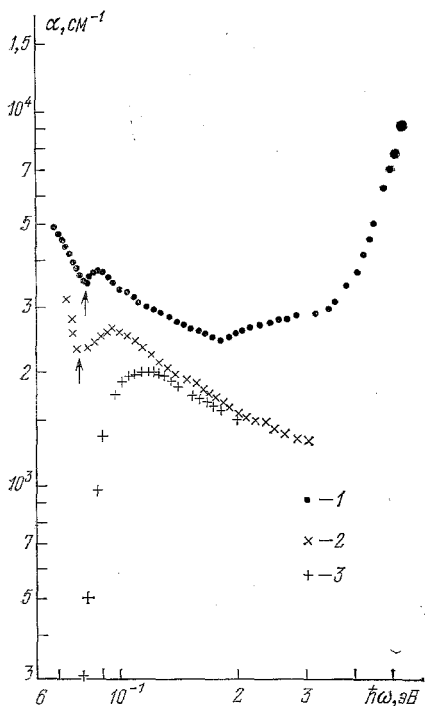


Рис. 9. Оптическое поглощение в  $\text{PbTe}(\text{In})$ <sup>17</sup>.

$T = 625 \text{ К}$ ;  $N_{\text{In}}(\text{ат.}\%) = 2$  (1) и 1 (2); 3 —  $\alpha_{\text{доп}}$  для  $\text{PbTe} < 1 \text{ ат.}\% \text{ In}$

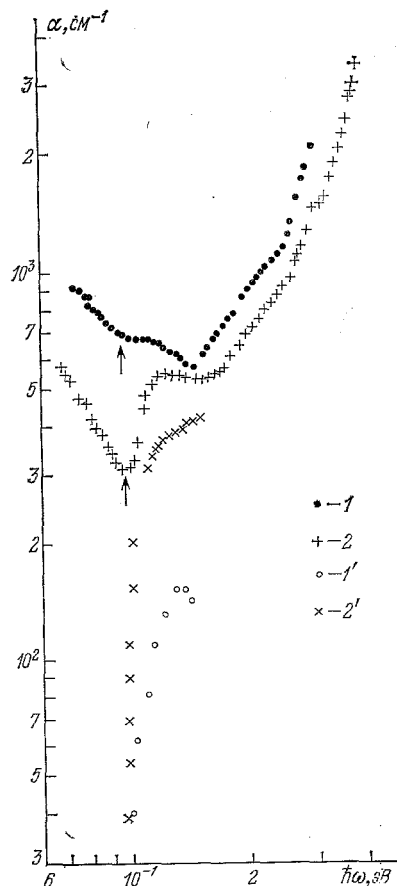


Рис. 10. Оптическое поглощение в твердых растворах, легированных индием<sup>17, 25</sup>.

$N_{\text{In}} = 0,6 \text{ ат.}\%$ : 1 —  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$ ,  $T = 475 \text{ К}$ ; 1' —  $\alpha_{\text{доп}}$ ; 2 —  $\text{Pb}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{Te}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ; 2' —  $\alpha_{\text{доп}}$

но с переходами электронов из зоны проводимости на примесный уровень, находящийся значительно выше химического потенциала, а потому практически пустой.

Таким образом, изучение оптического поглощения подтверждает, а в ряде случаев существенно дополняет полученную при исследовании явлений переноса информацию о примесных состояниях индия в  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ .

#### г) Магнитные свойства. Взаимодействие между примесными электронами

Из результатов описанных выше (п. 3, а)) экспериментов следует, что в пике плотности состояний, стабилизирующем уровень Ферми, содержится два состояния на атом индия. Это предположение эквивалентно предположе-

нию о малости энергии взаимодействия двух электронов с противоположными спинами, локализованных вблизи одного и того же примесного атома. В более общей модели энергия двух электронов на примеси равна  $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_1 + U$ , где  $U$  — энергия взаимодействия.

Если энергия  $U > 0$  (электроны отталкиваются) и велика, на одном примесном атоме практически может находиться не более одного электрона. Этот случай применительно к  $\text{PbTe}(\text{In})$  обсуждался в работах <sup>10,11</sup>. Для объяснения стабилизации химпотенциала при таком подходе приходится предположить, что примесные состояния индия и без дополнительного введения акцептора (Na) в значительной степени опустошены, скомпенсированы неконтролируемыми вакансиями свинца (см. также п. 5, в)). Если это так, то стабилизированное значение  $\mu$  соответствует одноэлектронному состоянию, а двухэлектронное находится выше по меньшей мере на 0,2 эВ. Такая модель позволяет понять насыщение коэффициента Холла с ростом концентрации In, однако с ее помощью трудно объяснить результаты дополнительного легирования йодом и натрием (см. п. 3, а)).

Андреев и др. <sup>35</sup> рассмотрели противоположный случай  $U < 0$ , когда имеется достаточно сильное притяжение между электронами, расположенными на одном и том же примесном центре. Эффективное притяжение между электронами, согласно <sup>35</sup>, может возникнуть благодаря поляризации кристалла локализованными электронами, причем было показано <sup>36</sup>, что существенную роль играет корреляция движения электронов с противоположными спинами. Модель притягивающихся примесных электронов аналогична предложенной приблизительно в то же время модели Андерсона <sup>37</sup> для аморфных полупроводников. Обоснование этих представлений и полученные из них выводы достаточно подробно описаны в двух обзорах Мойжеса и Дабкина <sup>38,39</sup>, поэтому здесь мы ограничимся краткими замечаниями.

В работе <sup>35</sup>, как и в <sup>10,11</sup>, речь идет о сильно локализованных примесных состояниях, которым может быть приписан слабо размытый энергетический уровень. В отличие от <sup>10,11</sup>, состояния, рассматриваемые в <sup>35</sup>, благодаря эффективному притяжению между электронами являются двухэлектронными. Энергия двух одноэлектронных состояний (нейтральных атомов In) оказывается выше, чем двухэлектронного (иона  $\text{In}^-$ ), поэтому все нейтральные центры превращаются в заряженные согласно реакции  $2\text{In} \rightarrow \text{In}^- + \text{In}^+$ . (Заряды атомов и ионов In мы указываем здесь по отношению к заряду атомов Pb, которые они замещают. Если считать, что в ионной решетке Pb существует в виде иона  $\text{Pb}^{++}$ , вместо  $\text{In}^-$  и  $\text{In}^+$  следует писать соответственно  $\text{In}^+$  и  $\text{In}^{++}$ .)

Как и в случае пренебрежимо малого межэлектронного взаимодействия, в случае притягивающихся электронов имеет место стабилизация уровня Ферми при изменении концентрации индия и других примесей. При введении донорных или акцепторных примесей заполняются или опустошаются двухэлектронные примесные состояния индия. Пока имеются и заполненные, и пустые примесные состояния, энергия Ферми стабилизируется на уровне  $\tilde{\varepsilon}_1 = \varepsilon_2/2 = (\varepsilon_1 - |U|)/2$ . Все описанные выше закономерности сохраняются в этом случае, причем роль термической энергии примесного состояния играет величина  $\tilde{\varepsilon}_1$ .

Качественное различие между двумя концепциями, отличающимися знаком и величиной межэлектронного взаимодействия, проявляется при рассмотрении магнитных свойств. В модели двухэлектронного уровня все примеси находятся в состояниях с нулевым спиновым моментом, и примесный парамагнетизм должен отсутствовать. Действительно, дали отрицательные результаты попытки наблюдать в легированных индием  $\text{PbTe}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  различные парамагнитные эффекты: ЭПР <sup>35</sup>, примесную парамагнитную восприимчивость <sup>40-42</sup> и теплоемкость Шоттки, обусловленную переходами электронов между двумя примесными состояниями с противо-



ложными спинами в магнитном поле <sup>42</sup>. Отсутствие парамагнетизма является серьезным аргументом в пользу модели двухэлектронного уровня.

Другое свидетельство о спаривании электронов получено Драбкиным и др. <sup>43</sup> при исследовании рентгеновских фотоэлектронных спектров. Спектральные линии, связанные с возбуждением глубоких уровней, претерпевают химический сдвиг в зависимости от зарядового состояния атомов. В экспериментальных спектрах были обнаружены два пика, соответствующие двум зарядовым состояниям атомов индия ( $\text{In}^{+++}$  и  $\text{In}^{+}$ ).

С другой стороны, имеются экспериментальные данные, свидетельствующие против концепции двухэлектронного уровня. Анализ решеточной теплопроводности может дать сведения о том, в нейтральном или заряженном состоянии находятся атомы примеси, поскольку рассеяние фононов на искажениях решетки, окружающих заряженные атомы, значительно сильнее, чем на нейтральных примесях. Оказалось <sup>44</sup>, что в  $\text{PbTe}$  среднее эффективное сечение рассеяния фононов на атомах  $\text{In}$  в 2,5 раза меньше, чем на атомах  $\text{I}$ . Отсюда был сделан вывод, что значительная часть атомов  $\text{In}$  находится в нейтральном относительно  $\text{Pb}$  состоянии. Дополнительное легирование йодом образцов с индием приводит к большему дополнительному тепловому сопротивлению, чем легирование одним йодом, поскольку заряженные атомы йода не только сами эффективно рассеивают фононы, но и, отдавая электроны, заряжают атомы индия.

В рамках модели спаривающихся электронов трудно объяснить близость термической и оптической энергий примесного состояния.

Что касается парамагнетизма примесей, то не исключено объяснение его малости другими типами спаривания. Предполагая неупорядоченное распределение примеси, можно обсуждать спаривание спинов на ближайших соседях, как при образовании ковалентных связей в молекуле. При наличии корреляции в расположении примесных атомов возможен антиферромагнетизм системы примесных электронов.

Таким образом, вопрос о величине и знаке взаимодействия между примесными электронами требует дальнейшего изучения.

#### д) Долговременная релаксация. Взаимодействие примесных электронов с решеткой

Поляризация решетки локализованными электронами привлекалась уже при обсуждении возможных причин эффективного притяжения между примесными электронами <sup>45</sup>. Взаимодействие примесных электронов с кристаллической решеткой оказалось в центре внимания исследователей после открытия долговременной релаксации неравновесной концентрации электронов в  $\text{PbTe}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , легированных примесями III группы. При низких (гелиевых) температурах процессы перетекания электронов между примесными и зонными состояниями оказались долговременными с характерными временами до нескольких часов. Долговременная релаксация наблюдалась во многих экспериментах, в которых равновесие нарушалось различными способами: излучением, вызывающим фотопроводимость (Вул и др. <sup>45,46</sup>, Акимов, Брандт и др. <sup>47</sup>, Лыков и Черник <sup>48</sup>), квантующим магнитным полем (Акимов, Брандт и др. <sup>49</sup>, Лыков и Черник <sup>12</sup>), сильным электрическим полем (Акимов, Брандт и др. <sup>50</sup>), быстрым изменением температуры (Драбкин и др. <sup>32</sup>).

Акимов, Брандт и др. <sup>49</sup> использовали квантующее магнитное поле для создания неравновесного металлического состояния. При переходе через ультраквантовый предел число состояний в зоне проводимости под уровнем  $\text{In}$  увеличивается, и электроны перетекают с примесей в зону. При снятии магнитного поля концентрация электронов в зоне и уровень Ферми выше равновесных. При наличии довременной релаксации это неравновесное состояние сохраняется в течение длительного времени.

