

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности

С.А. Немов, Ю.И. Равич

Систематизированы экспериментальные данные и обобщены результаты исследований явлений переноса, оптического поглощения, низкотемпературной теплоемкости, туннельной спектроскопии, магнитной восприимчивости, сверхпроводимости и самокомпенсации в халькогенидах свинца PbTe, PbSe, PbS и твердых растворах на их основе, легированных акцепторной примесью таллия. С единых позиций в рамках концепции резонансных состояний TI, расположенных на фоне валентной зоны исследованных полупроводников, объяснены наблюдаемые особенности физических свойств. Сделаны оценки параметров примесных резонансных состояний и определена их зависимость от температуры, давления и состава материалов.

PACS numbers: 71.20.-b, 71.55.-i, 74.70.-b, 78.90.+t

Содержание

1. Введение (817).
 2. Явления переноса при легировании таллием (818).
 - 2.1. Электронный спектр полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$.
 - 2.2. Примесные состояния таллия. 2.3. Явления переноса при двойном легировании.
 3. Рассеяние дырок на примесных атомах таллия (824).
 - 3.1. Подвижность дырок и термоэдс в халькогенидах свинца, легированных таллием. 3.2. Резонансное рассеяние при двойном легировании. 3.3. Термоэлектрическая эффективность при резонансном рассеянии. 3.4. Низкотемпературные аномалии сопротивления.
 4. Спектроскопия резонансных уровней (831).
 - 4.1. Оптическое поглощение. 4.2. Низкотемпературная теплоемкость. 4.3. Туннельная спектроскопия. 4.4. Магнитная восприимчивость.
 5. Сверхпроводимость, обусловленная резонансными состояниями (834).
 - 5.1. Сверхпроводимость в PbTe, легированном таллием.
 - 5.2. Сверхпроводимость в PbTe при двойном легировании.
 - 5.3. Сверхпроводимость в твердых растворах на основе PbTe.
 6. Самокомпенсация акцепторного действия таллия собственными дефектами (838).
 - 6.1 Самокомпенсация таллия в PbSe. 6.2. Самокомпенсация в PbTe:TI. 6.3. Самокомпенсация в PbS:TI. 6.4. Примесные состояния в компенсированных образцах халькогенидов свинца.
 7. Заключение (841).
- Список литературы (841).

1. Введение

— Таллий — отличная акцепторная примесь.
— От других.

Из ТВ программы

Поиск и исследование примесных состояний, создаваемых элементами III группы Периодической таблицы в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$, начались после открытия Кайдановым с сотрудниками в начале семидесятых годов резонансных состояний индия в зоне проводимости теллурида свинца, которые обладали рядом интересных свойств. Прежде всего, была обнаружена стабилизация (пиннинг) уровня Ферми, приводящая, в частности, к необычайно высокой пространственной однородности образцов по концентрации носителей тока [1–4]. И это несмотря на наличие большого количества примесей, распределенных по образцу не вполне однородно. Положение уровня Ферми непосредственно определяется энергией резонансных (квазилокальных) состояний, которая оказывается зависящей от температуры, давления и состава кристалла. Обнаружение примесных состояний In открыло новые пути управления свойствами соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ и их рабочими характеристиками. Поэтому как с научной, так и с практической точек зрения оказалась важной задача обнаружения и детального изучения примесных состояний, создаваемых другими примесями (в том числе примесью таллия) в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$.

Если индий оказывает на PbTe ограниченное воздействие как донор, то таллий в халькогенидах свинца является глубоким акцептором. Первоначально ожидалось, что таллий, как и индий, образует резонансные уровни, стабилизирующие химический потенциал, но не в зоне проводимости, а в валентной зоне. Такие уровни были действительно обнаружены [5–8], однако реальность оказалась богаче и многообразнее предварительных ожиданий. Несмотря на ряд общих черт, свойства

С.А. Немов, Ю.И. Равич. Радиофизический факультет, Санкт-Петербургский государственный технический университет, 195251 Санкт-Петербург, ул. Политехническая 29, Россия
Тел. (812) 552-96-71
E-mail: nemov@twonet.stu.neva.ru; ravich@twonet.stu.neva.ru

Статья поступила 1 сентября 1997 г.,
после доработки 16 февраля 1998 г.

примесных состояний таллия и индия существенно различались, и каждая из двух совокупностей свойств оказалась по-своему уникальной. Среди особенностей халькогенидов свинца с примесью индия выделяется долговременная релаксация неравновесного распределения электронов с характерными временами до нескольких часов, наблюдаемая при низких (гелиевых) температурах [9, 10]. Долговременная релаксация была объяснена перестройкой кристаллической решетки вблизи примесного атома при изменении зарядового состояния примеси. В частности, Волков, Осипов и Панкратов [11, 12] развили теорию, основанную на предположении, что примесь индия в PbTe является ян-теллеровским центром. С перестройкой решетки связано эффективное притяжение между двумя локализованными на примеси электронами, существование которого было предположено в работах [13–15]. Другими словами, электроны в локализованном на атоме индия состоянии описываются моделью центров с отрицательной корреляционной хаббардовской энергией, предложенной Андерсоном [16] для аморфных полупроводников. При больших концентрациях примеси In (порядка 3–20 ат. %) наблюдалась прыжковая проводимость по локализованным примесным состояниям [17, 18]. Анализируя зависимость прыжковой проводимости от концентрации In, Равич, Немов и Прошин [19] показали, что радиус локализации примесной волновой функции очень мал (порядка 6 Å).

Ни долговременная релаксация, ни отрицательная хаббардовская энергия, ни прыжковая проводимость не наблюдались в халькогенидах свинца при легировании таллием, зато был обнаружен целый ряд других, не менее ярких и часто неожиданных в момент открытия явлений. Здесь стоит упомянуть сверхпроводимость с необычайно большой для полупроводников критической температурой, резонансное рассеяние дырок, низкотемпературную теплоемкость (обусловленную резонансными состояниями таллия), аномалии сопротивления (подобные эффекту Кондо), сильную самокомпенсацию акцепторного действия таллия собственными дефектами кристаллической решетки. Описанию экспериментального исследования этих эффектов и посвящен настоящий обзор.

2. Явления переноса при легировании таллием

2.1. Электронный спектр полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$

Изложению результатов поиска и исследования примесных состояний таллия предпослано краткое рассмотрение свойств полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$, существенных с точки зрения проблемы примесных состояний. Основное внимание в последующем описании уделено особенностям структуры энергетических зон халькогенидов свинца. Более подробно со свойствами халькогенидов свинца можно ознакомиться по книге [20] и ряду обзоров, например [21].

Халькогениды свинца кристаллизуются в решетке типа NaCl, характерной для ионных кристаллов. Здесь природа химической связи весьма сложна и приближается к ионно-ковалентно-металлической [22]. Если упрощенно представить себе связь как чисто ионную, то можно предположить, что двухвалентный атом свинца отдает два электрона на связь с атомами халькогена и остается в виде иона Pb^{+2} , а атомы халькогена несут

двукратный отрицательный заряд. Ионность решетки проявляется в значительной (на порядок величины) разнице между статической ϵ_0 и высокочастотной ϵ_∞ диэлектрическими проницаемостями (см. таблицу). Большая по величине ϵ_0 испытывает сильную зависимость от температуры (по закону $(T - T_c)^{-1}$, $T_c < 0$ К) и концентрации носителей тока (в таблице приведены результаты лишь некоторых измерений). Величина и температурная зависимость ϵ_0 свидетельствуют о близости фазового состояния халькогенидов свинца к сегнетоэлектрическому переходу, который реализуется в SnTe, GeTe и их твердых растворах с халькогенидами свинца. Разница между ϵ_0 и ϵ_∞ порождена различием между частотами продольных и поперечных оптических фононов и существованием мягкой поперечной моды.

Таблица. Некоторые параметры халькогенидов свинца

Параметр	PbTe	PbSe	PbS
ϵ_g , эВ ($T = 0$ К)	0,187	0,145	0,283
$\Delta\epsilon_v$, эВ ($T = 0$ К)	0,17	~ 0,3	$\geq 0,3$
$m_{\parallel p}^*/m_0$	0,31	0,068	0,105
$m_{\perp p}^*/m_0$	0,022	0,034	0,075
$m_{\parallel n}^*/m_0$	0,24	0,070	0,105
$m_{\perp n}^*/m_0$	0,024	0,040	0,080
u_p , см ² /В с ($T = 300$ К)	840	1000	620
u_n , см ² /В с ($T = 300$ К)	1730	1000	610
ϵ_0 ($T = 300$ К)	414	204	169
ϵ_∞	33	23	17

Примечание. Имеется значительный разброс в величинах, полученных различными методами разными исследователями. В таблице приведены типичные значения, вошедшие в монографию [20] и справочник [22].

Зонные параметры халькогенидов свинца качественно близки друг к другу. Во всех трех соединениях энергетическая щель ϵ_g относительно мала (см. таблицу). Эта щель ограничена главными экстремумами электронной и дырочной зон, расположенными в одной и той же точке L зоны Бриллюэна. Вблизи края собственного поглощения разрешены прямые оптические переходы. Следствиями указанных свойств являются почти что зеркальность законов дисперсии электронов вблизи краев электронной и дырочной зон, малость эффективных масс и сильная непараболичность кейновского типа.

Если за центр инверсии решетки принять узел свинца, блоховские амплитуды волновых функций электронов в минимумах зоны проводимости являются нечетными функциями с симметрией L_6^- , а в максимумах валентной зоны — четными с симметрией L_6^+ . Волновые функции электронов в валентной зоне могут быть построены в основном из p -функций халькогена, а в зоне проводимости — из p -функций свинца [23–25]; s -уровни свинца и халькогена расположены значительно ниже валентных p -зон халькогена. Изоэнергетические поверхности вблизи экстремумов являются эллипсоидами вращения, вытянутыми в направлениях $\langle 111 \rangle$; анизотропия эффективных масс уменьшается от ~ 10 до ~ 1 вдоль ряда PbTe–PbSe–PbS.

Кроме главного L -экстремума валентной зоны, имеется второй, дополнительный максимум в точке Σ (рис. 1). Энергетическое расстояние между двумя максимумами валентной зоны имеет наименьшее значение в PbTe ($\Delta\epsilon_v = 0,17$ эВ при $T = 0$ К). С ростом температуры

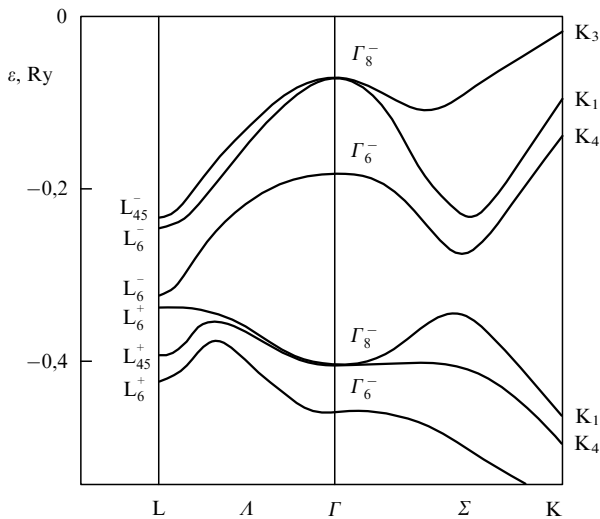


Рис. 1. Энергетический спектр PbTe вблизи запрещенной зоны [20].

во всех трех халькогенидах свинца ширина запрещенной зоны ε_g увеличивается, $\partial\varepsilon_g/\partial T \approx 4 \times 10^{-4}$ эВ K^{-1} при $T > 50$ К, а зазор между двумя максимумами валентной зоны уменьшается приблизительно с той же скоростью. Из этого следует, что при температуре около 450 К Σ -экстремум в PbTe имеет ту же энергию, что и L -экстремум, а при более высоких температурах край валентной зоны определяется Σ -максимумом, энергетическая щель становится "непрямой" и не зависит от температуры. В PbSe и PbS энергетический зазор между валентными подзонами значительно больше, чем в PbTe, и дополнительный максимум всегда ниже L -максимума.

По мере приложения давления ширина запрещенной зоны уменьшается во всех трех халькогенидах свинца, $\partial\varepsilon_g/\partial P \approx -8 \times 10^{-6}$ эВ бар $^{-1}$, при этом зазор между валентными подзонами увеличивается, т.е. действие давления эквивалентно понижению температуры.

При замещении атомов свинца оловом в PbTe и PbSe энергетическая щель ε_g также сужается, так что в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с ростом x достигается бесщелевое состояние. Затем происходит инверсия экстремумов, и в твердых растворах с большим содержанием Sn главный экстремум зоны проводимости соответствует симметрии L_6^+ -типа, а валентной зоны — L_6^- -типа.

Эффективные массы вблизи L -экстремумов изменяются приблизительно пропорционально ε_g при вариациях температуры, давления и состава твердого раствора, что обуславливает, в частности, значительную температурную зависимость эффективных масс.

При температурах выше ~ 50 К основными механизмами рассеяния электронов и дырок считаются их рассеяние на акустических фононах и полярное рассеяние на оптических фононах [26]. По-видимому, часть рассеяния, приписываемого акустическим фононам, в действительности обусловлена неполярным взаимодействием с оптическими фононами и междолинными переходами. При низких температурах доминирует слабое рассеяние на примесных атомах и дефектах, а подвижность носителей превышает 10^6 см 2 (Вс) $^{-1}$.

Соединения $A^{IV}B^{VI}$ кристаллизуются со значительными отклонениями от стехиометрии, что обуслови-

вает наличие большого количества (обычно порядка $10^{18} - 10^{19}$ см $^{-3}$) электрически активных собственных дефектов, например вакансий в подрешетках металла или халькогена. По теоретическим оценкам и электрофизическим данным вакансии свинца (избыточный атом халькогена) дает 2 дырки, а вакансия халькогена (избыток свинца) — 2 электрона. Электроактивное легирование осуществляется также примесями — донорами (галогенами, In, Ga, Bi и др.) и акцепторами (щелочными металлами, Tl и др.).

Вследствие высокой диэлектрической проницаемости и малой эффективной массы носителей при высокой концентрации примесей и собственных дефектов кулоновский потенциал примесей и вакансий не создает мелких водородоподобных примесных уровней, однако возможно появление глубоких и резонансных состояний благодаря некулоновской части примесного потенциала. Как уже упоминалось во Введении, при легировании $A^{IV}B^{VI}$ примесью In возникают квазилокальные уровни в зоне проводимости халькогенидов свинца [1–3], лежащие на 0,07 эВ выше дна зоны проводимости в PbTe при $T = 4$ К. С ростом температуры эти уровни приближаются к краю энергетической щели, а затем становятся локальными уровнями в щели. При низких температурах тот же эффект вызывает замена атомов Pb оловом, так что в SnTe уровни индия обнаруживаются в валентной зоне и вновь становятся резонансными.

Наличие квазилокальных уровней In в PbTe вызывает ярко выраженную стабилизацию химического потенциала, в частности, при дополнительном легировании донорной примесью йода, которая не создает примесных уровней. Электроны с атомов йода переходят на квазилокальные уровни In, причем химпотенциал и концентрация электронов проводимости почти не изменяются, пока полоса In не заполнится полностью электронами (что происходит практически при $N_I \approx N_{In}$). Опыты по дополнительному легированию позволили прийти к выводу, что емкость примесной полосы оценивается в два состояния, приходящихся на каждый атом индия.

Полученные результаты позволили Кайданову и др. [1–3] предложить модель легирования халькогенидов свинца индием, которая, несмотря на свой несколько упрощенный характер, оказалась плодотворной при объяснении многих наблюдаемых явлений. Причем при легировании не только индием, но и таллием. Согласно этой модели атом индия, занимающий узлы свинца в рассматриваемой кристаллической решетке и имеющий 3 внешних электрона, отдает 2 из них на связь с халькогеном (подобно атому свинца), в результате чего у него остается один s -электрон. Поскольку атомный s -уровень In находится значительно выше s -уровня Pb [27], то s -состояние In занимает уровень несколько выше дна зоны проводимости, и оставшиеся на атоме индия s -электроны оказывают лишь слабое донорное воздействие на PbTe. Имея два состояния на атом In, примесная полоса способна также принимать электроны от дополнительных доноров, т.е. обладает амфотерными (донорно-акцепторными) свойствами.

В модели квазилокальных уровней In энергия взаимодействия электронов, находящихся на одном примесном центре, предполагается пренебрежимо малой. Впоследствии Мойжес и Дабкин [14, 15] модифицировали описанную выше модель, включив в рассмотрение отрицательную корреляционную энергию $U < 0$, т.е.

предположив, что In в PbTe образует отрицательные U -центры. Модель с $U < 0$ объясняет жесткую стабилизацию химпотенциала, а также отсутствие парамагнетизма и ряд других явлений. Однако вследствие большей ее сложности упрощенная модель без межэлектронного взаимодействия по-прежнему широко используется при интерпретации экспериментальных данных, особенно для Tl, в котором величина $|U|$, видимо, невелика.

2.2. Примесные состояния таллия

Основная часть исследований была выполнена на поликристаллических образцах с типичным размером зерна $d \sim 0,1$ мм, полученных металлокерамическим методом и подвергнутых гомогенизирующему отжигу при температуре 650°C в течение 100 часов. Эта технология позволяет изготавливать образцы халькогенидов свинца и твердых растворов на их основе с электрофизическими свойствами, близкими к свойствам монокристаллов.

Состав образцов и содержание примеси таллия контролировались с помощью микрорентгеновского анализатора "Comibax", а содержание примесей Li и Na оценивалось по закладке в шихту и функциональным зависимостям электрофизических параметров образцов.

Исследования, выполненные на монокристаллах, в тексте обзора выделены особо.

Как было сказано выше, согласно экспериментальным данным примесь таллия в халькогенидах свинца играет роль акцептора. Поэтому при поиске примесных состояний Tl в PbTe предполагалось, что если примесь Tl создает резонансные уровни (подобные уровням индия), то искать их надо в валентной зоне.

Если связывать примесные состояния элементов III группы в халькогенидах свинца с атомными s -состояниями примесей, то представляется существенным, что s -уровни Tl имеют энергию приблизительно на 0,2 эВ ниже, чем s -уровни In [27]. Это также наводит на мысль [3], что примесные состояния Tl, если они есть в халькогенидах свинца, располагаются ниже, чем состояния In, возможно, даже и в валентной зоне.

Очевидно, что сложная структура валентной зоны, а также участие в переносе энергии и заряда дырок двух сортов с различными подвижностями существенно усложняют анализ явлений переноса с целью поиска резонансных состояний в глубине валентной зоны. Поэтому для получения более определенной информации о характере влияния примеси таллия на свойства халькогенидов свинца исследования кинетических явлений были начаты с образцов PbSe [5, 28–30], в которых дополнительный экстремум валентной зоны расположен значительно дальше от основного максимума, чем в PbTe. (Заметим, что надежды на более простую картину энергетического спектра в PbSe:Tl по сравнению с PbTe:Tl оправдались не вполне, так как уровни Tl оказались расположенными, как мы увидим далее, глубоко в валентной зоне поблизости от второго экстремума).

Измерения эффекта Холла позволили установить, что вплоть до концентрации таллия $N_{\text{Tl}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ холловская концентрация дырок p при 77 К растет пропорционально N_{Tl} , причем каждый атом Tl создает одну дырку в валентной зоне. Этот результат просто объясняется тем, что элемент III группы Tl имеет во внешней оболочке на один электрон меньше, чем заме-

щаемый им атом Pb из IV группы, и таллий, в отличие от индия, не уменьшает число состояний в валентной зоне. В области больших концентраций таллия функция $p(N_{\text{Tl}})$ при $T = 77$ К демонстрирует тенденцию к насыщению (см. рис. 2), причем предельная концентрация дырок $1,2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в несколько раз ниже растворимости Tl в PbSe (приблизительно 2 ат. % при 300°C [31]). Сравнение халькогенидов свинца с примесью таллия с теми же материалами, легированными Na, показывает, что качественно температурные зависимости коэффициентов Холла и Зеебека сохраняют при легировании таллием форму, обусловленную влиянием второй валентной зоны. Однако при тех же холловских концентрациях дырок температурные зависимости значительно усиливаются, максимум коэффициента Холла смещается в область более низких температур, а его абсолютная величина растет в PbSe и PbS и уменьшается в PbTe.

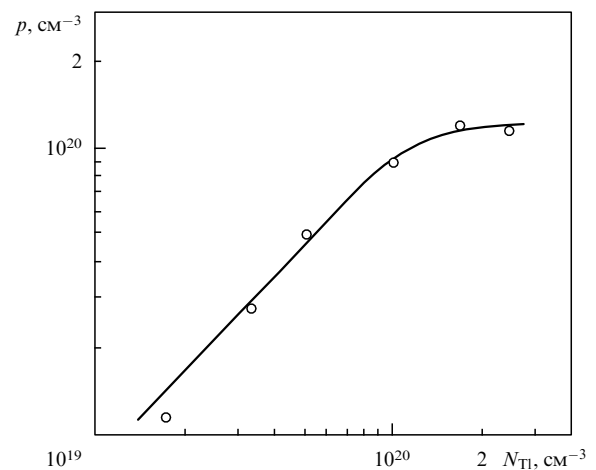


Рис. 2. Зависимость максимальной при данном содержании таллия концентрации дырок от количества Tl в образцах PbSe при 77 К [28].

Обнаруженные при высоких температурах закономерности в PbSe:Tl были объяснены тепловыми забросами дырок в полосу резонансных состояний, аналогичных состояниям In в PbTe, но расположенных в глубине валентной зоны. В рамках этой модели отклонение от линейной зависимости p от N_{Tl} в области низких температур связано с заполнением дырками примесной полосы Tl. Произведенная при $T = 77$ К оценка положения примесной полосы Tl по величине предельной холловской концентрации дырок дала значение на $\varepsilon_i \approx (0,26 \pm 0,02)$ эВ ниже потолка валентной зоны, т.е. выше второго экстремума, но довольно близкое к нему.

Анализ температурной зависимости коэффициента Холла в образцах с концентрацией таллия, значительно меньшей предельной, позволил оценить положение примесной полосы Tl в области высоких температур: с ростом температуры полоса смещается в сторону края валентной зоны со скоростью $d\varepsilon_i/dT \approx -(1-2) \times 10^{-4} \text{ эВ К}^{-1}$.

Одновременно с описанными закономерностями при легировании PbSe таллием вблизи концентрации насыщения наблюдались заметное снижение холловской подвижности и абсолютной величины коэффициента

Нернста – Эттингсгаузена, а также минимум на концентрационных зависимостях величины коэффициентов Зеебека и Нернста – Эттингсгаузена. Эти явления, также свидетельствующие о резонансных состояниях таллия, мы рассмотрим ниже (раздел 3.1).

Экспериментальные данные, подобные приведенным выше, были получены также для PbTe:Tl [6] и PbS:Tl [7]. Предельные концентрации дырок, достигнутые путем легирования таллием, составили $9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в PbTe и $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в PbS, что соответствовало энергии резонансных состояний 0,20 эВ в PbTe и 0,15 эВ в PbS при 77 К. Таким образом, в PbTe примесные уровни электронов расположены немного ниже второго максимума валентной зоны (т.е. слегка углубляются во вторую валентную зону), тогда как в PbS они расположены между основным и дополнительным экстремумами валентной зоны.

Смещение полосы резонансных состояний Tl при изменении температуры оказалось приблизительно одинаковым во всех трех халькогенидах свинца. Малость этого смещения означает, что во всем доступном интервале изменения температур примесные уровни Tl, в отличие от уровней In, не выходят из валентной зоны. Поэтому не следует ожидать проявлений прыжковой проводимости, которая наблюдалась при легировании PbTe [17] и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [18, 19] индием в условиях, когда примесные состояния смещаются из зоны проводимости в запрещенную зону или находятся на самом краю зоны проводимости.