На рис. 11 приведены наблюдаемые при  $T = 2$  К картины осцилляций Шубникова — де Гааза в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$  под давлением, при котором примесный уровень лежит в зоне проводимости ( $\varepsilon_i = 0,01$  эВ,  $n_0 = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). Долговременная релаксация в этом материале наблюдается при температурах ниже 20 К. При 2 К процесс перетекания длится несколько часов, но его можно ускорить кратковременным (3 мин) нагреванием до 20 К с последующим «замораживанием» равновесного состояния в магнитном поле 60 кЭ.

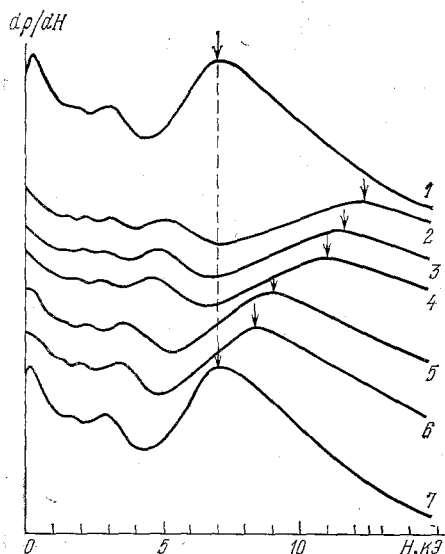


Рис. 11. Вид записи осцилляций  $d\rho/dH$  ( $\rho$  — электросопротивление) в  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{In})$  под давлением 5,4 кбар<sup>49</sup>.

Кривые 1, 7 соответствуют равновесному, 2—6 — неравновесному состоянию

благодаря перетеканию носителей магнитного поля.

При долговременной релаксации наблюдается аномально высокая фотопроводимость, на несколько порядков превышающая темновую<sup>45,47</sup>. Фоточувствительность так велика, что в экспериментах наблюдается даже эффект, вызванный излучением деталей криостата, имеющих более высокую температуру, чем образец<sup>45,48</sup>, а также излучением источника, имеющего температуру всего 12 К<sup>47</sup>.

В условиях долговременной релаксации при индуцировании неравновесных состояний электрическим полем до 200 В/см наблюдаются сложные N-<sup>49</sup> и S-образные вольт-амперные характеристики<sup>50</sup>.

Имеющиеся объяснения долговременной релаксации сводятся к тому, что при изменении зарядового состояния примеси должна происходить перестройка окружающей кристаллической решетки<sup>51</sup>. В качестве конкретных типов перестройки решетки обсуждались диэлектрическая поляризация (Мойжес и Дабкин<sup>38,39</sup>, Кайданов и Немов<sup>52</sup>), эффект Яна — Теллера и структурный фазовый переход (Волков и др.<sup>53,54</sup>), деформация ближайшего окружения примеси (Каган и Кикоин<sup>55</sup>).

Поясним механизм долговременной релаксации на простейшем примере, в котором электронная энергия линейно зависит от деформации. (Такая зависимость предполагалась Волковым и Панкратовым<sup>54</sup> для ян-теллеровского центра. Изложенные далее соображения в основном следуют<sup>54</sup>.)

После быстрого (3 мин) вывода этого поля состояние является неравновесным, и картина осцилляций Шубникова — де Гааза соответствует более высокой, чем равновесная, концентрации электронов. Кривая 1 на рис. 11 записана до введения магнитного поля 60 кЭ, нарушающего первоначальное равновесие, кривая 2 — непосредственно после выключения этого поля, когда концентрация электронов в зоне в 2 раза больше первоначальной, кривые 3—6 — соответственно через 5, 10, 30 и 60 мин., когда поверхность Ферми постепенно сокращается. Наконец, кривая 7, совпадающая с 1, получена после кратковременного нагрева образца 2 К → 20 К → 2 К при  $H = 0$ , после которого образец возвращается в исходное равновесное состояние.

Долговременной релаксацией объясняется пониженная по сравнению с расчетной величина осцилляций коэффициента Холла в импульсных магнитных полях до 250 кЭ в  $\text{PbTe}(\text{In})$ <sup>12</sup>. Осцилляции коэффициента Холла непосредственно отражают концентрацию электронов в зоне, изменяющуюся между зоной и уровнями при измене-

В этом случае полная энергия центра, занятого электроном, равна

$$E_1 = \frac{\Delta^2}{2\Delta_0} + (\varepsilon_0 - \Delta), \quad (5)$$

где  $\Delta^2/2\Delta_0$  — упругая энергия локальной деформации;  $\varepsilon_0$  — электронная энергия при отсутствии деформации;  $(-\Delta)$  — ее изменение вследствие деформации. В положении равновесия  $\Delta = \Delta_0$ , и

$$E_1 = \varepsilon_0 - \frac{\Delta_0}{2} \equiv \varepsilon_i. \quad (6)$$

Эта величина определяет термическую энергию активации центра. Энергия оптической активации связана с электронной частью энергии центра  $\varepsilon_0 - \Delta_0$ .

Таким образом, разница между оптической и термической энергией (стоксов сдвиг) равна  $\Delta_0/2$ .

На рис. 12 изображены энергия занятого центра ( $E_1$ ) и сумма энергий электрона на уровне Ферми в зоне и пустого центра ( $E_0$ ) в частном случае, когда примесный уровень расположен в разрешенной зоне и химпотенциал стабилизирован на уровне  $\mu = \varepsilon_i$ . Согласно принципу Франка — Кондона электронный переход происходит при неизменной конфигурации решетки ( $\Delta = \text{const}$ ). Отсюда следует, что безызлучательный электронный переход из зонного состояния в примесное происходит при значениях  $\Delta = \Delta_A$ , соответствующих точке пересечения кривых  $E_0$  и  $E_1$ . Для случайного появления конфигурации решетки  $\Delta_A$  при пустом центре необходима энергия деформации  $\varepsilon_A = \Delta_A^2/2\Delta_0$ , которая, таким образом, играет роль энергии активации времени жизни электронов в зоне. В рассматриваемом частном случае  $\mu = \varepsilon_i$  она совпадает с энергией активации времени жизни связанных электронов и равна  $\Delta_0/8$  (т. е. четвертой части стоксова сдвига). Учитывая оценку стоксова сдвига, сделанную в п. 3, в), приходим к выводу, что энергия активации порядка 0,01 эВ. При температурах порядка 2 К этой энергии активации достаточно, чтобы на много порядков увеличить время релаксации.

В более точной теории необходимо учесть, что состояние кристаллической решетки не характеризуется определенным значением деформации, а совершает локальные колебания относительно равновесного положения с частотой  $\Omega$ . Классическая теория справедлива при высоких температурах, когда величина  $kT$  велика по сравнению с энергией нулевых колебаний  $\hbar\Omega/2$ . Случай низких температур  $kT \ll \hbar\Omega/2$  также рассматривался в работе <sup>54</sup>. В этом случае вместо  $\exp(-\varepsilon_A/kT)$  в выражении для вероятности перехода появляется другая экспонента  $\exp(-\Delta_0/2\hbar\Omega)$ , характеризующая вероятность туннелирования через барьер. Для объяснения долговременной релаксации необходимо, чтобы энергия кванта локальных колебаний была существенно меньше стоксова сдвига, который не превышает 0,04 эВ. Отсюда следует, что поляризация решетки, характеризуемая энергией продольного оптического фонона (0,0136 эВ в PbTe), мало пригодна для обеспечения долговременной релаксации. Предпочтительнее рассматривать сдвиг примесного атома из центрального положения, который, по-видимому, характеризуется

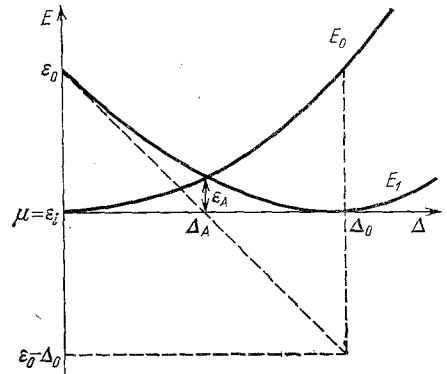


Рис. 12. Энергия электрона на примесном центре и в зоне проводимости на уровне Ферми с учетом деформации решетки.

$E_0$  — электрон в зоне, центр пуст;  $E_1$  — электрон на центре;  $\varepsilon_A$  — энергия активации для переходов зона — уровень

энергией мягкой моды ( $\sim 0,002-0,004$  эВ). Одной из причин такого нарушения кубической симметрии решетки может быть эффект Яна — Теллера<sup>54</sup>, другой — малость ионного радиуса индия<sup>38</sup>.

#### 4. ПРИМЕСИ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ В $A^{IV}B^{VI}$

##### а) Примесь таллия в халькогенидах свинца

Выше (п. 3, б)) были сформулированы соображения, согласно которым можно ожидать существенных различий в характеристиках примесных состояний, в том числе энергии, для различных примесей III группы. И действительно, если индий в халькогенидах свинца является донором, примесь таллия проявляет акцепторные свойства.

Явления переноса в халькогенидах свинца, легированных таллием, исследовались Немовым и др.<sup>52,56-65</sup>. Зависимость холловской концентрации от  $N_{Ti}$  имеет тенденцию к насыщению, причем предельные концентрации дырок ( $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup> в PbTe и PbSe,  $\sim 5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> в PbS<sup>52,56,57</sup>) в несколько раз ниже растворимости таллия.

Сравнение халькогенидов свинца, легированных Tl, с теми же материалами, легированными Na, в области относительно малых концентраций дырок не обнаруживает заметных различий в величине термо-э.д.с., эффекта Нернста — Эттингсгаузена, холловской подвижности. Значительные различия проявляются вблизи концентрации насыщения: в образцах, содержащих Tl, при низких температурах существенно уменьшается термо-э.д.с., на порядок и более падает подвижность, в несколько раз увеличивается  $\partial R / \partial T$ .

При измерениях эффекта Холла в области низких температур при одновременном легировании PbTe таллием и дополнительным акцептором (натрием) выявляется стабилизирующая роль примеси таллия: в широкой области изменений  $N_{Na}$  холловская концентрация дырок и, следовательно, химпотенциал остаются постоянными. Стабилизация химпотенциала происходит и при введении в образцы, легированные таллием, избыточного свинца (донора).

Все эти особенности можно объяснить, предположив, что легирование таллием приводит к образованию квазилокального уровня внутри валентной зоны. Если допустить, как в случае In, что примесные состояния при отсутствии ионизации заполнены электронами лишь наполовину, понятно, что, оказавшись в валентной зоне, они проявляют себя как акцепторы. Дополнительное легирование не создающими уровня донорами или акцепторами почти не изменяет концентрации дырок в валентной зоне, пока примесная полоса заполнена частично. Однако дополнительное легирование дает возможность смещать энергию Ферми относительно середины примесной полосы и при этом в широких пределах изменять плотность примесных состояний на уровне Ферми, что существенно влияет на обсуждаемые далее тепловые свойства при низких температурах, резонансное рассеяние, температуру и критическое магнитное поле перехода в сверхпроводящее состояние.

Изменение степени заполнения примесной полосы существенно влияет на такие свойства материала, как температурная зависимость коэффициента Холла. По мере увеличения содержания Na, рост  $R$  с температурой в области температур 100—200 К сменяется падением при неизменной величине  $R$  ( $T = 77$  К). Происходит это потому, что при большом заполнении полосы дырками тепловые забросы дырок происходят главным образом из примесной полосы вглубь валентной зоны, в то время как при малом заполнении — из валентной зоны на примесную полосу. В результате концентрация дырок в валентной зоне и, следовательно,  $R$  при большом и малом заполнении изменяются с температурой противоположным образом.