Величина ϵ_i в халькогенидах свинца, легированных Tl, уменьшается с ростом температуры, как и энергетический зазор между двумя максимумами валентной зоны, и, таким образом, примесные состояния существенно не удаляются от края второй валентной зоны. В любом случае резонансные состояния таллия наблюдаются на фоне непрерывного зонного спектра при относительно большой плотности состояний в валентной зоне. Поэтому следует ожидать значительной гибридизации примесных и зонных состояний и заметного уширения полосы примесных состояний. Ширину примесной полосы, обусловленную гибридизацией, мы рассмотрим ниже в связи с резонансным рассеянием дырок на Tl (раздел 3.1); здесь же обсудим две другие причины уширения, а именно перекрытие примесных волновых функций и разброс квазилокальных уровней Tl благодаря неоднородности состава твердого раствора.

Анализ явлений переноса в PbSe:Tl и PbS:Tl не обнаружил какой-либо зависимости положения примесной полосы от концентрации Tl вплоть до самых высоких ее значений (до предела растворимости). Отсюда можно сделать вывод о слабом перекрытии примесных волновых функций и малости радиуса локализации, по порядку величины не превышающего 10 Å. Полученная оценка сверху свидетельствует о сильной локализации примесной волновой функции. Отсюда также следует, что перекрытие волновых функций не должно приводить к заметному уширению примесных уровней, т.е. к вымыванию квазилокальных состояний в примесную зону. В PbTe:Tl при содержании таллия $N_{\text{Tl}} \geq 0,3$ ат.% наблюдается зависимость положения примесного уровня от содержания таллия в образцах [32], что свидетельствует о несколько большем перекрытии волновых функций.

Примесные состояния Tl изучались различными методами, включая измерения и анализ процессов пере-

носа, а также в различных твердых растворах типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ на основе халькогенидов свинца: $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0,5$) [33], $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) [34] и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) [35].

Значительное различие в положении примесной полосы Tl в PbSe и PbS (около 0,1 эВ) позволяет предположить, что величина ϵ_i существенно зависит от состава твердого раствора $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$. Это означает также, что можно ожидать значительного уширения примесной полосы, связанного с неупорядоченностью распределения атомов Se и S по узлам подрешетки халькогена. Эффект уширения должен быть максимальным в твердом растворе при $x = 0,5$. В связи с этим исследовались электрофизические свойства $\text{PbSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ с 1,2 ат.% таллия при различных содержаниях натрия (акцептор) и избытке свинца (донор), позволяющих изменять концентрацию дырок в обе стороны по отношению к концентрации в образце, легированном только таллием.

Качественно зависимости коэффициентов Холла и Зеебека от температуры и концентрации дырок были подобны наблюдаемым в бинарных соединениях. Но концентрационная зависимость коэффициента Холла, имеющая широкий максимум при $p \approx 4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, свидетельствовала в пользу существования широкой примесной полосы таллия. Оценки положения ϵ_i и ширины полосы Γ при комнатной температуре привели к следующим значениям: $\epsilon_i \approx (0,18 \pm 0,03) \text{ эВ}$ и $\Gamma \approx 0,1 \text{ эВ}$. Значение ϵ_i близко к среднему между соответствующими величинами для PbSe и PbS, что ведет к приблизительно линейному изменению $\epsilon_i(x)$ со скоростью $d\epsilon_i/dx \approx -0,12 \text{ эВ}$. Значительное уширение Γ , подтвержденное оптическими измерениями (раздел 4.1), связано с возможностью различных вариантов расположения атомов Se и S в ближайшей координационной сфере по отношению к атому Tl, замещающему Pb в кристаллической решетке.

Экспериментальные данные по эффекту Холла для твердого раствора $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x\text{Tl}$ и их анализ показали, что при увеличении x примесная полоса Tl смещается приблизительно по линейному закону вглубь валентной зоны до ее положения, соответствующего случаю PbSe. Температурный коэффициент ϵ_i равен $d\epsilon_i/dT \approx -2 \times 10^{-4} \text{ эВ К}^{-1}$, т.е. температурная зависимость ϵ_i в твердых растворах $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ приблизительно та же, что и в "чистых" халькогенидах PbTe и PbSe.

Что касается твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:Tl}$, легированного 2 ат.% таллия, то при замещении свинца оловом примесная полоса Tl настолько быстро смещается вглубь валентной зоны с ростом x , что уже при $x \geq 0,1$ полоса Tl углубляется во вторую валентную зону и перестает влиять на явления переноса. Практически все дырки делокализируются и концентрация дырок в зоне близка к N_{Tl} . Примесная полоса, оказавшись на фоне зонных состояний с высокой плотностью, заметно размывается, как вследствие гибридизации примесных и зонных состояний, так и благодаря флуктуациям состава твердого раствора.

Влияние давления P на энергетическое положение резонансных состояний в PbTe, легированном Tl, изучалось одновременно с барических зависимостями параметров сверхпроводимости (разделе 5) [36]. При увеличении давления коэффициент Холла уменьшался, что свидетельствовало об увеличении концентрации дырок

в валентной зоне благодаря переходу части дырок из квазилокальных примесных состояний в делокализованные зонные. Это означает, что с ростом давления примесная полоса Тl уходит вглубь валентной зоны. Предположение, что барическая зависимость коэффициента Холла отражает в основном изменение концентрации легких дырок, приводит к оценке $\delta\varepsilon_i/\delta P \approx (1-2) \text{ мэВ кбар}^{-1}$. Знак и малая величина барического коэффициента ε_i соответствуют данным по температурному смещению полосы резонансных состояний, т.е. определенная часть (порядка четверти) температурной зависимости ε_i обусловлена тепловым расширением кристалла. Учитывая, что энергетический зазор между неэквивалентными экстремумами валентной зоны увеличивается со значительно большей скоростью, следует сделать вывод, что при высоких давлениях вторая валентная зона перестает влиять на явления, связанные с резонансными состояниями таллия.

2.3. Явления переноса при двойном легировании

Приведенные выше результаты исследования явлений переноса в халькогенидах свинца и их твердых растворах, легированных примесью таллия, позволили определить положение полосы резонансных состояний и ее зависимость от температуры, давления и состава твердого раствора. Вместе с тем следует отметить, что сделанный выше вывод о существовании полосы резонансных состояний таллия в валентной зоне халькогенидов свинца был основан главным образом на количественном сравнении данных для образцов с таллием и без него и поэтому без доказательств, полученных другими, описанными далее методами, не может считаться вполне надежным. Более обоснованное доказательство существования резонансных состояний Тl удалось получить при одновременном легировании халькогенидов свинца таллием и дополнительной электрически активной примесью, не создающей примесных состояний.

Именно при двойном легировании выявляется, что примесь таллия стабилизирует уровень Ферми. Согласно описанной выше модели резонансных состояний при содержаниях таллия, соответствующих области насыщения зависимости $\rho(N_{\text{Tl}})$, акцепторное действие таллия ограничивается при низких температурах концентрацией, при которой уровень Ферми достигает примесной полосы.

При введении в образец дополнительной акцепторной примеси, не создающей примесных уровней вблизи химпотенциала и не изменяющей плотности имеющихся резонансных состояний, дырки с акцепторов переходят на атомы таллия, и заполнение примесной полосы дырками возрастает. С точностью до величины порядка ширины резонансной полосы уровень Ферми при дополнительном легировании не изменяется, следовательно, остается постоянной и концентрация дырок в валентной зоне. При введении доноров примесная полоса обедняется дырками и имеет место также пиннинг химпотенциала. Уровень Ферми стабилизируется, пока примесная полоса заполнена частично.

В качестве дополнительной акцепторной примеси в халькогенидах свинца обычно использовался Na [32, 37–40], а также Li [41] и избыток халькогена [38, 42], приводящий к появлению собственных дефектов акцепторного типа (вакансий металла). Роль дополнительных доноров играл избыток свинца [40, 43].

На рисунке 3 представлены зависимости холловских концентраций дырок p в PbTe:Tl с дополнительной примесью Na или избытком Pb от состава для образцов с фиксированным содержанием примеси Тl (для примера приведены данные для $N_{\text{Tl}} = 0,5$ и 2 ат.% при $T = 77 \text{ К}$). По оси абсцисс вправо отложено содержание натрия N_{Na} , влево — избыток свинца N_{Pb} , а нулевой точке соответствует отсутствие дополнительных примесей и дефектов. Из рисунка видно, что на зависимостях концентрации дырок от состава есть широкие области изменения концентрации дополнительных примесей, в которых p изменяется на порядок слабее, чем N_{Na} или N_{Pb} . Можно считать, что концентрация дырок стабилизирована в широком интервале вариаций дополнительных примесей.

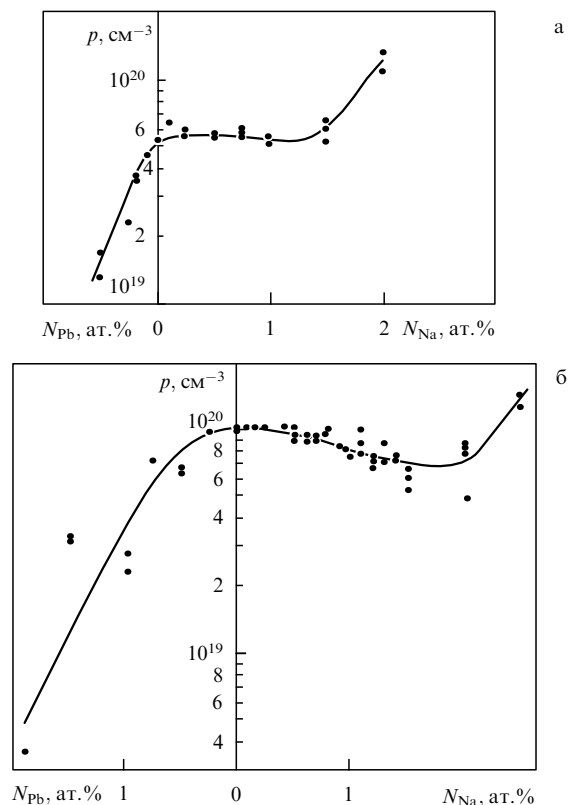


Рис. 3. Зависимость концентрации дырок от количества дополнительной примеси, вводимой в PbTe:Tl: а — $N_{\text{Tl}} = 0,5$ ат.%; б — $N_{\text{Tl}} = 2,0$ ат.% [39].

Сравнение данных для серий образцов с различным содержанием таллия показывает, что протяженность области стабилизации p увеличивается приблизительно пропорционально количеству введенного таллия. Влияние примеси Na на концентрацию дырок мало до тех пор, пока ее количество в образце меньше, чем таллия. Более высокие содержания дополнительных примесей вызывают заметные изменения концентрации дырок в валентной зоне.

При большом фиксированном содержании примеси натрия (1–2 ат.%) введение таллия приводит к уменьшению концентрации дырок, но не ниже уровня стабилизации. Другими словами, при достаточно большой концентрации акцептора таллий выступает в роли компенсирующего донора. Таким образом, примесь таллия в

сочетании с другими электрически активными примесями проявляет амфотерный (донорно-акцепторный) характер и может стабилизировать концентрацию дырок и, как следствие, приводить к пиннингу химического потенциала.

Такое поведение примеси таллия находит объяснение в модели квазилокальных состояний, которая была изложена выше. Уровень Ферми стабилизируется благодаря высокой плотности состояний в резонансной полосе, пока он находится в пределах полосы. При фиксированном содержании Тl и больших добавках дополнительной примеси химический потенциал выходит из полосы, что приводит к значительному изменению концентрации дырок в валентной зоне.