Изучение квазилокальных состояний Tl в халькогенидах свинца затруднено наличием зоны тяжелых дырок, которая расположена приблизительно в той же области, где и примесная полоса Tl (0,15—0,25 эВ от края валентной

зоны). Многие особенности в концентрационных и температурных зависимостях кинетических коэффициентов качественно можно объяснить перераспределением дырок между зонами, а также межзонным рассеянием. Так, в работе <sup>66</sup> различия в свойствах образцов, легированных Tl и Na, приписываются влиянию таллия на рассеяние дырок, без привлечения квазилокальных состояний. Однако уже опыты по дополнительному легированию PbTe (Tl) натрием и избытком свинца невозможно объяснить двухзонной моделью без примесной полосы Tl. Дополнительные аргументы в пользу представлений о квазилокальных состояниях Tl дает изучение резонансного рассеяния, туннельного эффекта, теплоемкости и сверхпроводимости, а также оптические эксперименты, к изложению результатов которых мы переходим.

Оптическое поглощение в халькогенидах свинца, легированных таллием, изучалось Вейсом и др. <sup>59, 61-64, 67, 68</sup>. В спектрах поглощения PbSe <sup>61</sup> и PbSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> <sup>64</sup> с малыми концентрациями дырок по сравнению с концентрацией, соответствующей стабилизации уровня Ферми, явственно наблюдаются полосы дополнительного поглощения, возникающие при легировании таллием благодаря оптическим переходам электронов с примесной полосы в вершину валентной зоны (рис. 13). Положение этих полос в спектре, изменяющееся от  $0,20 \pm 0,02$  эВ для PbS до  $0,26 \pm 0,01$  эВ для PbSe при 300 К, согласуется с оценками, сделанными при исследовании кинетических коэффициентов. Характер зависимости  $\alpha_{\text{доп}}(\hbar\omega)$ , в отличие от данных, полученных на образцах с индием, указывает на заметное уширение полосы, которое составляет при 300 К ( $0,01-0,02$ ) эВ в PbSe и PbS и возрастает до  $0,06$  эВ в твердом растворе PbSe<sub>0,5</sub>S<sub>0,5</sub>.

Выделены также примесные полосы в спектрах поглощения PbTe (Tl) <sup>63, 68</sup>, хотя здесь они проявляются менее ярко, чем в PbSe и PbS. Если в PbSe и PbS уровень Tl при низких температурах находится выше второй валентной зоны, в PbTe он оказывается в непосредственной близости к ее краю. Форма спектра показывает, что примесная полоса довольно сильно размыта: ширина примесной полосы изменяется от  $2kT$  до  $6kT$  при увеличении содержания таллия от 0,1 до 1,5 ат. %.

Пики плотности состояний, обусловленные полосами Tl и In в PbTe, проявляются в вольт-амперных характеристиках туннельных диодов PbTe (Tl) — PbTe (In) <sup>18</sup>. Вблизи нулевого смещения виден относительно широкий ( $\sim 0,01$  В) всплеск проводимости, а на его фоне — узкий ( $\sim 0,001$  В) пик. На основе представлений о примесных полосах In и Tl с учетом их различной ширины первую из этих особенностей можно связать с туннельными переходами электронов между примесными состояниями Tl в р-области и зонными состояниями в п-области, вторую — с переходами, в которых участвует примесная полоса In.

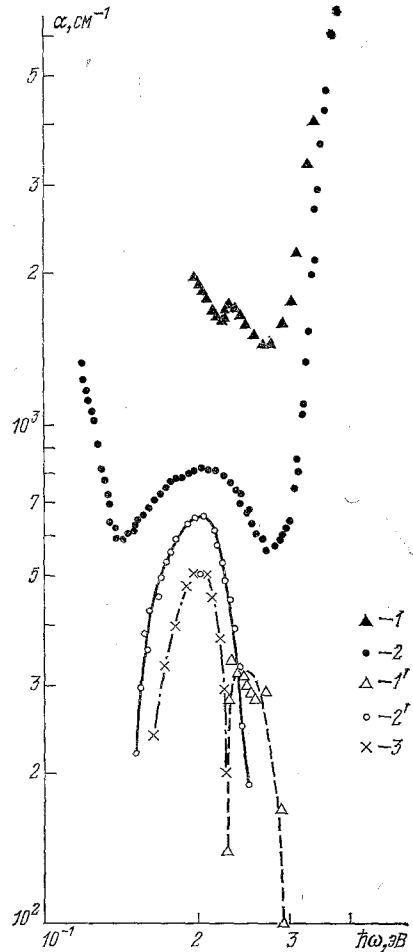


Рис. 13. Оптическое поглощение в PbSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> (Tl) <sup>64</sup>.

$N_{\text{Tl}} = 0,5$  ат.%; 1 — PbSe,  $T = 358$  К; 1' —  $\alpha_{\text{доп}}$ ; 2 — PbSe<sub>0,7</sub>S<sub>0,3</sub>,  $T = 300$  К; 2' —  $\alpha_{\text{доп}}$ ; 3 —  $\alpha_{\text{доп}}$  для PbS,  $T = 300$  К

## б) Резонансное рассеяние

Рассеяние дырок в халькогенидах свинца, легированных таллием, исследовалось в работах <sup>52, 60, 67</sup>. При не слишком больших (до  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) концентрациях таллия сечение рассеяния носителей на атомах таллия оказалось порядка  $10^{-16} \text{ см}^2$ , как при легировании индием (п. 3, а)), а также натрием и галогенами. Сечение слабо зависит от степени заполнения валентной зоны, как и должно быть в случае рассеяния на близкодействующей части потенциала примесей.

Однако при концентрациях таллия  $\geq 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  сечение рассеяния дырок резко, более чем на порядок возрастает <sup>52</sup> (рис. 14). Резкий (резонансный)

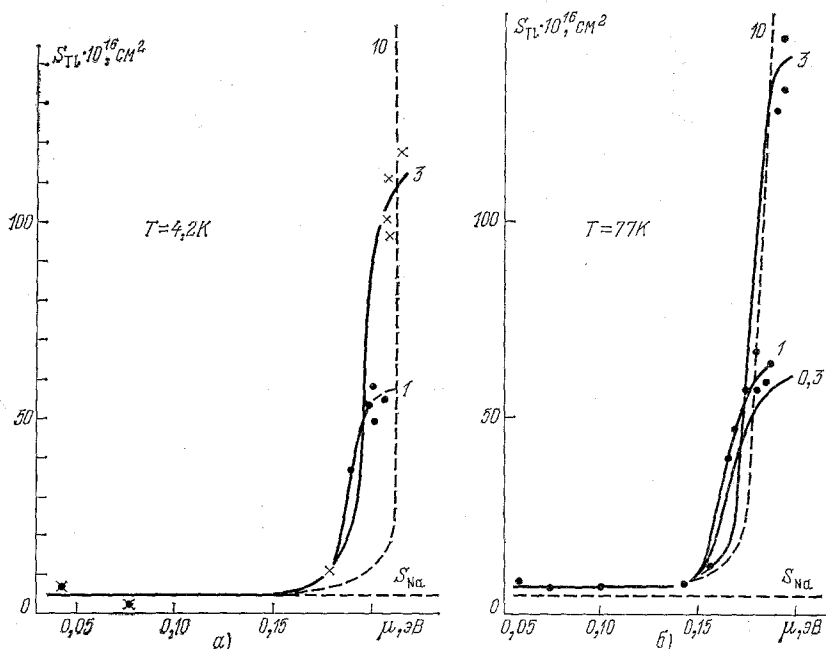


Рис. 14. Сечение рассеяния легких дырок на примеси таллия в PbTe <sup>52</sup>.

Расчет произведен для различных отношений подвижностей тяжелых и легких дырок: 0,3; 1,0; 3,0; 10,0

рост происходит в узком интервале  $\mu$  в районе предполагаемой энергии примесной полосы Тl. Большими по сравнению с сечениями рассеяния натрием оказываются сечения рассеяния как легких, так и тяжелых дырок. Обнаруженный эффект был объяснен резонансным рассеянием на квазилокальном уровне <sup>52</sup>.

Резонансное рассеяние оказывается тесно связанным с шириной примесной полосы <sup>69</sup>. Имеется несколько возможных причин уширения уровня: а) нестационарность примесных состояний или, другими словами, гибридизация зонных и примесных состояний в случае, когда уровень резонансный, т. е. попадает в разрешенную зону, б) перекрытие волновых функций, приводящее к превращению локализованных уровней в примесную зону, в) неоднородность образца и взаимодействие неупорядоченно расположенных примесей, вызывающие разброс примесных уровней. Анализ резонансного рассеяния носителей дает информацию о причинах уширения полосы.

Сильная локализация примесных состояний позволяет пользоваться формулами для  $\varepsilon$ -рассеяния как в случае обычного, так и резонансного рассеяния. Используя формулу Брейта — Вигнера <sup>69</sup> для сечения резонансного

$s$ -рассеяния, получаем для времени релаксации

$$\tau_{\text{рез}}(\varepsilon) = \frac{\hbar \rho_0}{\rho_i(\varepsilon) \gamma}, \quad (7)$$

где  $\rho_0$  — плотность состояний в разрешенной зоне;  $\gamma$  — ширина резонансного уровня, связанная с гибридизацией примесных и зонных состояний;  $\rho_i$  — плотность примесных состояний, которую при колоколообразной форме кривой  $\rho_i(\varepsilon)$  можно аппроксимировать формулой

$$\rho_i(\varepsilon) = \frac{N_1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_i)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (8)$$

$\Gamma$  — полная ширина примесной полосы, обусловленная всеми действующими механизмами уширения;  $N_1$  — концентрация примеси, на которой происходит резонансное рассеяние.

При низких температурах  $kT \ll \Gamma$  электропроводность пропорциональна времени релаксации при  $\varepsilon = \mu$ . Если легирование осуществляется таллием или одновременно таллием и натрием, величину  $\mu - \varepsilon_i$ , а следовательно, и  $\rho_i(\mu)$  и  $\tau_{\text{рез}}(\mu)$  можно выразить через величину

$$k_{\text{ва}}^{(n)} = \frac{1}{2} + \frac{N_{\text{Na}} - p}{2N_{\text{Tl}}}, \quad (9)$$

характеризующую степень заполнения примесной полосы дырками. В результате электропроводность описывается выражением

$$\sigma = \frac{(3\pi^2)^{1/3} e^2 p^{4/3}}{4\pi \hbar N_{\text{Tl}}} \frac{m_d^*}{m_c^*} \frac{\Gamma}{\gamma} \left\{ 1 + \text{tg}^2 \left[ \pi \left( k_{\text{ва}}^{(n)} - \frac{1}{2} \right) \right] \right\}, \quad (10)$$

где  $m_d^*$  и  $m_c^*$  — эффективные массы плотности состояний и проводимости. Формула (10) позволяет по экспериментальным значениям  $\sigma$  получить информацию о величине  $\gamma/\Gamma$  и тем самым о природе уширения примесной полосы.

Обработка данных по резонансному рассеянию в  $\text{PbTe} \langle \text{Tl} \rangle$  затруднена наличием второй валентной зоны. Приходится при расчете  $\sigma$  вводить два подгоночных параметра  $\gamma_d/\Gamma$  и  $\gamma_t/\Gamma$ , где  $\gamma_d$  и  $\gamma_t$  — парциальные ширины, обусловленные гибридизацией примесных состояний с состояниями в зонах легких и тяжелых дырок. Тем не менее условие  $\gamma/\Gamma \leq 1$  ( $\gamma = \gamma_d + \gamma_t$ ) позволяет выполнить расчет однозначным образом. При этом оказывается, что в  $\text{PbTe} \langle \text{Tl} \rangle$ , во-первых, подвижности легких и тяжелых дырок при наличии резонансного рассеяния близки между собой и, во-вторых,  $\gamma/\Gamma \sim 1$ , т. е. гибридизация является основной причиной уширения примесной полосы.