Данные о протяженности области стабилизации ΔN_i позволяют произвести оценку числа состояний в полосе таллия. Так, в серии образцов с $N_{Tl} = 2$ ат. % ($\approx 3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) величина $\Delta N_i \approx 5,8 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, т.е. $\Delta N_i \approx 2N_{Tl}$; тот же результат получается для серий с $N_{Tl} = 0,5$ и 1 ат. %. Таким образом, в примесной полосе Тl имеются два состояния на каждый атом примеси, как и в полосе резонансных состояний In.

Наличие двух состояний на примесный атом Тl объясняет амфотерный характер данной примеси. Примесь таллия замещает двухвалентный свинец в РbТе и, как и Рb, отдает два электрона на связь с атомами теллура. Когда атом таллия нейтрален, третий валентный электрон находится в полосе примесных состояний Тl. Если бы все атомы Тl находились в нейтральном состоянии, то примесная полоса была бы заполнена электронами наполовину. Поскольку примесная полоса расположена ниже потолка валентной зоны, пустые резонансные состояния заполняются электронами из вышележащих состояний. При этом атомы Тl выступают как акцепторы и заряжаются отрицательно. В отсутствие дополнительных примесей квазилокальные состояния заполнены электронами более чем наполовину, а коэффициент заполнения полосы дырками $k_h < 0,5$. Если же вводить дырки дополнительно, например, путем легирования натрием, то они будут переходить на атомы Тl. Таллий при этом будет вести себя как донор и заряжаться положительно, а коэффициент заполнения k_h при этом увеличится. Дополнительное легирование донорами приводит к обратному результату.

Если дополнительные донорные или акцепторные примесные атомы дают один носитель заряда (электрон или дырку соответственно) на каждый атом, то степень заполнения примесной полосы Тl дырками можно представить в виде

$$k_h = 0,5 + \frac{N_A - N_D - p}{2N_{Tl}}, \quad (1)$$

где N_D и N_A — концентрации дополнительных доноров и акцепторов. Оценки величины k_h по формуле (1) показывают, что без дополнительного легирования максимальная степень заполнения приблизительно равна 1/3 (при $N_{Tl} = 2$ ат. %). Дополнительное легирование натрием позволяет увеличить k_h вплоть до значений, соответствующих полному заполнению примесной полосы ($k_h \approx 1$), а введение доноров может привести к полному выходу дырок из полосы Тl ($k_h = 0$) и продвижению уровня химпотенциала за пределы полосы вверх.

Наблюдаемый в эксперименте один уровень стабилизации химического потенциала при двух примесных

состояниях на каждый атом Тl позволяет заключить, что корреляционная энергия U электронов в примесном состоянии невелика (меньше ширины примесной полосы Γ) или отрицательна.

Насыщение холловской концентрации при изменении содержания дополнительной примеси и значительная протяженность области стабилизации позволяют с большей точностью, чем при простом легировании таллием, найти положение квазилокального уровня ε_i , его зависимость от температуры и концентрации примесей. Оказалось, что при $T = 77$ К и относительно низком содержании таллия (0,3 ат. %) в РbТе глубина залегающая примесных уровней в валентной зоне $\varepsilon_i = 0,16$ эВ [32, 38]. С ростом концентрации Тl до 1–2 ат. % значение ε_i увеличивается до $\approx 0,2$ эВ в соответствии с уровнем насыщения концентрации дырок при простом легировании. Из рисунка 3 также видно, что стабилизация концентрации оказывается неполной, а холловская концентрация дырок с ростом содержания Na медленно уменьшается, что объясняется смещением примесной полосы Тl при добавлении Na в направлении края валентной зоны. Зависимость $\varepsilon_i(N_{Na})$ близка к линейной, причем $\partial \varepsilon_i / \partial N_{Na} \approx -(40-50)$ мэВ/ат. % [32]. Скорость смещения примесных уровней с температурой характеризуется производной $\partial \varepsilon_i / \partial T \approx -(2-3) \times 10^{-4}$ эВ К⁻¹ [32], т.е. примесная полоса приближается к краю валентной зоны несколько медленнее, чем второй экстремум валентной зоны.

Рассмотрим теперь температурную зависимость коэффициента Холла R при двойном легировании. Как отмечалось выше, замена натрия таллием в качестве акцепторной примеси в РbТе заметно увеличивает темп роста коэффициента Холла с температурой (в области относительно низких температур) благодаря тепловым забросам дырок из валентной зоны в примесную полосу Тl. Еще большее влияние на характер зависимости $R(T)$ оказывает дополнительное легирование натрием теллурида свинца с примесью таллия. Как видно из рис. 4, при дополнительном легировании натрием начальный рост R с температурой ослабляется, и при достаточно большом содержании Na сменяется падением; при этом максимум в температурной зависимости R исчезает. Изменение знака производной dR/dT в p -РbТе без таллия никогда не наблюдалось, а модель резонансных состояний позволяет объяснить полученный результат.

Рассмотрим зависимость производной dR/dT от коэффициента заполнения примесной полосы Тl дырками k_h , который можно связать с разностью между химпотенциалом и серединой полосы, $\mu - \varepsilon_i$. В частности, если плотность примесных состояний $g_i(\varepsilon)$ симметрична относительно ε_i и $\mu = \varepsilon_i$, то полоса заполнена наполовину и $k_h = 0,5$ при любых температурах. Предполагая, что дырки в примесных состояниях не вносят вклада в проводимость, авторы [38] получили следующую формулу для величины dR/dT , пропорциональной производной от концентрации дырок в валентной зоне dp/dT :

$$\frac{dR}{dT} \sim -\frac{dp}{dT} = \frac{dp_i}{dT} = \frac{g_0 S_0}{1 + S_0} \left(k_B \frac{S_1}{S_0} - \frac{d\varepsilon_i}{dT} \right), \quad (2)$$

где p_i — концентрация дырок в примесной полосе, g_0 — плотность состояний в валентной зоне вблизи примесной

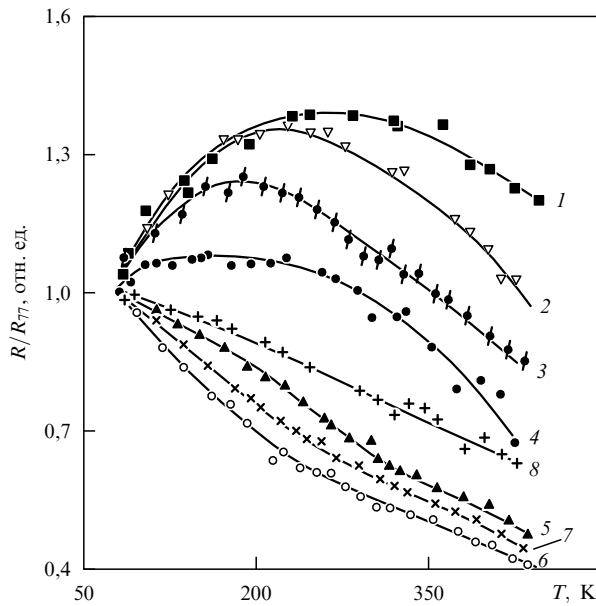


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Холла в относительных единицах R/R_{77} при различных составах образцов $Pb_{0.98-x}Tl_{0.02}Na_xTe$ [39] (R_{77} — коэффициент Холла при 77 К, x измеряется в ат. %): 1 — 0; 2 — 0,15; 3 — 0,4; 4 — 0,5; 5 — 1,0; 6 — 1,5; 7 — 2,0; 8 — 2,5.

полосы, k_B — постоянная Больцмана, S_n ($n = 0, 1$) — интегралы, определяемые формулой

$$S_n = \frac{1}{g_0} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) g_i(\varepsilon) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^n d\varepsilon. \quad (3)$$

Поскольку g_i — четная функция $\varepsilon - \varepsilon_i$, а $(-\partial f/\partial \varepsilon)$ — четная функция $\varepsilon - \mu$, то интеграл S_1 обращается в нуль при $\mu = \varepsilon_i$ (т.е. при $k_h = 0,5$), так как в этом случае под знаком интеграла находится нечетная функция $\varepsilon - \mu$. При $\mu < \varepsilon_i$ ($k_h < 0,5$) оба интеграла S_0 и S_1 положительны, поэтому положителен и первый член в формуле (2). При $\mu > \varepsilon_i$ ($k_h > 0,5$) $S_0 > 0$, $S_1 < 0$, и первое слагаемое в (2) отрицательно.

Такая зависимость S_1 от k_h служит отражением того факта, что при относительно низком заполнении полосы дырками по мере роста температуры усиливаются тепловые забросы дырок из валентной зоны в примесную полосу, концентрация дырок в валентной зоне понижается и коэффициент Холла растет. Тогда как при большом заполнении преобладают тепловые забросы дырок из примесной полосы вглубь валентной зоны, и коэффициент Холла уменьшается. Если аппроксимировать функцию $g_i(\varepsilon)$ лоренцианом с шириной Γ (см. далее формулу (5)), то оказывается, что первое слагаемое в (2) максимально по абсолютной величине при $\varepsilon - \mu \approx \pm \Gamma/2$; это при $k_B T \ll \Gamma$ соответствует коэффициентам заполнения k_h , равным 1/4 и 3/4.

Наблюдаемая в эксперименте зависимость производной dR/dT от коэффициента заполнения k_h удовлетворительно согласуется с результатами расчета (рис. 5). Это согласие означает, что температурная зависимость положения центра полосы ε_i мало влияет на R , откуда следует, что $|d\varepsilon_i/dT|$ по порядку величины не превышает 10^{-4} эВ K^{-1} в соответствии с ранее сделанными оценками.

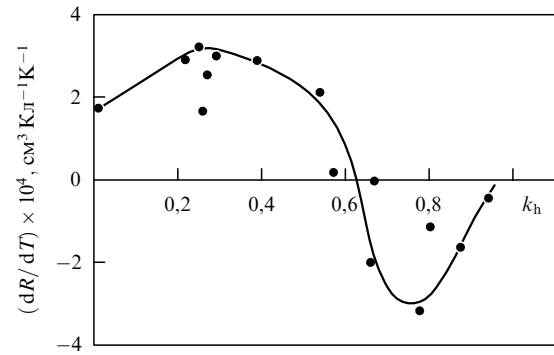


Рис. 5. Зависимость скорости изменения коэффициента Холла с температурой dR/dT при 100 К от степени заполнения квазилокальных состояний таллия дырками k_h в образцах $PbTe:(Tl, Na)$ [39]; $N_{Tl} = 2$ ат. %.

При исследовании температурной зависимости электропроводности σ в некоторых образцах $PbTe$ с двойным легированием была обнаружена дополнительная проводимость [39], растущая с температурой в интервале 100–300 К. Для объяснения этой проводимости было выдвинуто предположение, что примесная полоса состоит из двух узких подзон распространяющихся состояний, разделенных щелью подвижности. Активация носителей из заполненной подзоны в пустую через щель подвижности создает проводимость по примесной полосе, увеличивающуюся с температурой. Выдвинутая гипотеза, однако, не получила подтверждения и дальнейшего развития.

Заканчивая изложение результатов, полученных на образцах халькогенидов свинца с двойным легированием, упомянем работы, в которых таллий использовался с целью исследования свойств других примесей, например, как дополнительная примесь при изучении прыжковой проводимости по примесным атомам In в $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ [44] и примесных состояний Sn в $PbTe_{1-x}S_x$ путем совместного измерения кинетических коэффициентов и эффекта Мёссбауэра [45, 46].

3. Рассеяние дырок на примесных атомах таллия

Изучение явлений переноса в халькогенидах свинца, легированных таллием, привело к обнаружению ярко выраженного резонансного рассеяния дырок на примесных атомах Tl. Резонансное рассеяние носителей тока обсуждалось ранее для некоторых полупроводников типа $A^{III}B^V$ [47] и $A^{IV}B^{VI}$ [48], однако лишь для халькогенидов свинца с примесью таллия получена наиболее детальная и разнообразная информация о процессе резонансного рассеяния. Эти вопросы и составляют основное содержание настоящего раздела.