Однако, поскольку величина  $\Gamma$  зависит от концентрации Tl, а в твердых растворах и от состава раствора (п. 4, а)), другие механизмы уширения также не исключены. Например, упомянутый в п. 4, а) рост величины  $\Gamma$  в твердом растворе  $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$  по отношению к PbS и PbSe был объяснен <sup>64</sup> локальными флуктуациями состава твердого раствора.

Дополнительное легирование  $\text{PbTe} \langle \text{Tl} \rangle$  натрием, изменяя коэффициент заполнения  $k_{\text{ва}}^{(n)}$ , существенно влияет на резонансное рассеяние <sup>65</sup>. Минимум  $\sigma$  наблюдается, когда  $k_{\text{ва}}^{(n)} \approx 1/2$ , т. е. уровень Ферми близок к середине полосы  $\varepsilon_i$ , форма кривой  $\sigma(N_{\text{Na}})$  удовлетворительно описывается формулами (9) и (10).

Таким образом, в отличие от индия, таллий в халькогенидах свинца сильно и резонансно рассеивает носители. Можно предположить, что отсутствие резонансного рассеяния в  $\text{PbTe} \langle \text{In} \rangle$  при низких температурах обусловлено теми же процессами, что и долговременная релаксация (п. 3, д)). Поскольку долговременная релаксация исчезает при  $T > 20$  К, можно ожидать появления резонансного рассеяния и в  $\text{PbTe} \langle \text{In} \rangle$  при повышении температуры.

Действительно, при  $T > 77$  К сечение рассеяния на индии возрастает с температурой <sup>11, 15</sup>. Если аппроксимировать экспонентой температурную

зависимость примесного рассеяния, то энергия активации оказывается порядка  $10^{-2}$  эВ.

При дополнительном легировании йодом образцов с индием подвижность повышается<sup>70</sup>, что легко понять с точки зрения резонансного рассеяния: уровень Ферми при дополнительном легировании отходит от середины примесной полосы, и резонансное рассеяние уменьшается.

Сильная зависимость плотности примесных состояний  $\rho_i$  от энергии приводит, в соответствии с формулой (7), к резкой и немонотонной энергетической зависимости времени релаксации свободных носителей, что соответствующим образом влияет на термо-э.д.с. Этот эффект наблюдался в халькогенидах свинца, легированных таллием: PbS<sup>57</sup>, PbSe<sup>60</sup> и PbTe<sup>67</sup>. Используя информацию о ширине примесной полосы, полученную из оптических данных (п. 4, а)), удастся произвести расчет термо-э.д.с. и добиться удовлетворительного согласия с экспериментом<sup>67</sup>.

Обсудим полученную при изучении резонансного рассеяния информацию о величине  $\gamma$ .

Отсутствие заметного резонансного рассеяния электронов примесью индия при низких температурах означает, что уширение уровня, обусловленное гибридизацией примесных состояний с зонными, пренебрежимо мало,  $\gamma \ll \Gamma$ . Если учесть, что и величина  $\Gamma$  довольно мала (п. 3, а)), то для  $\gamma$  получается очень маленькая оценка сверху ( $\gamma \lesssim 10^{-6}$  эВ).

Для уровня таллия, напротив,  $\gamma/\Gamma \sim 1$ , величина  $\Gamma$  достигает нескольких сотых электрон-вольта, и  $\gamma$  на несколько порядков больше, чем для In.

Малость плотности состояний в электронной зоне, вблизи края которой расположен резонансный уровень индия в PbTe, является, по-видимому, одной из причин малости величины  $\gamma$  в этом веществе. Уровень таллия, расположенный вблизи края тяжелой валентной зоны, напротив, оказывается существенно более размытым.

Другим фактором, влияющим на величину гибридизации, являются свойства симметрии. Если примесь расположена в узле решетки, волновая функция примесного электрона преобразуется по неприводимым представлениям группы куба, в частности, обладает определенной четностью, как и блоховские волновые функции в точке  $L$ . Если четность преобладающей компоненты волновой функции электрона в зоне, внутри которой находится уровень, противоположна четности примесной волновой функции, уровень слабо размывается из-за малости интеграла перекрытия. Поскольку блоховские волновые функции вблизи краев электронной и дырочной зон, в которые попадают уровни соответственно In и Tl, обладают противоположной четностью, это может быть причиной существенной разницы в величине  $\gamma$  для уровней In и Tl. Ситуация здесь может быть подобна излагаемым далее, в п. 5, б), результатам выполненного Волковым и Панкратовым<sup>54</sup> анализа симметрии волновых функций состояний, связанных с вакансиями.

Взаимодействие с решеткой, приводя к увеличению времени жизни электрона в примесном состоянии (п. 3, д)), должно также существенно уменьшать величину  $\gamma$ .

### в) Теплоемкость PbTe (Tl)

Учитывая всплеск плотности электронных состояний в области энергий, где расположена примесная полоса, можно ожидать значительного вклада примесных состояний в электронную часть теплоемкости, особенно в случае, когда уровень Ферми находится вблизи максимума плотности. На измерениях низкотемпературной теплоемкости основан один из наиболее прямых методов наблюдения примесной полосы. Высокая концентрация примесей и отсутствие большого размытия примесной полосы, являющиеся характерными особенностями полупроводников типа  $A^{IV}B^{VI}$ , легированных элементами



III группы, делают метод особенно удобным для применения в этих материалах.

Исследование примесных состояний таллия в теллуриде свинца методом измерения низкотемпературной теплоемкости было выполнено Константиновым, Черником и др.<sup>71</sup> Измерения теплоемкости в области температур  $\sim(1-4)$  К при концентрациях таллия 0,5 и 1,25 ат. % показали, что введение таллия приводит к появлению пика плотности электронных состояний, который удается явно наблюдать с помощью дополнительного легирования натрием (рис. 15). При концентрации Тl 0,5 ат. %, если натрий не вводится (примесная полоса почти полностью занята электронами) или если концентрация натрия  $\sim 1$  ат. % (полоса почти опустошена), плотность состояний  $\rho$ , определенная из теплоемкости, приблизительно та же, что и при отсутствии таллия. Если же уровень Ферми близок к середине полосы ( $\sim 0,5$  ат. % Na), плотность состояний  $\rho$  в 4–5 раз больше, чем без таллия. Кривая  $\rho_1$  (с) имеет колокообразный вид, ее форма удовлетворительно описывается формулой (8). Оценка ширины примесной полосы  $\Gamma$  по максимуму  $\rho_1$  дает 0,02–0,03 эВ при  $N_{\text{Tl}} = 0,5$  ат. %; с ростом  $N_{\text{Tl}}$  ширина уровня растет, так что значение  $\rho_1^{(\text{max})}$  почти не изменяется. Как величина  $\Gamma$ , так и ее рост с увеличением содержания Тl удовлетворительно согласуется с результатами оптических измерений (п. 4, а)).

Оценки, выполненные в<sup>71</sup>, показали, что наибольший эффект примесной электронной теплоемкости можно было бы ожидать в РbТе, легированном In. Однако попытки наблюдать этот эффект в РbТе (In) не принесли успеха. Причиной неудачи, очевидно, является долговременная релаксация (п. 3, д)), делающая примесную электронную теплоемкость практически ненаблюдаемой. Существование примесной теплоемкости и резонансного рассеяния при легировании РbТе таллием означает, что в этом случае долговременной релаксации нет.

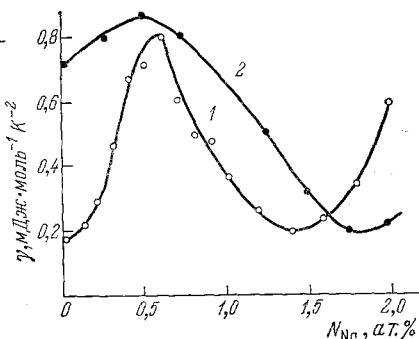


Рис. 15. Зависимость коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma = c_e/T$  в РbТе от концентрации Na при различном содержании Тl: 1 — 0,5 ат. %; 2 — 1,25 ат. %<sup>71</sup>

### г) Сверхпроводимость в РbТе (Тl)

Измеряя теплоемкость в РbТе с целью изучения примесных состояний таллия, Черник и Лыков<sup>72, 73</sup> обнаружили в области температур между 1 и 2 К скачок теплоемкости, который они приписали переходу в сверхпроводящее состояние (рис. 16). Это объяснение подтверждалось измерениями электропроводности, подавлением особенностей в температурных зависимостях теплоемкости и электропроводности магнитным полем, а также наблюдением отрицательного магнитокалорического эффекта. Соотношение скачка теплоемкости и величины ее электронной составляющей в нормальном состоянии дало убедительное доказательство объемного характера сверхпроводимости. Большая величина магнитокалорического эффекта, изучаемого в полях, значительно меньших критического (подавляющего сверхпроводимость), свидетельствует о проникновении магнитного поля в объем образца и означает, что РbТе (Тl) — сверхпроводник II рода<sup>73</sup>. Изучение сверхпроводимости РbТе (Тl) было продолжено в работах<sup>74–76</sup>.

Открытие сверхпроводимости в РbТе (Тl) является одним из самых интересных и неожиданных результатов, полученных при исследовании примесей III группы. Поиски сверхпроводимости в p-RbТе (Na) дали отрицатель-

ный результат<sup>77</sup> вплоть до температуры 0,009 К, хотя концентрации примесей и дырок достигали  $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . В то же время при легировании Тl пороговая концентрация дырок, выше которой наблюдается сверхпроводимость, составляет  $(4-5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ <sup>76</sup>, т. е. на порядок ниже, чем в SnTe ( $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) и GeTe ( $8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ )<sup>5</sup>. С повышением содержания Тl до 1—2 ат. % ( $p \lesssim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ )  $T_c$  возрастает до 1,4 К<sup>72, 76</sup>, значительно превосходя максимальные значения для SnTe (0,25 К), GeTe ( $\sim 0,3$  К) и других известных сверхпроводящих полупроводников (TlBiTe<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>,

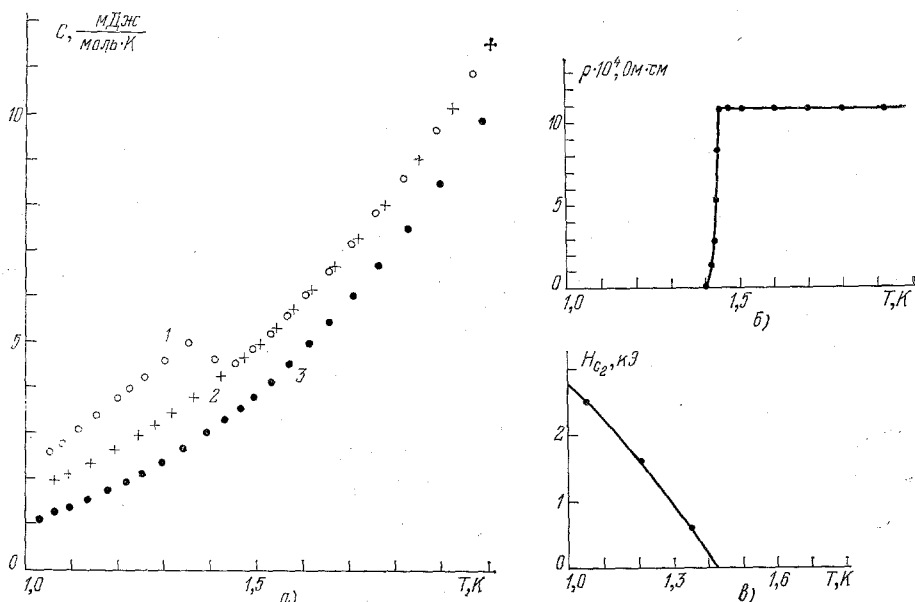


Рис. 16. Температурные зависимости молярной теплоемкости (а), удельного сопротивления (б) и второго критического магнитного поля (в) в образце RbTe с концентрацией Тl 1,5 ат. %<sup>73</sup>.

1 — теплоемкость при  $H = 0$ ; 2 — при  $H \geq 2,5$  кЭ; 3 — в нелегированном образце RbTe с концентрацией дырок  $\sim 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Ca<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>). От указанных сверхпроводников RbTe Tl отличается также превосходящими примерно на порядок значениями верхнего критического поля ( $H_{c2}(0) \approx 0,5 T$ ) и параметра Гинзбурга — Ландау ( $\kappa \sim 80$ )<sup>73</sup>.

Относительно механизма сверхпроводимости в RbTe Tl высказывались различные гипотезы. В работе<sup>74</sup> обсуждается возможность, что сверхпроводимость обусловлена, как в SnTe и GeTe, наличием многодолинной  $\Sigma$ -подзоны с большой плотностью состояний, причем легирование натрием увеличивает ее энергетическое расстояние от потолка валентной зоны, так что уровень Ферми не попадает в нее, а легирование таллием, соседом Rb по периодической таблице, слабо возмущает зонный спектр и практически не влияет на положение зоны тяжелых дырок. Напротив, авторы<sup>79</sup> считают, что легирование таллием может вызвать существенную перестройку зонного спектра, главным образом в области неустойчивого  $\Sigma$ -экстремума.

В работе<sup>80</sup> сделана попытка экспериментально выявить роль фононов в механизме сверхпроводимости RbTe Tl. При дополнительном легировании германием (до 0,75 ат. %) по измерениям теплоемкости установлено заметное смягчение  $TO$ -фононов, в то время как  $T_c$  даже при небольших добавках Ge резко падает, что не согласуется с представлениями теории БКШ о благоприятном влиянии мягких фононных мод на  $T_c$ .

Существенную информацию о природе сверхпроводимости в RbTe, легированном таллием, дали эксперименты на образцах, в которых степень

заполнения примесной полосы изменялась с помощью дополнительного легирования натрием<sup>65, 81</sup>. Эти эксперименты оставляют мало сомнений в том, что возникновение сверхпроводимости тесно связано со специфическими свойствами примесных состояний таллия. Оказалось<sup>65</sup>, что сверхпроводимость обнаруживается только тогда, когда уровень Ферми входит, снизу или сверху, в примесную полосу. Зависимости  $T_c$  и  $H_{c2}(0)$  от степени заполнения полосы носят колоколообразный характер (рис. 17), причем максимальные значения  $T_c \approx 2,2$  К и  $H_{c2}(0) \approx 1,3T$  примерно соответствуют половинному заполнению. Эти зависимости аналогичны полученным для интенсивности резонансного рассеяния (удельного сопротивления) и плотности состояний  $\rho$  на уровне Ферми в нормальном состоянии. Последняя в работе<sup>65</sup> определялась из соотношения между  $H_{c2}(0)$  и  $T_c$ <sup>82</sup>, т. е. соответствовала плотности состояний спаривающихся электронов. Определенная таким способом величина  $\rho$  на порядок превосходит плотность зонных состояний  $\rho_0$  в RbTe без Tl и близка к  $\rho$ , найденной из измерений теплоемкости (п. 4, в)). Отсюда можно сделать вывод, что спариваются электроны, находящиеся в гибридизированных (т. е. в основном примесных) состояниях.

Поскольку легирование таллием резко снижает подвижность и величина  $T_c$  коррелирует с интенсивностью резонансного рассеяния, можно предположить, что рассеяние в соответствии с<sup>83</sup> усиливает электрон-электронное взаимодействие, приводящее к сверхпроводимости.

Предполагается также возможным в RbTe (Tl) спаривание электронов на центрах с отрицательной корреляционной энергией в соответствии с теоретическими представлениями, развитыми в работах<sup>84-86</sup>.

Выяснение конкретного механизма сверхпроводимости в RbTe (Tl) является первоочередной задачей дальнейших исследований. Не исключено, что здесь реализуется нефононный механизм спаривания. Так или иначе, открытие и исследование сверхпроводимости дает новые доказательства существования резонансных состояний таллия и новые методы их изучения.

#### д) Примеси галлия и алюминия

Примесь Ga в RbTe, выступая как донор, позволяет получать концентрации электронов на порядок больше, чем примесь In. В системе RbTe — GaTe при содержаниях Ga менее 0,5 ат. % концентрация электронов, как правило, значительно меньше концентрации атомов Ga, а в ряде случаев образцы имеют проводимость р-типа. Введение сверхстехиометрического свинца приводит к  $n \approx N_{Ga}$ . Однако и этот способ не позволил в образцах, изготовленных металлокерамическим методом, получить концентрацию электронов при 77 К, превышающую  $6 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup><sup>87</sup>. Зависимость  $n$  ( $N_{Ga}$ ) имеет

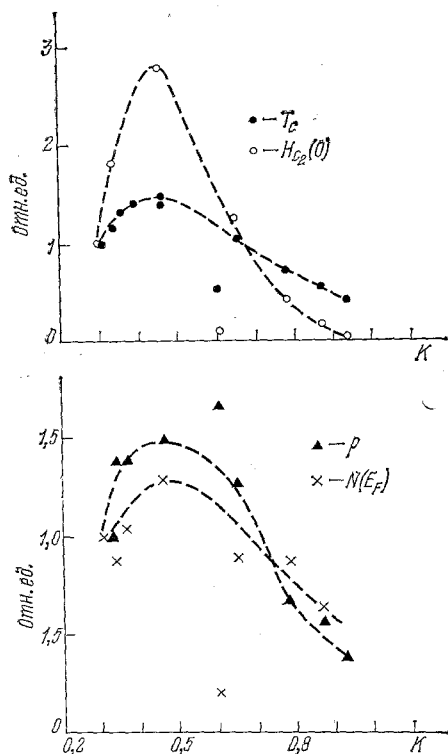


Рис. 17. Зависимости температуры  $T_c$ , второго критического магнитного поля  $H_{c2}(0)$ , удельного сопротивления в нормальном состоянии  $\rho$  и плотности состояний  $N(E_F)$  от коэффициента заполнения примесной полосы дырками в RbTe (Tl, Na) в отн. ед. (приведенные к значениям при  $N_{Na} = 0$ )<sup>65</sup>

тенденцию к насыщению на этом уровне, хотя  $N_{\text{Ga}}$  достигает  $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , что, впрочем, не превышает предела растворимости. Если приписать стабилизацию химического потенциала воздействию квазилокального уровня, то его энергия составляет  $\varepsilon_1 = 0,21 \pm 0,01 \text{ эВ}$  при 77 К и  $\varepsilon_1 = 0,19 \pm 0,02 \text{ эВ}$  при 300 К.

Данные по оптическому поглощению, полученные в той же работе <sup>87</sup> при 300 К, коррелируют с этим результатом. Измерения производились на образцах  $\text{PbTe}(\text{Ga})$ , содержащих различные добавки избыточного Те, благодаря чему концентрация электронов изменялась в пределах  $(0,6-4) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . В спектрах поглощения выделялись дополнительные полосы, интенсивность которых росла с содержанием Ga, а красная граница монотонно сдвигалась в область длинных волн при увеличении холловской концентрации. Величина  $\hbar\omega_{\text{гр}} + \mu \simeq 0,19 \text{ эВ}$  совпадает с энергией  $\varepsilon_1$ , найденной из эффекта Холла. Это позволило авторам <sup>87</sup> считать, что длинноволновая полоса связана с переходами электронов из зоны проводимости на пустой квазилокальный уровень.

Однако произведенные позднее другими авторами <sup>47, 88-90</sup> исследования легированного галлием  $\text{PbTe}$  ( $N_{\text{Ga}} \leq 0,5 \text{ ат. \%}$ ) и твердых растворов на его основе привели к выводам о гораздо более сложном поведении этой примеси по сравнению с индием. В частности, Акимов и др. <sup>90</sup>, изучая гальваномагнитные и осцилляционные эффекты в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{Ga})$  ( $x = 0,19-0,20$ ), обнаружили скачкообразный переход от n-к р-типу проводимости при повышении давления. Скачок происходит вблизи 2,8 кбар, ни при каких давлениях не наблюдается диэлектрического состояния. То же происходит и при атмосферном давлении при  $x > 0,2$ .

В работах Драбкина и др. <sup>88, 89</sup>, напротив, при легировании галлием  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  ( $x = 0,18; 0,30$ ) и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x = 0,03; 0,05$ ) наблюдалось диэлектрическое состояние, причем уровень Ферми стабилизирован в запрещенной зоне, вблизи ее середины. Таким образом, результаты работ <sup>87-90</sup> не согласуются друг с другом и не имеют однозначной интерпретации. Возможно, противоречивость полученных результатов является следствием зависимости свойств образцов, легированных Ga, от технологии приготовления (см. п. 5, в)) и количества введенной примеси. В дальнейших исследованиях материалов, легированных галлием, представление о квазилокальном уровне в зоне проводимости может играть роль одной из рабочих гипотез.

При легировании  $\text{PbTe}$  алюминием в не слишком сильно компенсированных образцах n-типа оптическим методом обнаружен <sup>91</sup> уровень в зоне проводимости с энергией  $\varepsilon_1 \approx 0,3 \text{ эВ}$ . Если принять, в соответствии с <sup>87</sup>, что для галлия  $\varepsilon_1 \approx 0,2 \text{ эВ}$ , то оказывается, что в ряду  $\text{Al} - \text{Ga} - \text{In} - \text{Tl}$  положение примесного уровня монотонно изменяется с атомным номером: уровни Al и Ga в  $\text{PbTe}$  находятся высоко в зоне проводимости, уровень In — вблизи края зоны проводимости, уровень Tl — в валентной зоне.

#### е) Происхождение уровней, связанных с примесями III группы в $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

Изложенные в предыдущих разделах экспериментальные данные убедительно свидетельствуют о существовании примесных состояний в полупроводниках типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , легированных элементами III группы. Такие локализованные состояния могут быть созданы короткодействующим потенциалом примеси или дефекта. Примесный уровень в различных рассмотренных соединениях и твердых растворах может находиться как в запрещенной, так и в обеих разрешенных зонах.

Сильная локализация примесного состояния, сильные зависимости положения уровня от температуры, давления, состава твердого раствора и сорта примеси исключают генетическую связь уровня с L-экстремумами, вблизи которых он расположен, и позволяют отнести его к разряду «глубоких»

уровней, отщепляющихся от далеко лежащих зон и не описываемых приближением эффективной массы.