3.1. Подвижность дырок и термоэдс в халькогенидах свинца, легированных таллием

Наиболее яркое и достоверное свидетельство резонансного рассеяния дырок на примесных атомах таллия было первоначально получено при измерениях зависимости электропроводности и коэффициента Холла от концентрации примеси Tl в монокристаллах $PbTe$ [49]. На рисунке 6 представлены экспериментальные зависимо-

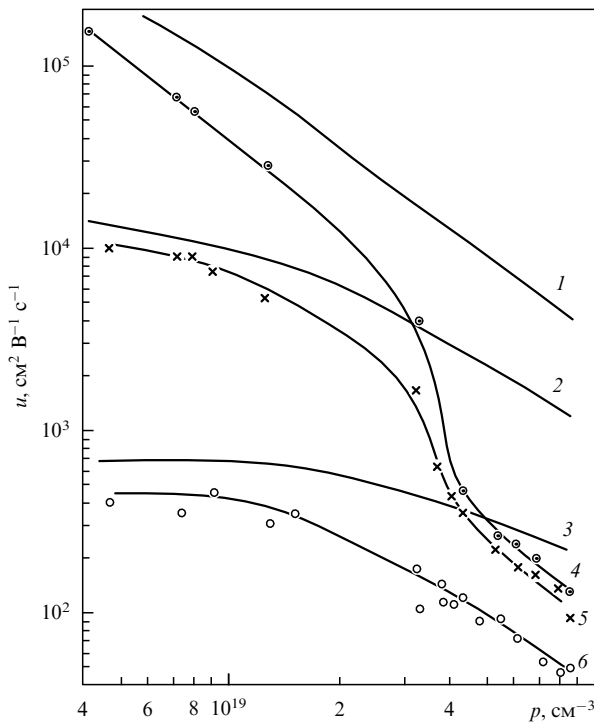


Рис. 6. Концентрационная зависимость холловской подвижности дырок u в кристаллах p -PbTe:TI [49]; 1–3 — экспериментальные данные для PbTe:Na; 4–6 — для PbTe:TI; T, K : 1, 4 — 4,2; 2, 5 — 77; 3, 6 — 300.

сти холловской подвижности в теллуриде свинца, легированном двумя различными акцепторными примесями (таллием или натрием), от концентрации дырок, увеличивающейся с ростом содержания примесей. Рассеяние на примесях в халькогенидах свинца является доминирующим фактором рассеяния при низких температурах 4,2 К и 77 К.

Из рисунка видно, что при относительно низких холловских концентрациях дырок p (до $\sim 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) подвижности в образцах с таллием и натрием различаются слабо. Оценки сечений примесного рассеяния дают величины порядка 10^{-16} см^2 , т.е. порядка обычного сечения рассеяния носителей тока в халькогенидах свинца на разных примесях. Учитывая малость этого сечения и неэффективность кулоновского рассеяния на заряженных примесных атомах, следует сделать вывод, что рассеяние дырок в области энергий, далеких от примесной полосы, происходит главным образом на сильно локализованной, сердцевинной части потенциала примеси. Для случая такого s -рассеяния само сечение не зависит от энергии, а подвижность падает с ростом химпотенциала вследствие роста скорости носителей.

При увеличении концентрации дырок выше $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ обнаруживается резкое снижение подвижности в PbTe:TI, когда химический потенциал достигает примесной полосы (концентрация таллия составляет 1–2 ат.%). Падение подвижности и повышение соответствующего сечения рассеяния дырок оказываются особенно большими при низких температурах: в 8–10 раз при 77 К и в 30–50 раз при 4,2 К. Обнаруженный эффект Кайданов и Немов [49] объяснили резонансным рассеянием дырок на квазилокальных состояниях TI.

Одновременно был получен ряд других экспериментальных данных, свидетельствующих о сильном резонансном рассеянии в PbTe:TI. Измерение эффекта Нернста–Эттингсгаузена [40, 49], который относится к разряду бестоковых эффектов, исключило возможность того, что наблюдаемое снижение подвижности обусловлено влиянием протяженных дефектов типа границ зерен или микротрещин: нернстовская подвижность в PbTe:TI, как и холловская, оказалась значительно ниже, чем в PbTe:Na.

Интенсивность резонансного рассеяния существенно зависит от ширины резонансной полосы. Гибридизация примесных и зонных состояний приводит как к резонансному рассеянию, так и к уширению примесной полосы. Другими причинами уширения являются перекрытие примесных волновых функций и разброс примесных уровней вследствие неоднородности образца и неупорядоченности расположения примесей.

Если гибридизация примесных состояний происходит более чем с одной зоной (например, с зонами легких и тяжелых дырок), то полную ширину полосы Γ можно представить в виде суммы парциальных уширений γ_i , обусловленных гибридизацией с каждой из зон, и величин, описывающих уширение согласно другим механизмам. Использование формулы Брейта–Вигнера для сечения резонансного s -рассеяния дает время релаксации в виде [38]

$$\tau_{\text{res}}(\varepsilon) = \frac{\hbar g_0}{\gamma g_i(\varepsilon)}, \tag{4}$$

где γ — уширение резонансного энергетического уровня за счет гибридизации примесных состояний с состояниями в той зоне, рассеяние носителей в которой и рассматривается (например, в зоне легких дырок), g_0 — плотность состояний в разрешенной зоне вблизи примесной полосы, $g_i(\varepsilon)$ — плотность примесных состояний, зависящая от полной ширины полосы Γ , которая обусловлена всеми механизмами уширения. Если гибридизация является основной причиной уширения, то в этом случае $g_i(\varepsilon)$ описывается лоренцианом

$$g_i(\varepsilon) = \frac{N_{\text{TI}}}{\pi} \frac{\Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_i)^2 + (\Gamma/2)^2}. \tag{5}$$

В последней формуле учтено, что примесная полоса сод.369313ижда состояний на атом TI, т.е. полное число состояний в полосе равно $2N_{\text{TI}}$.

Из формул (4) и (5) было получено следующее выражение для электропроводности сильно вырожденных дырок в одной подзоне при доминирующей роли резонансного рассеяния и условии $k_B T \ll \Gamma$ [38]:

$$\sigma = \frac{(3\pi^2)^{1/3} e^2 p^{4/3}}{4\pi \hbar N_{\text{TI}}} \frac{m_d^*}{m_c^*} \frac{\Gamma}{\gamma} \left\{ 1 + \text{tg}^2 \left[\pi \left(k_h - \frac{1}{2} \right) \right] \right\}, \tag{6}$$

гд. m_d^* и m_c^* — эффективны. массы плотности состояний и проводимости соответственно.

При наличии вкладов легких и тяжелых дырок в проводимость формула (6) дает парциальную проводимость одной из зон, а полная, измеренная в эксп.369313и-менте, электропроводность зависит от отношения подвижностей легких и тяжелых дырок b , которое обычно не известно. На п.р.взгляд кажется, что невозможно

определить два неизвестных параметра γ/Γ и b из одной экспериментальной величины σ . В условиях резонансного рассеяния параметр b равен отношению двух парциальных уширений для подзон легких и тяжелых дырок, γ_L/γ_H , так что в качестве подгоночных параметров можно выбрать отношения γ_L/Γ и γ_H/Γ . При этом должно соблюдаться неравенство $\gamma = \gamma_L + \gamma_H \leq \Gamma$. В процессе расчета выяснилось [38], что указанное неравенство не выполняется при значениях b , заметно отличающихся от единицы, а при $b \approx 1$ получаются величины $\gamma/\Gamma \approx 1$, $\gamma_H/\gamma_L \approx 2$. Таким образом, в условиях преобладающего резонансного рассеяния подвижности легких и тяжелых дырок мало различаются, а уширение примесной полосы галлия происходит в основном за счет гибридизации примесных состояний с состояниями в валентной зоне, причем гибридизация со второй валентной зоной вносит вдвое больший вклад в уширение, чем гибридизация с состояниями вблизи главного экстремума.

Разделение вкладов легких и тяжелых дырок в электропроводность позволило также определить сечения резонансного рассеяния для дырок двух типов. Эти сечения оказались порядка 10^{-14} см², т.е. на два порядка больше, чем сечение потенциального рассеяния.

Существование ярко выраженного резонансного рассеяния свидетельствует о том, что если атомы Тl являются центрами с отрицательной корреляционной энергией, то величина $|U|$ относительно невелика и не превышает ширины примесной полосы Γ .

Аналогичные результаты для зависимостей холловской и нернстовской подвижностей от концентрации дырок были получены и для образцов PbSe [29]: при легировании Тl подвижность падала, и при концентрации дырок $p \sim 10^{20}$ см⁻³ и $T = 85$ К она оказалась в 5–6 раз ниже, чем в образцах с Na.

Резонансное рассеяние существенно влияет также на зависимость коэффициента термоэдс α от концентрации дырок, вызывая появление глубокого минимума на этой зависимости [28]. Как известно, величина коэффициента термоэдс прямо зависит от параметра рассеяния r , в случае сильного вырождения определяемого формулой

$$r = \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu}. \quad (7)$$

В частности, при стандартном законе дисперсии в сильно вырожденных образцах

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \frac{k_B T}{\mu} \left(r + \frac{3}{2} \right). \quad (8)$$

Из формул (4), (5) и (7) следует, что в условиях преобладающего резонансного рассеяния

$$r = \frac{2\mu(\mu - \varepsilon_i)}{(\mu - \varepsilon_i)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (9)$$

Эта величина изменяет знак при $\mu = \varepsilon_i$, а при $\mu - \varepsilon_i = -\Gamma/2$ имеет минимум, равный $-2\mu/\Gamma$, что и приводит к появлению глубокого минимума у термоэдс, вплоть до изменения ее знака [28]. Теоретический расчет термоэдс дал кривую $\alpha(p)$, наилучшим образом согласующуюся с экспериментальными данными при значениях параметров $\varepsilon_i = 0,21$ эВ, $\Gamma = 0,04$ эВ для случая PbTe:Тl. Подобные результаты были получены также

для термоэдс в других халькогенидах свинца и твердых растворах, легированных Тl: PbSe [29], PbS [7], PbSe_{1-x}S_x [33] и Pb_{1-x}Sn_xTe [50].

3.2. Резонансное рассеяние при двойном легировании

Новая информация о резонансном рассеянии дырок была получена в опытах по дополнительному легированию образцов PbTe:Тl примесями, не создающими примесных уровней — акцепторами Na [37, 38] и Li [37], а также добавками сверхстехиометрического свинца, который оказывает на них донорное воздействие [43]. Легирование дополнительными акцепторами (не изменяя плотности примесных состояний Тl) увеличивает степень заполнения примесной полосы дырками в соответствии с формулой (1). При этом уровень Ферми перемещается по примесной полосе, попадая в области с различной плотностью примесных состояний. Пользуясь формулой (5) для плотности примесных состояний, в случае $k_B T \ll \Gamma$ легко получить связь между коэффициентом заполнения полосы дырками и положением химпотенциала относительно середины примесной полосы:

$$\mu - \varepsilon_i = \frac{\Gamma}{2} \operatorname{tg} \left[\pi \left(k_h - \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (10)$$

Из (4), (5) и (10) следует зависимость проводимости вырожденных образцов в области резонансного рассеяния от коэффициента заполнения, описываемая приведенной выше формулой (6).

Поскольку, как указывалось ранее, без дополнительного легирования в PbTe:Тl $k_h \approx 0,3$, а максимум плотности примесных состояний достигается при $k_h = 0,5$, то дополнительное легирование акцепторами сначала понижает электропроводность, а при дальнейшем увеличении содержания акцепторов вновь приводит к повышению σ .

Экспериментальная кривая, приведенная на рис. 7, вполне соответствует этому предсказанию. Как видно из рисунка, удельное сопротивление ρ зависит от коэффи-

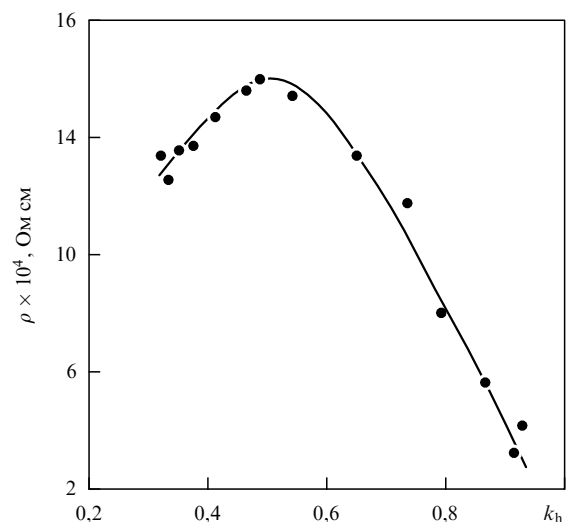


Рис. 7. Зависимость удельного сопротивления ρ образцов Pb_{0,98-x}Tl_{0,02}Na_xTe от степени заполнения резонансных состояний галлия дырками k_h при 4,2 К [37]. Образец с $k_h \approx 0,3$ — монокристалл, остальные образцы — керамические поликристаллы.

циента заполнения k_h так же, как плотность примесных состояний g_i на уровне Ферми, определенная из данных по сверхпроводимости (см. дальше, раздел 5) и низкотемпературной теплоемкости (раздел 4.2).

Пик на кривой $\rho(N_{\text{Na}})$, обусловленный резонансным рассеянием, является одним из наиболее ярких свидетельств существования резонансных состояний таллия внутри валентной зоны.

Из формулы (6) следует, что при увеличении степени заполнения k_h до 0,5 через посредство дополнительного легирования расчетная электропроводность образца уменьшается приблизительно в 1,5 раза по сравнению со случаем без дополнительного акцептора. Этот результат также хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными на рис. 7.

Строго говоря, критерием применимости используемых выше формул является малость величины $(lk_F)^{-1}$, где l — длина свободного пробега и k_F — волновой вектор дырок на уровне Ферми. Оценки этой величины в области резонансного рассеяния показали, что в действительности $lk_F \sim 1$ и, таким образом, приведенные результаты расчетов кинетических коэффициентов следует рассматривать как оценочные [38]. Однако удовлетворительное согласие расчетных результатов с экспериментальными данными свидетельствует о том, что гибридизация зонных и примесных состояний не настолько велика, чтобы привести к радикальной перестройке электронного спектра, в частности к появлению щели плотности состояний вблизи середины примесной полосы.

Зависимость термоэдс от концентрации дополнительных акцепторов определяется тем, что коэффициент термоэдс линейно зависит от параметра рассеяния r , который в соответствии с (9) имеет максимум и минимум при $\mu - \varepsilon_i = \pm \Gamma/2$, что соответствует значениям k_h , равным 0,75 и 0,25 соответственно. Как видно из рис. 8, экспериментальная зависимость $\alpha(k_h)$ в серии образцов РbТе с $N_{\text{Tl}} = 2$ ат.% имеет максимум и минимум вблизи этих значений [51].

Пользуясь тем, что при достаточно низких температурах ($T \leq 100$ К) резонансное рассеяние в РbТе, легированном 1–2 ат.% Тl, является доминирующим механизмом рассеяния, Немов и Равич [51] решили обратную задачу, определив функцию плотности состояний из

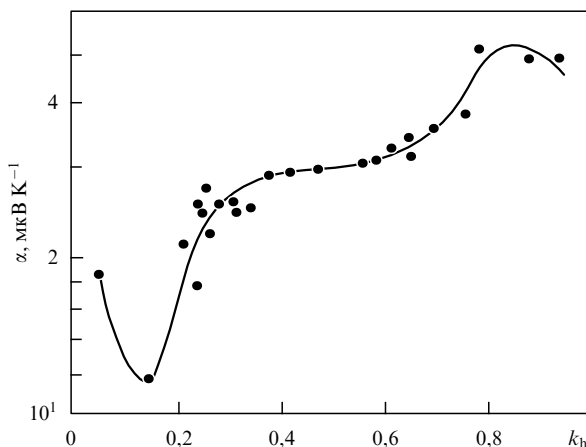


Рис. 8. Термоэдс α при 120 К в РbТе, легированном 2 ат.% таллия и дополнительной примесью, как функция коэффициента заполнения дырками k_h полосы Тl [51].

экспериментальной кривой зависимости термоэдс от k_h . Из формул (4) и (7) следует, что

$$r = - \left. \frac{\partial \ln g_i}{\partial \ln \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu}. \quad (11)$$

Эта величина как функция k_h определялась из экспериментальных значений термоэдс α . Интегрирование (11) дает [51]

$$g_i(k_h) = -2N_i \int_0^{k_h} \frac{r(k)}{\mu(k)} dk. \quad (12)$$

В последней формуле учтено, что полное число состояний в примесной полосе равно $2N_i$. Функция $\mu(k_h)$ определяется из измерений холловской концентрации с использованием параметров зоны легких дырок. При этом положение химического потенциала μ относительно середины примесной полосы определяется недостаточно точно и для вычисления величины $\mu - \varepsilon_i$ необходимо произвести второе численное интегрирование:

$$\Delta\mu \equiv \mu - \varepsilon_i = 2N_i \int_{0,5}^{k_h} \frac{dk}{g_i(k)}. \quad (13)$$

Зная величины g_i и $\mu - \varepsilon_i$ как функции k_h , мы находим зависимость плотности состояний на уровне Ферми g_i от химпотенциала μ , т.е. всю кривую $g_i(\varepsilon)$.

Для осуществления описанной выше схемы расчета оказался необходимым учет влияния тяжелых дырок на термоэдс. Колоколообразная кривая $g_i(\varepsilon)$ была получена при учете увеличения энергетического зазора между валентными подзонами с ростом содержания Na. Такое увеличение было получено из независимых измерений [52] и, таким образом, подтверждено анализом термоэдс в РbТе при двойном легировании Тl и Na. На рисунке 9 приведены кривые $g_i(\Delta\mu)$, полученные при различных значениях производной $d\Delta\varepsilon_v/dN_{\text{Na}}$ в диапазоне от 0,01 до 0,1 эВ/ат.%. При $\varepsilon < \varepsilon_i$ форма кривой не зависит от выбранного значения производной и хорошо описывается лоренцианом с полушириной $\Gamma/2 \sim 0,02-0,03$ эВ. При $\varepsilon \approx \varepsilon_i$ кривая имеет почти плоскую вершину, а при $\varepsilon > \varepsilon_i$ плотность состояний падает с увеличением ε медленнее, чем она растет при $\varepsilon < \varepsilon_i$. Такой несимметричный вид функции плотности резонансных состояний можно качественно объяснить усилением гибридизации и увеличением параметра Γ с ростом энергии вследствие быстрого повышения плотности зонных состояний по мере углубления во вторую валентную зону.

Эффект Нернста–Эттингсгаузена (ЭНЭ), который также в существенной степени определяется параметром рассеяния дырок r , измерялся в образцах РbТе с двойным легированием Тl и Na [40]. Для стандартного закона дисперсии дырок при сильном вырождении коэффициент Нернста–Эттингсгаузена выражается формулой

$$Q = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \frac{k_B T}{\mu} r R \sigma. \quad (14)$$

Как и при легировании халькогенидов свинца натрием, полученный экспериментально коэффициент Q при двойном легировании РbТе оказывается отрицательным. Пропорциональная подвижности величина

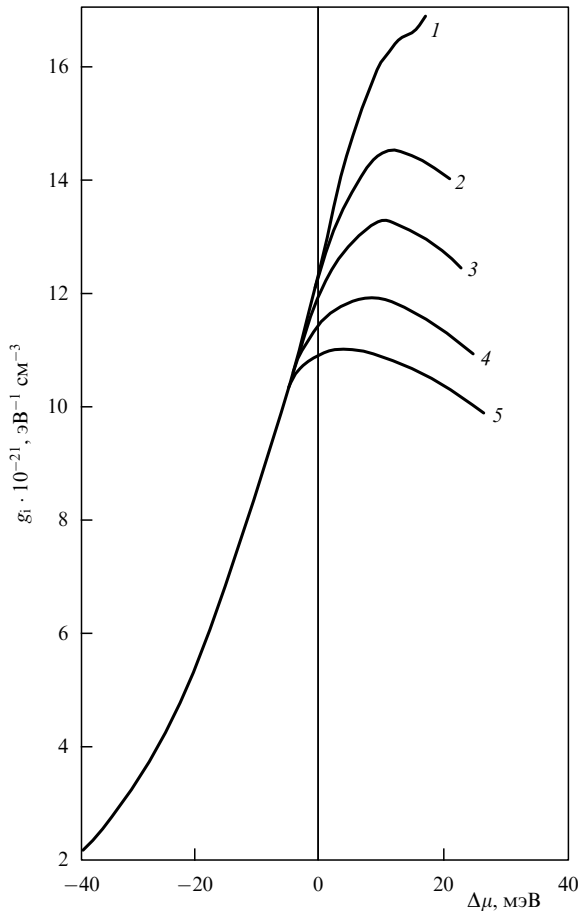


Рис. 9. Энергетическая зависимость плотности резонансных состояний в PbTe:(Tl, Na), рассчитанная по данным для термоэда в серии образцов с $N_{\text{Tl}} = 2$ ат.%, в рамках двухзонной модели [51]; $d\Delta\varepsilon_v/dN_{\text{Na}}$, мэВ/ат.%.: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 50; 5 — 100.

$|Q(k_B/e)^{-1}|$ ("нернстовская" подвижность) оказалась значительно меньше, чем в легированных натрием образцах с той же концентрацией дырок. Это подтверждает наличие сильного резонансного рассеяния.

В то же время оценка по формуле (14) эффективного параметра рассеяния r_{eff} показала, что при коэффициентах заполнения резонансной полосы дырками k_h вблизи 0,25 ($\mu - \varepsilon_i \approx -\Gamma/2$) величина $|r_{\text{eff}}|$ аномально велика: $r_{\text{eff}} \approx -(17-18)$. Как было показано выше (см. формулу (9)), при этих значениях k_h в случае сильного резонансного рассеяния параметр рассеяния r отрицателен и по абсолютной величине значительно больше единицы. Таким образом, полученные при $k_h < 0,5$ отрицательные значения r_{eff} можно объяснить быстрым усилением резонансного рассеяния при увеличении энергии дырок.

При увеличении k_h выше 0,25 ($\mu - \varepsilon_i > -\Gamma/2$) параметр r для резонансного рассеяния согласно (9) увеличивается, затем становится положительным при $k_h > 0,5$ и имеет максимум при $k_h = 0,75$ ($\mu - \varepsilon_i = \Gamma/2$). Между тем определенный исходя из экспериментального значения Q параметр r_{eff} , хотя и увеличивается с ростом k_h , однако нигде не меняет знак. Экспериментальные зависимости коэффициента Нернста–Эттингсгаузена от концентрации дополнительной примеси Na (рис. 10) немонотонны и имеют довольно сложный вид, характеризующийся несколькими максимумами и минимумами. Такую осо-

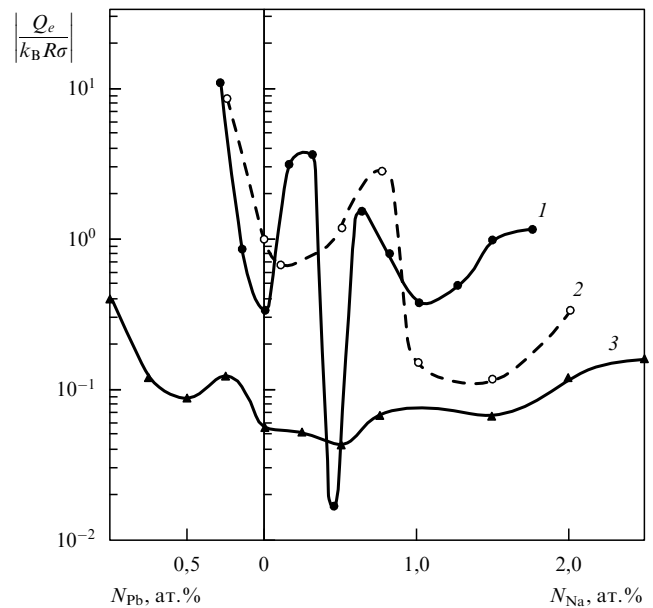


Рис. 10. Зависимость безразмерного коэффициента Нернста–Эттингсгаузена $|Q_e/k_B R \sigma|$ при 120 К от количества дополнительной примеси, вводимой в PbTe:Tl [40]; N_{Tl} , ат.%.: 1 — 0,3; 2 — 0,5; 3 — 2,0 [40].