Попытаемся уяснить генетическую связь уровня с энергетическими зонами с помощью приближения сильной связи (для определенности будем говорить о  $\text{PbTe}$  с примесью  $\text{In}$ ). В приближении сильной связи низшие зоны проводимости образованы  $6p$ -состояниями свинца (3 двукратно вырожденные зоны). Непосредственно ниже запрещенной зоны находятся 3 двукратно вырожденные зоны, образованные  $5p$ -состояниями теллура. Глубже  $5p$ -зоны  $\text{Te}$  на 3—4 эВ расположена двукратно вырожденная  $6s$ -зона  $\text{Pb}$  и еще глубже на 2—3 эВ —  $5s$ -зона  $\text{Te}$  (см. далее п. 5, 6), рис. 18). Замещая свинец в решетке, индий может значительно возмущать зоны, образованные атомными состояниями свинца. При этом существенно, что внешние оболочки атома индия характеризуются большей энергией, чем внешние оболочки атома свинца с теми же орбитальными моментами. В частности,  $5s$ -уровень индия расположен на 2 эВ выше  $6s$ -уровня свинца<sup>92</sup>. Не исключено, что, отщепляясь от  $6s$ -зоны свинца вверх, уровень индия попадает в область энергий, расположенную вблизи запрещенной зоны.

Предложенная гипотеза дает возможность объяснить, почему индий, имея во внешней оболочке на один электрон меньше, чем свинец, обладает в  $\text{PbTe}$  донорным действием. Как и свинец, индий отдает 2 электрона на связь в валентные  $p$ -зоны  $\text{Te}$ . Отщепляя от  $s$ -зоны  $\text{Pb}$  двукратно вырожденный уровень, который попадает в зону проводимости вблизи ее края, индий имеет для заполнения этого уровня один  $s$ -электрон, который либо остается на уровне, либо переходит в зону проводимости, в зависимости от положения уровня Ферми. При дополнительном легировании йодом уровень может принять на себя еще один электрон, если энергия отталкивания электронов невелика.

Если уровень попадает в валентную зону ( $\text{In}$  в  $\text{SnTe}$ ,  $\text{Tl}$  в халькогенидах свинца), его способность принять электрон приводит к тому, что примесь обладает акцепторным действием \*).

Изложенная модель является простейшей, но не единственной моделью, описывающей механизм донорно-акцепторного действия примесей III группы. Основные черты модели сохраняются, если уровень отщепляется от верхних валентных зон ( $p$ -зон  $\text{Te}$ ). В п. 5, 6) обсуждается иной механизм легирования индием, связанный с уровнями вакансий  $\text{Te}$ .

## 5. ГЛУБОКИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ СОСТОЯНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ДРУГИМИ ПРИМЕСЯМИ И ДЕФЕКТАМИ

### а) Примеси II, V групп и переходных металлов. Изовалентные примеси

Состояния, связанные с примесями других групп, кроме третьей, изучены менее детально. Наибольшее внимание уделялось кадмию, сообщалось о примесных состояниях  $\text{Cd}$  в запрещенной зоне и зоне проводимости  $\text{PbTe}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  (Розенберг и др.<sup>8</sup>, Акимов и др.<sup>47</sup>, Чашин и др.<sup>94-96</sup>, Вейс и Немов<sup>97</sup>, Шотов и др.<sup>98</sup>). Однако имеются значительные расхождения в полученных разными авторами результатах, характеризующих положение примесных уровней и свойства примесных состояний. Следует иметь в виду, что получаемая информация о примесных состояниях может быть искажена имеющей место во многих случаях самокомпенсацией примесей вакансиями. Возникновение большого количества вакансий при легировании может приводить к существенному уменьшению концентрации носителей,

\*) В работе Вейзера<sup>93</sup> делается попытка объяснить донорное или акцепторное действие примесей III группы в  $\text{PbTe}$ , исходя из потенциалов ионизации изолированных атомов и учитывая взаимодействие примеси с кристаллическим окружением.

а также к появлению примесных состояний, связанных с вакансиями, бивакансиями, комплексами и т. п. (см. п. 5, в)).

В  $\text{PbTe}$ , легированном висмутом, наблюдалась <sup>99</sup> относительно широкая примесная полоса выше края зоны проводимости приблизительно на 0,2 эВ.

При легировании  $\text{PbTe}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  переходными металлами  $\text{Ti}$  (Прокофьева и др. <sup>100, 101</sup>),  $\text{Cr}$  (Сизов и др. <sup>102</sup>) и  $\text{Mn}$  (Лашкарев и др. <sup>102-104</sup>) обнаружены резонансные состояния в зоне проводимости на расстоянии порядка 0,1–0,2 эВ от края зоны.

Неожиданным явилось обнаружение Прокофьевой и др. <sup>105-107</sup> компенсирующего донорного действия  $\text{Sn}$  и  $\text{Ge}$  в халькогенидах свинца. До этих работ считалось, что эти изоэлектронные примеси замещения не изменяют концентрацию носителей. Исследования электрофизических свойств  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  с малыми добавками  $\text{Sn}$  и  $\text{Ge}$  показали, что замена  $\text{Pb}$  элементом той же группы приводит к образованию локализованных и квазилокальных состояний. В  $\text{PbS}$  состояния  $\text{Sn}$  лежат в запрещенной зоне, в  $\text{PbSe}$  они оказываются в валентной зоне, а в  $\text{PbTe}$  опускаются так глубоко, что не могут влиять на явления переноса. Влияние донорных состояний  $\text{Ge}$  отмечается во всех трех халькогенидах свинца.

Для проверки этих представлений зарядовое состояние  $\text{Sn}$  исследовалось <sup>106</sup> методом мёсбауэровской спектроскопии. Оказалось, что легирование изучаемых материалов натрием приводит к появлению в мёсбауэровском спектре наряду с линией  $\text{Sn}^{+2}$  линии  $\text{Sn}^{+4}$ , т. е.  $\text{Sn}$  оказывается двухзарядным донором, и примесные состояния двухэлектронные.

#### б) Уровни вакансий

Теоретические расчеты связанных с вакансиями «глубоких» уровней в соединениях типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , выполненные различными методами, позволили

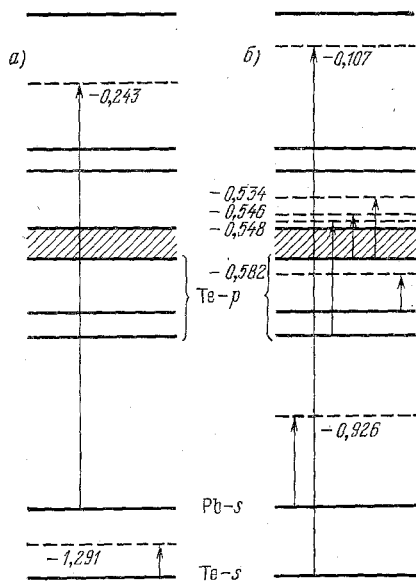


Рис. 18. Локализованные уровни, отщепляемые от валентных зон  $\text{PbTe}$  вакансиями  $\text{Pb}$  (а) и  $\text{Te}$  (б) согласно расчету <sup>108</sup>.

понять механизм хорошо известного из эксперимента донорного и акцепторного действия анионных и катионных вакансий. Было установлено, что вакансии обоих типов вызывают отщепление от 5 верхних валентных зон нескольких энергетических уровней, причем многие из них попадают в область энергий, соответствующую зоне проводимости. На рис. 18 приведены результаты расчета вакансионных уровней в  $\text{PbTe}$ , выполненного Парадой и Праттом <sup>108-110</sup> методом Костера и Слэтера на базе ППВ-расчета зонной структуры. Вычисления, произведенные Хемстритом кластерным методом, дали близкие результаты <sup>111</sup>. Подобные результаты были получены также для других халькогенидов свинца и для теллурида олова <sup>110, 111</sup>.

Как видно из рисунка, вакансии  $\text{Te}$  сильно возмущают валентные зоны, возникающие из атомных состояний  $\text{Te}$ ; 4 двукратно вырожденных уровня оказываются в зоне проводимости, число состояний в валентной зоне уменьшается на 8. При образовании вакансии вместе с атомом  $\text{Te}$  удаляются 6 электронов, остающиеся

лишними 2 электрона попадают в зону проводимости.

Вакансия  $\text{Pb}$  сильно возмущает лишь  $s$ -зону  $\text{Pb}$ , давая один двукратно вырожденный уровень в зоне проводимости и уменьшая число состояний

в валентной зоне на 2. Удаляемый атом Рb уносит с собой 4 электрона, в валентной зоне появляются 2 дырки.

Итак, вакансия Те является донором, вакансия Рb — акцептором, в обоих случаях возникает 2 носителя на вакансию. Донорная вакансия Те, в отличие от акцепторной вакансии Рb, приводит к появлению нескольких уровней вблизи запрещенной зоны, один из которых находится лишь на  $\sim 0,03$  эВ выше края зоны проводимости. В расчетах, выполненных кластерным методом <sup>111</sup>, один из уровней, связанных с вакансией халькогена, попадает внутрь запрещенной зоны, что, конечно, не следует считать существенным расхождением между теориями, учитывая ограниченную точность теоретических расчетов энергетических спектров электронов в твердых телах.

Волков и Панкратов <sup>54, 112</sup> рассмотрели состояния, связанные с вакансиями в полупроводниках типа  $A^{IV}B^{VI}$ , пользуясь развитым ими методом сильной связи, в котором блоховские и локализованные волновые функции строятся из атомных р-орбиталей. Они пришли к выводу, что сильный потенциал отталкивания вакансии халькогена отщепляет от валентной зоны состояние с нечетной (центр на узле халькогена) волновой функцией. Без учета спин-орбитального взаимодействия волновые функции вакансионных состояний преобразуются по представлению  $\Gamma_{15}$ , спин-орбитальное взаимодействие расщепляет триплет  $\Gamma_{15}$  на синглет  $\Gamma_6$  и дублет  $\Gamma_8$ , причем дублет благодаря отталкивающему характеру потенциала вакансии оказывается ниже синглета по энергии. Таким образом, классификация примесных состояний по симметрии привела к выводу, что вместо двух полученных Парадой и Пратом <sup>108</sup> близко расположенных уровней (0,546 и 0,548 Ридб) при наличии кубической симметрии имеет место один, вырожденный двукратно (четырекратно с учетом спина). Захват электрона на этот уровень должен приводить к ян-теллеровской деформации кристаллического окружения дефекта и снятию вырождения.

Согласно результатам этого симметричного анализа, четность состояния, связанного с вакансией халькогена, в халькогенидах свинца совпадает с четностью состояний электронов в валентной зоне вблизи L-экстремума и противоположна четности состояний вблизи края зоны проводимости. Поэтому резонансный уровень вакансии халькогена в зоне проводимости должен упирается существенно слабее, чем в валентной зоне, как это имеет место в случае резонансных уровней, наблюдаемых при легировании индием и таллием соответственно (п. 4, б)).

Имеется ряд сообщений о наблюдении уровней вакансий в  $PbTe$  <sup>7, 113-115</sup>,  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x \sim 0,2$ ) <sup>116-119</sup> и  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  <sup>120</sup>.

Анализ температурной зависимости коэффициента Холла в  $Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te$  с концентрациями электронов порядка  $10^{15}-10^{17}$  см<sup>-3</sup> привел Сизова и др. <sup>116</sup> к выводу, что половина электронов, даваемых вакансиями Те, вымораживается при низких температурах. Авторы <sup>116</sup> предполагают, что одно из предсказываемых теорией примесных состояний в зоне проводимости  $PbTe$  при добавлении Sn опускается ниже края зоны. В результате локализации на вакансии одного электрона заряд вакансии уменьшается, и при низких температурах появляются парамагнитные состояния с неспаренными спинами, что вызывает целый ряд следствий, обнаруженных Браташевским и др. <sup>117, 118</sup>: уменьшение рассеяния на ионизованных вакансиях и рост подвижности, ЭПР, ферромагнитное упорядочение, а также наблюдаемый Лашкаревым и др. <sup>119</sup> эффект Кондо.

Важная информация об уровнях, связанных с собственными дефектами в  $PbTe$ , получена Хейприхом и др. <sup>7, 114, 115</sup> с помощью ионной имплантации. При бомбардировке  $PbTe$  ионами Рb, Те и Хе в слое вблизи поверхности образца создавалось большое, увеличивающееся с ростом дозы облучения число повреждений. При этом концентрация электронов в слое оказалась величиной несколько более  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, не зависящей от дозы облучения, типа и энергии имплантируемых ионов, концентрации носителей в образце до

облучения. Авторы работы считают, что стабилизация концентрации обусловлена квазилокальными уровнями в зоне проводимости, созданными вакансиями теллура. Определенная по концентрации электронов энергия квазилокального состояния оказалась равной 0,055 эВ при 0 К и 0,005 эВ при 300 К, в удовлетворительном согласии с результатами описанных выше теоретических расчетов. В твердом растворе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  уровень смещался в запрещенную зону по мере роста  $x$ .

Обращает на себя внимание удивительная близость энергии вакансионного квазилокального состояния, ее зависимости от температуры и содержания Sn с соответствующими параметрами уровня, наблюдаемого в образцах  $\text{PbTe}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , легированных индием. Это совпадение дало основание Волкову и Панкратову<sup>54</sup> предположить, что и в образцах, легированных индием, уровень создается не атомами In, а вакансиями Te. Однако для подтверждения этой гипотезы необходимо выяснить, как при легировании In образуются вакансии в концентрации  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , почему они не влияют на плотность вещества<sup>8</sup>, почему на них не наблюдаются парамагнитные эффекты, в то время как в чистых образцах без In они имеют место<sup>116-119</sup>, и объяснить опыты по дополнительному легированию йодом и натрием, описанные в п. 3, а).

#### в) Самокомпенсация и уровни комплексов собственных дефектов

Одним из проявлений квазилокальных состояний является малость концентрации свободных носителей по отношению к концентрации введенных примесей. Однако качественно тот же результат может быть вызван совершенно другим явлением — самокомпенсацией доноров или акцепторов собственными дефектами, например, вакансиями. Сущность самокомпенсации состоит в том, что при введении в образец электрически активных примесей становится энергетически выгодно образование собственных дефектов решетки, дающих носители заряда противоположного знака. В результате самокомпенсации изменение концентрации носителей существенно меньше концентрации введенных примесей.

При введении в халькогениды свинца и их аналоги больших количеств доноров (I, Cl, In, Ga) наблюдается значительное (на порядок и больше) увеличение растворимости сверхстехиометрического теллура, а при легировании акцепторами (Tl, Na) возрастает растворимость избыточного свинца<sup>56, 58, 78, 87, 121</sup>. Это явление было использовано для вариации степени заполнения примесных состояний In, Ga, Tl и концентрации свободных носителей. Управлять этим процессом трудно, особенно при выращивании кристаллов из расплава.

С помощью самокомпенсации были получены весьма низкие концентрации носителей в  $\text{PbSe}$  и  $\text{PbS}$ , легированных Tl и Na<sup>58, 78</sup>. Эффект самокомпенсации необходимо принимать во внимание и при обсуждении влияния других примесей, например Ga и Cd, относительно уровней которых нет полной ясности. Возможно, низкие концентрации носителей при легировании галлием твердых растворов на основе  $\text{PbTe}$ <sup>88, 90</sup> при  $N_{\text{Ga}} \leq 0,5 \text{ ат. \%}$  обусловлены именно самокомпенсацией, а не локальными состояниями в запрещенной зоне.

Последние также не исключены, однако они не обязательно связаны с атомами Ga. В  $\text{PbSe}$  и  $\text{PbS}$ , легированных Tl и Na, при высокой степени компенсации (более 0,95) сверхстехиометрическим свинцом были обнаружены акцепторные состояния глубоко в запрещенной зоне<sup>122</sup>. Их концентрация на 2 порядка ниже содержания примеси, а энергия не зависит от ее сорта (Tl или Na). Авторы предположили, что эти состояния связаны с комплексами собственных дефектов (например, бивакансиями), образование которых в указанных количествах весьма вероятно, поскольку концентрация монодефектов в исследованных образцах достигает  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ .



## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, выполненные в последнее десятилетие и изложенные в настоящем обзоре, существенно расширили сведения и представления о поведении примесей и дефектов в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$ . Эксперименты с большой степенью достоверности доказали существование глубоких локализованных и резонансных состояний, открыли новые, часто неожиданные и необычные возможности управления свойствами материалов, используемых в ИК технике, термоэлектричестве, тензометрии и других областях полупроводниковой техники. В области теории выдвинуты интересные гипотезы и развит новый подход к описанию и расчетам как зонной структуры, так и локальных и резонансных уровней.

Данные, приведенные в обзоре, свидетельствуют о нетривиальности проблем, связанных с примесными состояниями в полупроводниках типа  $A^{IV}B^{VI}$ , и, по нашему мнению, убедительно обосновывают необходимость расширения фронта исследований в этой области. К числу первоочередных задач следует отнести уточнение характеристик состояний, возникающих при легировании элементами III группы, уровней, связанных с собственными дефектами и их комплексами, выяснение структуры дефектов, ответственных за те или иные уровни. Дальнейшего экспериментального изучения требуют примеси кадмия, цинка, висмута, другие гетеро- и изовалентные примеси. В качестве актуальных теоретических проблем можно назвать выяснение генетической связи примесных уровней с энергетическими зонами, механизма долговременной релаксации, взаимодействия между электронами на одном примесном центре, механизма сверхпроводимости.

Все указанные задачи, помимо научного, представляют значительный практический интерес.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца  $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $PbS$ . — М.: Наука, 1968.
2. Tung Y. W., Cohen M. L. — Phys. Lett. Ser. A, 1969, v. 29, p. 236.
3. Allgaier R. S., Houston B. B. — Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 5, p. 2186.
4. Грузинов Б. Ф., Константинов П. П., Мойжес Б. Я., Равич Ю. И., Сысоева Л. М. — ФТП, 1976, т. 10, с. 497.
5. Коэн М., Глэдстоун Г., Йенсен М., Шриффер Дж. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов. — М.: Мир, 1972.
6. Wrobel J. S., Antcliffe G. A., Bate R. T. — J. Nonmetals, 1973, v. 1, p. 247.
7. Heinrich H. — In: Narrow Gap Semiconductors: Proc. of Intern. Summer School. — Nimus, 1980, p. 407.
8. Rosenberg A. I., Grierson R., Wooley I. C., Nicolic C. — Trans. AIME, 1964, v. 230, p. 342.
9. Rosenberg A. I., Wald F. — J. Phys. and Chem. Sol., 1965, v. 26, p. 1079.
10. Niehuus E., Nicke H. — Ann. d. Phys., 1966, Bd. 17, S. 77.
11. Аверкин А. А., Кайданов В. И., Мельник Р. Б. — ФТП, 1971, т. 5, с. 91.
12. Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Черник И. А. — ФТП, 1973, т. 7, с. 759.
13. Лыков С. Н., Черник И. А. — ФТП, 1980, т. 14, с. 47.
14. Ефимова Б. А., Казанская О. А., Кайданов В. И., Коломоец Н. В. — В кн. Тезисы I Всесоюзной конференции «Получение и свойства полупроводниковых соединений типа  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{IV}B^{VI}$  и твердых растворов на их основе». — Москва, 1977, с. 174.
15. Дашевский Э. М., Кайданов В. И., Николасина Л. А., Скипидаров С. Я., Фирсанова Л. А. — Ibidem, с. 173.
16. Черник И. А. — ФТП, 1980, т. 14, с. 80.

16. Драбкин И. А., Ефимова Б. А., Захарюгина Г. Ф., Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Нельсон И. В.—ФТП, 1973, т. 7, с. 794.
17. Вейс А. Н., Кайданов В. И., Равич Ю. И., Рябцева И. А., Уханов Ю. И.—ФТП, 1976, т. 10, с. 104.  
Немов С. А.—ФТП, 1982, т. 16, с. 1130.
18. Винчаков В. Н., Кайданов В. И., Рыков С. А.—ФТП, 1981, т. 15, с. 2235.
19. Голубев В. В., Гречко Н. И., Лыков С. Н., Сабо Е. П., Черник И. А.—ФТП, 1977, т. 11, с. 1704.
20. Лыков С. Н., Равич Ю. И., Черник И. А.—Ibid., с. 1731.
21. Бытенский Л. И., Константинов П. П., Равич Ю. И.—ФТП, 1980, т. 14, с. 1027.
22. Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Германас Н. В.—ФТП, 1972, т. 6, с. 726.
23. Ерасова Н. А., Ефимова Б. А., Захарюгина Г. Ф., Кайданов В. И. Деп. № 3593/75, реф. в сб. ВИМИ «Рипорт», 1975, № 18; Изв. АН СССР. Сер. «Неорганические материалы», 1978, т. 14, с. 870.
24. Дудкин Л. Д., Ерасова Н. А., Кайданов В. И., Калашникова Т. Н., Косолапова Э. Ф.—ФТП, 1972, т. 6, с. 2294.
25. Вейс А. Н., Ерасова Н. А., Захарюгина Г. Ф., Кайданов В. И., Уханов Ю. И.—ФТП, 1974, т. 8, с. 1798.  
Бочарова Т. В., Вейс А. Н., Ерасова Н. А., Кайданов В. И.—ФТП, 1982, т. 16, с. 1462.
26. Дашевский З. М., Ефимова Б. А., Кайданов В. И., Николашина Л. А., Скипидарев С. Я., Фридман И. Н.—В кн. Термоэлектрические материалы и пленки: Материалы Всесоюзного совещания по деформационным и размерным дефектам в термоэлектрических материалах и пленках.—Л., 1976, с. 113.
27. Акимов Б. А., Вадхва Р. С., Зломанов В. П., Рябова Л. И., Чудинов С. М.—ФТП, 1977, т. 11, с. 1077.  
Акимов Б. А., Зломанов В. П., Рябова Л. И., Чудинов С. М., Яценко О. В.—ФТП, 1979, т. 13, с. 1293.
28. Акимов Б. А., Рябова Л. И., Яценко О. В., Чудинов С. М.—Ibid., с. 752.
29. Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Рябова Л. И., Соковишин В. В., Чудинов С. М.—ФТП, 1982, т. 24, с. 1026.
30. Грузинов Б. Ф., Драбкин И. А., Закоморная Е. В.—В кн. Труды V Всесоюзного симпозиума «Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы».—Львов, 1980, т. I, с. 190.
31. Грузинов Б. Ф., Драбкин И. А., Захарюгина Г. Ф., Матвеевко А. В., Нельсон И. В.—ФТП, 1979, т. 13, с. 330.
32. Гейман К. И., Драбкин И. А., Матвеевко А. В., Можаяев Е. А., Парфенев Р. В.—ФТП, 1977, т. 11, с. 846.
33. Драбкин И. А., Елисеева Ю. Я., Захарюгина Г. Ф., Нельсон И. В., Равич Ю. И.—ФТП, 1974, т. 8, с. 1947.
34. Глобус Р. Р., Дийков Л. К., Малькова Н. Д., Николаева Т. Г.—Цит. в <sup>30</sup> сб., т. I, с. 197.
35. Андреев Ю. В., Гейман К. И., Драбкин И. А., Матвеевко А. В., Можаяев Е. А., Мойжес Б. Я.—ФТП, 1975, т. 9, с. 1879.
36. Мойжес Б. Я., Супрун С. Г.—Письма ЖТФ, 1981, т. 7, с. 494.
37. Anderson P. W.—Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 953.
38. Мойжес Б. Я., Драбкин И. А.—В кн. Проблемы современной физики.—Л.: Наука, 1980, с. 128.
39. Драбкин И. А., Мойжес Б. Я.—ФТП, 1981, т. 15, с. 625.
40. Драбкин И. А., Квантов М. А., Компаниец В. В.—ФТП, 1979, т. 13, с. 2063.
41. Драбкин И. А., Квантов М. А., Компаниец В. В., Костилов Ю. П., Матвеевко А. В.—Цит. в <sup>30</sup> сб., т. II, с. 78.
42. Лыков С. Н., Черник И. А.—ФТП, 1980, т. 14, с. 1861.
43. Драбкин И. А., Квантов М. А., Компаниец В. В., Костилов Ю. П.—ФТП, 1982, т. 16, с. 1276.
44. Кайданов В. И., Нуромский А. Б.—Ibidem, с. 554.
45. Вул Б. М., Воронова И. Д., Калюжная Г. А., Мамедов Т. С.—Рагимова Т. Ш.—Письма ЖЭТФ, 1979, т. 29, с. 21.
46. Вул Б. М., Гришечкина С. П., Рагимова Т. Ш.—ФТП, 1982, т. 16, с. 1452.
47. Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Рябова Л. И., Хохлов Д. Р.—Письма ЖТФ, 1980, т. 6, с. 1269.
48. Лыков С. Н., Черник И. А.—ФТП, 1980, т. 14, с. 1232.
49. Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Богословский С. А., Рябова Л. И., Чудинов С. М.—Письма ЖЭТФ, 1979, т. 29, с. 11.

50. Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Никофоров В. Н., Соковин В. В., Яценко О. Б.—Цит. в <sup>30</sup> сб., т. II, с. 80.
51. Lang D. W., Logan R. A.—Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, p. 635.
52. Кайданов В. И., Немов С. А.—ФТП, 1981, т. 15, с. 542.
53. Волков Б. А., Осипов В. В., Панкратов О. А.—ФТП, 1980, т. 14, с. 1385.
54. Волков Б. А., Панкратов О. А.—ДАН СССР, 1980, т. 255, с. 93; Препринты ФИАН СССР, №№ 127, 130.—Москва, 1980.
55. Каган Ю., Кикоин К. А.—Письма ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 367.
56. Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов С. А.—Цит. в <sup>13</sup> сб., с. 172.
57. Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов С. А.—ФТП, 1979, т. 13, с. 1011.
58. Бытенский Л. И., Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов А. С., Равич Ю. И.—ФТП, 1980, т. 14, с. 74.
59. Вейс А. Н., Немов С. А., Гуссар В. А., Кайданов В. И., Кумзеров С. А., Уханов Ю. И.—ФТП, 1977, т. 11, с. 699.
60. Кайданов В. И., Немов С. А., Новичков А. И., Нуромский А. Б.—Ibid., с. 1187.
61. Вейс А. Н., Кайданов В. И., Немов С. А.—ФТП, 1978, т. 12, с. 1599.
62. Вейс А. Н., Кайданов В. И., Немов С. А., Емелин С. Н., Ксендзов А. Д., Шалабутов Ю. К.—ФТП, 1979, т. 13, с. 185.
63. Вейс А. Н., Немов С. А.—Ibid., с. 2384.
64. Вейс А. Н., Кайданов В. И., Немов С. А.—ФТП, 1980, т. 14, с. 1054.
65. Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В.—Письма ЖЭТФ, 1982, т. 35, с. 517.
66. Грузинов Б. Ф., Драбкин И. А., Елисеева Ю. Я., Лев Е. Я., Нельсон И. В.—ФТП, 1979, т. 13, с. 1308.
67. Вейс А. Н., Немов С. А., Половинкин В. А., Уханов Ю. И.—ФТП, 1977, т. 11, с. 995.
68. Вейс А. Н., Немов С. А.—ФТП, 1981, т. 15, с. 1237.
69. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.—М.: Наука, 1974, с. 633, 686.
70. Боровикова Р. П., Ефимова Б. А., Казанская О. А., Косолапова Э. Ф.—Изв. АН СССР. Сер. «Неорганические материалы», 1976, т. 12, с. 1749.
71. Константинов П. П., Лыков С. Н., Равич Ю. И., Черник И. А.—ФТТ, 1982, т. 24, с. 3530.
72. Черник И. А., Лыков С. Н.—Письма ЖЭТФ, 1981, т. 7, с. 94.
73. Черник И. А., Лыков С. Н.—ФТТ, 1981, т. 23, с. 1400.
74. Черник И. А., Лыков С. Н.—Ibid., т. 23, с. 2956.
75. Черник И. А., Лыков С. Н.—Ibid., с. 3548.
76. Казьмин С. А., Лыков С. Н., Парфеньев Р. В., Черник И. К., Шамшур Д. В.—ФТТ, 1982, т. 24, с. 1462.
77. Gubser D. U., Hein R. A.—Sol. State Comm., 1974, v. 15, p. 1039.
78. Вейс А. Н., Кайданов В. И., Крупицкая Р. Ю., Мельник Р. Б., Немов С. А.—ФТП, 1980, т. 14, с. 2349.
79. Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. П.—ФТП, 1982, т. 16, с. 1734.
80. Ерасова Н. А., Лыков С. Н., Черник И. А.—ФТТ, 1983, т. 25, с. 269.
81. Черник И. А., Лыков С. Н., Гречко Н. И.—ФТТ, 1982, т. 24, с. 2931.
82. Буккель В. Сверхпроводимость.—М.: Мир, 1975.
83. Kesck B., Schmid A.—J. Low Temp. Phys., 1976, v. 24, p. 611.
84. Ting C. S., Talwar D. N., Ngai K. L.—Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 1213.
85. Кулик И. О., Педан А. Г.—ЖЭТФ, 1980, т. 79, т. 1469.
86. Мойжес Б. Я.—Письма ЖТФ, 1981, т. 7, с. 570.
87. Вейс А. Н., Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Уханов Ю. И.—ФТП, 1973, т. 7, с. 928.
88. Бушмарина Г. С., Грузинов Б. Ф., Драбкин И. А., Лев Е. Я., Нельсон И. В.—ФТП, 1977, т. 11, с. 1874.
89. Аверкин А. А., Бушмарина Г. С., Драбкин И. А., Санфиоров Ю. З.—ФТП, 1981, т. 15, с. 197.
90. Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Рябова Л. И., Хохлов Д. Р., Чудинов С. М., Яценко О. В.—Письма ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 304.
91. Вейс А. Н., Глебова Е. В.—Изв. вузов. Сер. «Физика», 1984.
92. Herman F., Skillman S. Atomic Structure Calculations.—Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1963.
93. Weiser K.—Phys. Rev. Ser. B., 1981, v. 23, p. 2741.
94. Чащин С. П., Гужова И. П., Барышев Н. С., Харпионовский Ю. С., Ежова Л. Н., Андрамонов В. С.—ФТП, 1977, т. 11, с. 981.

95. Чащин С. П., Барышев Н. С., Гужова И. П., Ежова Л. Н., Харноновский Ю. С.—ФТП, 1978, т. 12, с. 2404.
96. Чащин С. П., Гужова И. П., Барышев Н. С., Харноновский Ю. С.—Ibid., с. 2387; 1979, т. 13, с. 822; 1981, т. 15, с. 572.
97. Вейс А. Н., Немов С. А.—ФТП, 1979, т. 13, с. 1661.
98. Абрютин Т. П., Гейман К. И., Гирич Б. Г., Гуреев Д. М., Засавицкий И. И., Матвеев А. В., Мацонашвили Б. Н., Николаев М. И., Пелевин О. В., Шотов А. П.—ФТП, 1981, т. 15, с. 949.
99. Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Шапиро Л. А.—ФТП, 1972, т. 6, с. 2140.
100. Виноградова М. Н., Гурьева Е. А., Жарский В. И., Зарубо С. В., Прокофьева Л. В., Дедегкаев Т. Т., Крюков И. И.—ФТП, 1978, т. 12, с. 663.
101. Сизов Ф. Ф., Тетеркин В. В., Прокофьева Л. В., Гурьева Е. А.—ФТП, 1980, т. 14, с. 1788.
102. Белокопъ С. А., Громовой Ю. С., Лакеев В. М., Пелевин О. В., Сизов Ф. Ф., Тетеркин В. В.—В кн. Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов.—М., 1982, с. 29.
103. Лашкарев Г. В., Кикодзе Р. О., Радченко М. В., Слынько Е. И., Марчук И. З.—ФТП, 1979, т. 13, с. 1548.
104. Лашкарев Г. В., Радченко М. В., Сизов Ф. Ф., Слынько Е. И., Тетеркин В. В.—УФЖ, 1981, т. 26, с. 1173.
105. Прокофьева Л. В., Виноградова М. Н., Зарубо С. В.—ФТП, 1980, т. 14, с. 2201.
106. Прокофьева Л. В., Зарубо С. В., Насредин Ф. С., Серегин П. П.—Письма ЖЭТФ, 1981, т. 33, с. 14.
107. Прокофьева Л. В., Насредин Ф. С., Серегин П. П.—Цит. в <sup>102</sup> сб.—С. 230.  
Гурьева Е. А., Виноградова М. Н., Зарубо С. В., Никулин Ю. А., Прокофьева Л. В.—Ibidem, с. 32.  
Виноградова М. Н., Гарцман К. Г., Теденкаев Т. Т., Жукова Т. Б., Зарубо С. В., Прокофьева Л. В.—Ibid.—С. 185.
108. Parada N. J., Pratt G. W.—Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 180.
109. Parada N. J.—Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 3, p. 2042.
110. Pratt G. W.—J. Nonmetals, 1973, v. 1, p. 103.
111. Hemstreet L. A.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 2260; v. 12, p. 1212.
112. Панкратов О. А., Волков Б. А.—Цит. в <sup>30</sup> сб.—Ч. II, с. 19.
113. Lishka K., Huber W., Lopez-Otero A., Heinrich H., Haas L. D.—In: Physics of Semiconductors: Proc. of 14th Intern. Conference on Physics of Semiconductors. Edinburgh, 1978.—Bristol; London, 1979, p. 249.
114. Palmethofer L., Heinrich H., Benka O., Rescheneder W.—Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, p. 557.
115. Palmethofer L., Lierlinger E., Heinrich H., Haas L. D.—J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 4128.
116. Сизов Ф. Ф., Орлецкий В. Б., Радченко М. В.—ФТП, 1980, т. 14, с. 2117.
117. Браташевский Ю. А., Прозоровский В. Д., Харноновский Ю. С.—ФТП, 1977, т. 11, с. 195; ФНТ, 1977, т. 3, с. 120, 1185.
118. Браташевский Ю. А., Набережных В. П., Николаенко Ю. М., Прозоровский В. Д., Харноновский Ю. С.—Цит. в <sup>30</sup> сб., т. I, с. 188.
119. Багинский В. М., Дмитриев А. И., Лашкарев Г. В., Орлецкий В. Б., Радченко М. В.—В кн. Материалы IV Всесоюзного симпозиума «Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы».—Львов, 1975, ч. III, с. 51.
120. Кучеренко И. В., Свистов А. Е., Шотов А. П.—ФТП, 1981, т. 15, с. 890; 1982, т. 16, с. 1108.
121. Бытенский Л. И., Кайданов В. И., Кутейников Р. Ф., Мельник Р. Б., Немов С. А., Равич Ю. И.—ФТП, 1981, т. 15, с. 981.