бенность ЭНЭ трудно объяснить одним лишь резонансным рассеянием, и для качественной интерпретации экспериментальных кривых было учтено, что наблюдаемая картина ЭНЭ может быть существенно усложнена наличием пространственных неоднородностей в распределении примесей, например, таллия, создающего резонансные состояния, и ряда дополнительных примесей, изменяющих степень их заполнения дырками.

Роль неоднородностей в условиях сильного резонансного рассеяния оказывается весьма специфической. Обычно [53] рассматриваются неоднородности концентрации носителей тока и считается, что флуктуации подвижности не влияют на кинетические коэффициенты. Пиннинг химического потенциала резонансными уровнями делает образец однородным по концентрации носителей, несмотря на значительные флуктуации в распределении примесей. В то же время неоднородность концентрации таллия и дополнительной примеси приводит к неоднородности коэффициента заполнения примесной полосы дырками и, следовательно, к флуктуациям параметра рассеяния r . Этот тип неоднородности, впервые рассмотренный в связи с объяснением экспериментальных данных по явлениям переноса в халькогенидах свинца с таллием [40], приводит к неоднородностям коэффициента термоэда, которые вызывают появление вихревых токов в образце. Эффект Холла на вихревых токах вносит заметный дополнительный вклад в эффективный коэффициент Q , особенно в случае, когда среднее локальное значение коэффициента Нернста–Эттингсгаузена мало.

Расчет эффективного ЭНЭ методом Херринга [53] позволил вывести формулу, содержащую ряд слагаемых различного происхождения, которые по-разному и немонотонно зависят от коэффициента заполнения k_h , подобно обсуждавшимся выше параметрам τ_{res} и r . Хотя конкретный расчет по полученной формуле потребовал бы упрощающих предположений и знания целого ряда

параметров, представляется вероятным, что наложение нескольких слагаемых с различными знаками может дать экспериментально наблюдаемую картину зависимости ЭНЭ от уровня заполнения примесной полосы. Таким образом, неоднородность параметра рассеяния r в условиях сильного резонансного рассеяния может явиться причиной наблюдаемых аномалий ЭНЭ в $\text{PbTe}:(\text{Tl}, \text{Na})$.

Хотя микронеоднородности подвижности и не влияют на эффективные кинетические коэффициенты, крупномасштабные неоднородности подвижности, которые также возможны при наличии флуктуаций концентрации примесей в условиях резонансного рассеяния, могут проявляться в зависимостях кинетических коэффициентов от размеров образца. Зависимость удельного сопротивления от диаметра нитевидных кристаллов $\text{PbTe}:\text{Tl}$ наблюдалась в [54]. В работе [55] сообщалось о резонансном рассеянии дырок в крупноблочных (с малоугловыми границами) пленках $\text{PbTe}:(\text{Tl}, \text{Na})$ на слюде.

Сравнивая описанные выше многочисленные, детальные экспериментальные данные о резонансном рассеянии дырок на атомах Тл с результатами изучения явлений переноса в халькогенидах свинца, легированных примесью In, можно видеть существенные различия в резонансном рассеянии носителей тока этими двумя примесями атомов III группы. При низких (гелиевых) температурах никакого резонансного рассеяния в образцах, легированных индием и дополнительными примесями, не наблюдалось. Этот результат коррелирует с обнаружением долговременной релаксации в $\text{PbTe}:\text{In}$ [9, 10], которая объясняется структурной перестройкой примесного центра и его окружения при изменении зарядового состояния [11, 12], и отсутствием или малостью такого эффекта в $\text{PbTe}:\text{Tl}$ (см. далее, раздел 4.3). Долговременная релаксация в $\text{PbTe}:\text{In}$ исчезает при $T > 20$ К и одновременно появляется дополнительное рассеяние [56, 57], которое было истолковано в работе [57] как резонансное рассеяние с участием фононов. Сильное резонансное рассеяние на атомах Тл при низких температурах показывает, что при изменении их зарядового состояния существенной перестройки не происходит.

Эффективное притяжение между носителями, локализованными на одном примесном центре [14, 15], также должно препятствовать резонансному рассеянию. Отсюда следует, что атомы In в халькогенидах свинца могут быть центрами с отрицательной хаббардовской энергией, а атомы Тл не могут.

В твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ примесные уровни In понижаются с ростом x , уходят из зоны проводимости и в образцах SnTe оказываются внутри валентной зоны, что сопровождается появлением ярко выраженного резонансного рассеяния [58], которое весьма напоминает наблюдаемое в $\text{PbTe}:\text{Tl}$. Это позволяет сделать вывод, что различные симметрии волновых функций электронов существенно влияют на гибридизацию примесных и зонных состояний и резонансное рассеяние в полупроводниках типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$. Если предположить [1, 2], что примесные состояния In описываются s -функциями, четными относительно узла металлической подрешетки, в котором располагаются примесные атомы III группы, то четности примесных состояний и волновых функций электронов вблизи края зоны проводимости халькогенидов свинца с симметрией L_6^- противоположны. Состоя-

ния в глубине валентной зоны при энергии дырок, сравнимой с энергетической щелью ε_g , описываются смесью волновых функций L_6^- и L_6^+ , т.е. содержат компоненту, четность которой совпадает с четностью примесных s -функций.

Далее мы обсудим корреляцию резонансного рассеяния со сверхпроводимостью, обусловленной резонансными состояниями (раздел 5), и результатами исследования низкотемпературной теплоемкости (раздел 4.3).

3.3. Термоэлектрическая эффективность при резонансном рассеянии

Приведенные выше формулы (8) и (9) показывают, что при заполнении примесной полосы носителями более чем наполовину резонансное рассеяние приводит к росту термоэдс (и, следовательно, коэффициента Пельтье). Это обстоятельство создает возможность увеличения термоэлектрической эффективности полупроводников

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda}, \quad (15)$$

которая определяет коэффициент полезного действия термоэлектрических источников тока и холодильный коэффициент охлаждающих устройств. (В формуле (15) λ — полная удельная теплопроводность.)

Резонансное рассеяние служит одним из примеров селективного рассеяния, при котором одни группы носителей рассеиваются значительно сильнее других. При расположении резонансных состояний в области энергий носителей ниже химпотенциала μ носители тока с относительно низкой энергией ($\varepsilon - \mu < 0$) рассеиваются значительно сильнее, чем с высокой ($\varepsilon - \mu > 0$), что приводит к увеличению средней энергии в потоке и тем самым к повышению коэффициента Зеебека. Если при этом подвижность носителей снижается не слишком сильно, то может повыситься и величина термоэлектрической эффективности (15). Расчеты [8, 59, 60] подтвердили эти представления и позволили найти оптимальные параметры резонансного рассеяния, обеспечивающие максимальный выигрыш в термоэлектрической эффективности.

Из (4) и (5) следует, что сильная энергетическая зависимость времени релаксации при резонансном рассеянии $\tau_{\text{res}}(\varepsilon)$ описывается формулой

$$\tau_{\text{res}} = \tau_{\text{res}}^{(0)} \left[1 + \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{\Gamma/2} \right)^2 \right]. \quad (16)$$

При сильном вырождении ($\mu^* \gg 1$) в случае, когда одновременно имеют место резонансное рассеяние и обычное рассеяние на акустических фононах (описываемое временем релаксации $\tau_0(\varepsilon)$), влияние резонансного рассеяния на термоэлектрические параметры можно охарактеризовать тремя безразмерными параметрами:

$$A = \frac{\tau_0(\mu)}{\tau_{\text{res}}^{(0)}}, \quad M = \frac{\mu - \varepsilon_i}{\Gamma/2}, \quad \Gamma^* = \frac{\Gamma}{k_B T}. \quad (17)$$

Первый из этих параметров A , пропорциональный концентрации резонансных центров, характеризует вклад резонансного рассеяния при энергии $\varepsilon = \varepsilon_i$. Параметр M пропорционален отклонению химического

потенциала от центра примесной полосы. Величина M однозначным образом связана с коэффициентом заполнения примесной полосы (см. формулу (10)) и может изменяться путем дополнительного легирования.

Обычно в полупроводниковых термоэлектрических материалах теплопроводность λ обусловлена в основном переносом тепла фононами, и максимум Z соответствует тем же оптимальным значениям параметров резонансного рассеяния, что и максимум удельной термоэлектрической мощности $\alpha^2\sigma$. На рисунке 11 изображены зависимости фактора $\alpha^2\sigma$ от параметра A , характеризующего относительную интенсивность резонансного рассеяния, при различных численных значениях параметра M . Кривые получены путем численных расчетов. На рисунке представлены результаты для случая умеренно сильного вырождения ($\mu^* = 6$) и равенства полуширины полосы величине $k_B T$, т.е. $\Gamma^*/2 = 1$. Из рисунка видно, что кривые имеют пологие максимумы. Наиболее высокий $\alpha^2\sigma$ -фактор, превышающий в 3 раза соответствующую величину при отсутствии резонансного рассеяния, достигается при $A = 10$, $M = 2$. Таким образом, с помощью резонансного рассеяния можно существенно повысить $\alpha^2\sigma$ -фактор при том же химическом потенциале.

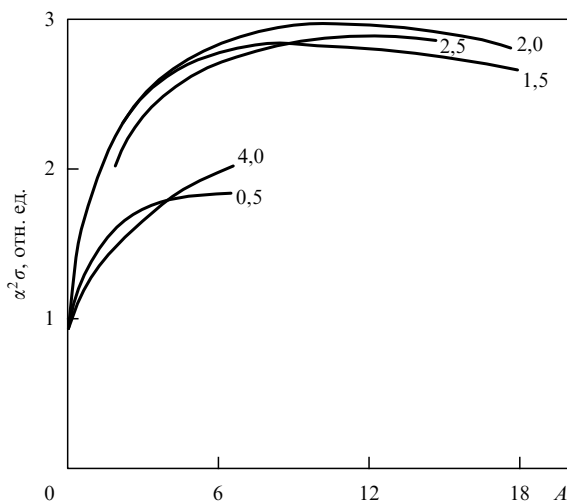


Рис. 11. Удельная термоэлектрическая мощность $\alpha^2\sigma$ как функция безразмерного параметра A , характеризующего вклад резонансного рассеяния ($\Gamma^*/2 = 1$, $\mu^* = 6$, числа рядом с кривыми обозначают значения параметра M) [8, 59].

Расчеты зависимости $\alpha^2\sigma$ от химпотенциала [8, 60] показали, что при оптимальных значениях параметров резонансного рассеяния $\alpha^2\sigma$ растет с химпотенциалом, в то время как зависимость $\alpha^2\sigma$ от μ^* при обычных механизмах рассеяния имеет вид кривой с максимумом вблизи $\mu^* = 0$. Использование резонансного рассеяния позволяет не только повысить $\alpha^2\sigma$ при фиксированном μ^* , но также и достичь его роста по отношению к максимальному значению, соответствующему $\mu^* = 0$.

Оптимальное значение $M = 2$ соответствует довольно высокому коэффициенту заполнения примесной полосы дырками ($k_h \approx 0,85$), которого можно достичь лишь путем дополнительного легирования образца акцепторной примесью.

Таким образом, двойное легирование является не только удобным методом исследования резонансных состояний, но и необходимым условием достижения повышенных термоэлектрических эффективностей за счет резонансного рассеяния.

Применение резонансного рассеяния делает целесообразным использование в термоэлектрических устройствах образцов с относительно большими химпотенциалами и, следовательно, концентрациями дырок в валентной зоне. При этом роль электронной теплопроводности возрастает. В пределе высокой концентрации дырок, когда электронная составляющая теплопроводности является основной, термоэлектрическая эффективность (15) равна

$$Z = \frac{\alpha^2}{LT}, \quad (18)$$

где L — число Лоренца. Расчет показал, что число Лоренца также подвержено влиянию резонансного рассеяния, причем при $\mu^* = 6$, $\Gamma^*/2 = 1$ это число благодаря резонансному рассеянию уменьшается в 1,65 раза, что ведет к соответствующему повышению эффективности Z (кроме роста за счет α^2).

Экспериментальные данные, полученные на образцах PbTe, легированных Tl и Na, подтвердили развитые выше представления. Образцы, одновременно легированные 1 ат.% Tl и 1 ат.% Na, при комнатной температуре имели значительно более высокую термоэлектрическую эффективность, чем при легировании теми же количествами примесей Tl или Na по отдельности, при условии той же концентрации дырок [8].

3.4. Низкотемпературные аномалии сопротивления

В монокристаллах PbTe, легированных таллием, в области низких температур (порядка 5–20 К) Андроник и др. [61, 62] обнаружили аномалии в зависимости сопротивления образцов от температуры и магнитного поля. Сопротивление как функция температуры имело минимум, положение которого зависело от содержания таллия (рис. 12). При $T < T_{\min}$ сопротивление увеличивалось по мере понижения температуры. Такое поведение сопротивления нетипично для обычных механизмов рассеяния и наблюдается в вырожденных полупроводниках, когда имеет место эффект Кондо [63, 64].

Для эффекта Кондо характерно также отрицательное магнитное сопротивление, которое и наблюдалось [61, 62] при температуре жидкого гелия в образце с 0,5 ат.% Tl. Сопротивление как функция магнитного поля имело минимум при магнитной индукции B около 1 Тл. Хотя в образцах с более высоким содержанием таллия отрицательного магнитосопротивления не наблюдалось, зависимость σ от B имела отличия от обычной зависимости.

Существование локализованных магнитных моментов [65], порождающих эффект Кондо, авторами работы [61] было первоначально связано с примесными резонансными уровнями Tl в PbTe. Однако измерения магнитной восприимчивости в кристаллах PbTe:Tl показали [66], что парамагнетизм, обусловленный локализованными моментами и, согласно формуле Ланжевена, обратно пропорциональный температуре, в исследуемых кристаллах не наблюдался. Парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость имел вид, характерный для парамагнетизма Паули (см. далее, раздел 4.4).

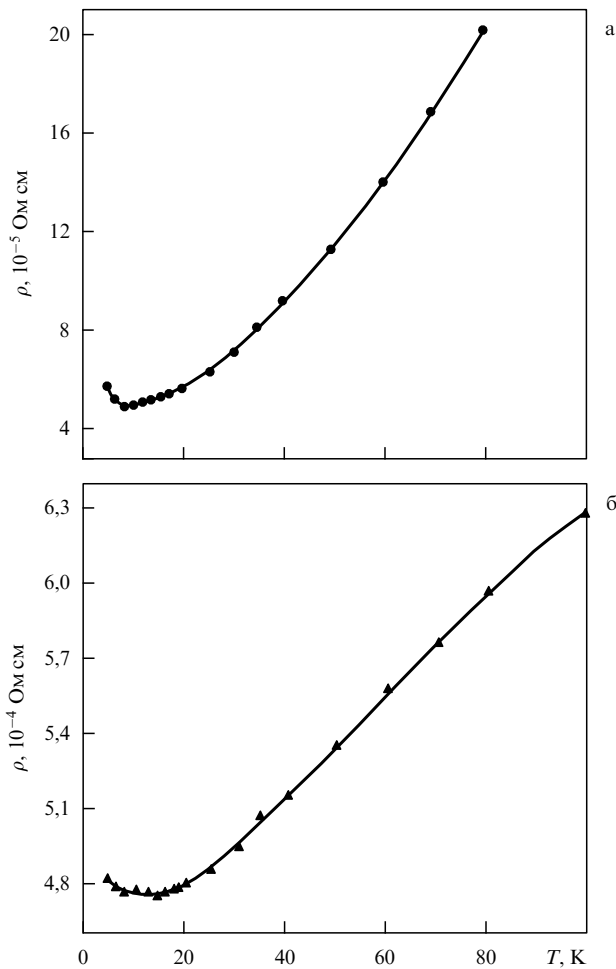


Рис. 12. Температурная зависимость удельного сопротивления в монокристаллах PbTe:Tl при низких температурах [61]: *a* — $N_{\text{Tl}} = 0,5$ ат.%; *б* — $N_{\text{Tl}} = 1,25$ ат.%.

Попытки обнаружить сигнал ЭПР [67, 68] и аномалии Шотки в низкотемпературной теплоемкости (см. раздел 4.2) образцов PbTe:Tl с различными концентрациями примеси и степенью компенсации не дали положительного результата, что также свидетельствует об отсутствии локализованных моментов. Наблюдение сверхпроводимости в PbTe:Tl (см. далее, раздел 5) явилось еще одним аргументом против локализованных моментов примесных атомов Tl в PbTe, так как парамагнитные примеси способствуют разрушению сверхпроводящего конденсата.

Следует заметить также, что согласно теории Андерсона [65] в условиях сильной гибридизации примесных и зонных состояний для существования локализованных магнитных моментов требуется значительное отталкивание между электронами на примесном центре U , превышающее уширение резонансных уровней. Однако опыты по стабилизации химического потенциала при двойном легировании (раздел 2.2) показали, что энергия Хаббарда U мала (или отрицательна). Кроме того, в образце с относительно низким содержанием Tl (0,5 ат.%) концентрация дырок заметно меньше, чем концентрация атомов Tl, и уровень Ферми электронов расположен значительно выше резонансных состояний Tl. Отсюда следует, что в этом образце практически все

квазилокальные уровни должны быть заняты двумя электронами, что исключает появление локализованных моментов на атомах Tl.

Отсутствие локализованных моментов привело Андроника [69] к выводу, что кондо-подобные аномалии сопротивления обусловлены рассеянием носителей на двухуровневых центрах, которые могут быть описаны на языке квазиспина и рассеяние на которых аналогично эффекту Кондо. Появление двухуровневых центров было связано с возможным нецентральной позицией примесных атомов. Однако нецентральная позиция относительно больших ионов таллия также требует объяснения и независимого экспериментального подтверждения.

Относительно низкие значения концентрации дырок по сравнению с N_{Tl} свидетельствуют о том, что акцепторное действие таллия частично компенсировано донорным воздействием собственных дефектов, по-видимому, вакансий теллура. Двухуровневые центры ранее были обнаружены и исследованы в нелегированных халькогенидах свинца n -типа, где электроны создавались вакансиями халькогена [70–73]. Наблюдалось как кондо-подобное поведение электросопротивления [70], так и низкотемпературная теплоемкость, обусловленная двухуровневыми системами (туннельными состояниями), которые были связаны с вакансиями халькогена [71–73]. Присутствие компенсирующих вакансий теллура, возможно, является причиной кондо-подобных аномалий сопротивления, которые наблюдаются в образцах p – PbTe, легированных таллием.

4. Спектроскопия резонансных уровней

Хотя стабилизация химического потенциала при двойном легировании и резонансное рассеяние с большой надежностью свидетельствуют о существовании резонансных состояний и позволяют найти их параметры, обычно считается, что изучение явлений переноса дает в какой-то мере опосредованную информацию о примесном электронном спектре и желательно использовать более прямые методы. Авторам обзора кажется несомненным, что каждому методу присущи свои достоинства и в то же время трудности интерпретации, так что лишь совокупность результатов применения многих методов позволяет составить достоверную и детальную картину электронного спектра. В настоящем разделе мы приведем выводы, полученные путем анализа экспериментальных величин и закономерностей, не зависящих от механизмов рассеяния носителей тока. Будут изложены результаты изучения оптического поглощения (ИК-спектроскопия), туннельного эффекта в МДП-структурах (туннельная спектроскопия), низкотемпературной теплоемкости (калориметрическая спектроскопия) и магнитной восприимчивости.

4.1. Оптическое поглощение

Исследование спектров оптического поглощения халькогенидов свинца, легированных элементами III группы, производилось Вейсом с самого момента обнаружения состояний таллия и продолжалось параллельно с измерениями кинетических эффектов [5, 6, 28, 30, 33, 34, 74–78]. При анализе спектров ИК-поглощения на фоне фундаментальной полосы и поглощения свободными дырками были выявлены дополнительные особенности поглощения, которые были связаны с переходами между

примесными и зонными состояниями (рис. 13). Эти особенности имели вид ярко выраженных пиков при низких концентрациях дырок, что достигалось либо введением малого количества примеси Тl (0,05–0,30 ат.%), либо компенсацией акцепторного действия Тl избытком свинца. В этом случае имеются незаполненные электронные состояния вблизи вершины валентной зоны и оптическое поглощение обусловлено переходами электронов из резонансной полосы в верхнюю часть валентной зоны.

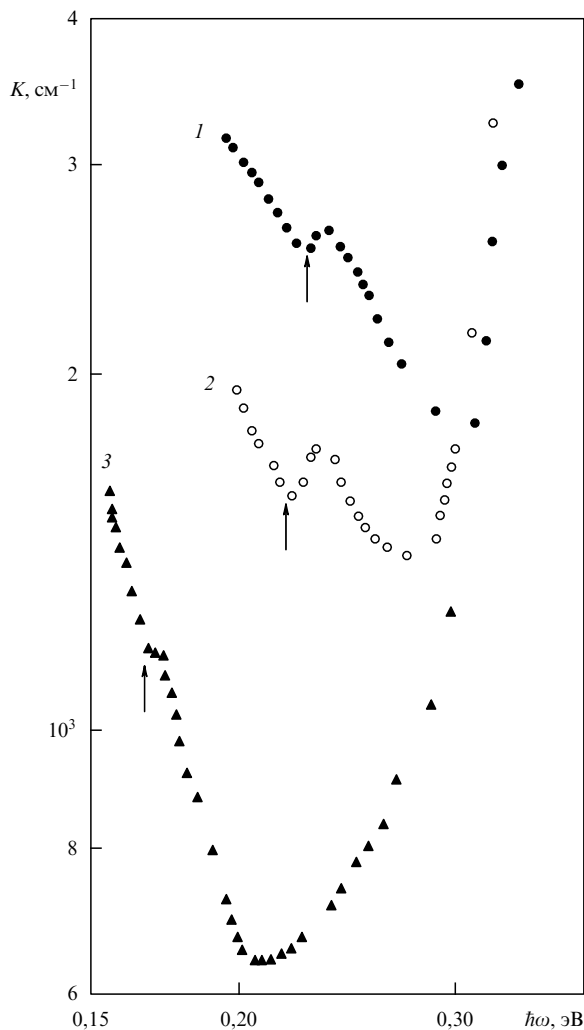


Рис. 13. Спектр коэффициента поглощения в PbSe:Tl [28] при $N_{\text{Tl}} = 0,5$ ат.% и $p = 7,9 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $T, \text{ К}$: 1 — 473; 2 — 358; 3 — 96. Стрелками отмечено положение красной границы примесного поглощения.

Дополнительные пики поглощения в образцах, легированных таллием, находились в частотной области, соответствующей расстоянию между вершиной валентной зоны и резонансными уровнями, обнаруженными электрофизическими методами (см. выше, раздел 2.1), что является прямым подтверждением существования резонансных состояний Тl внутри валентной зоны. Определенные оптическими методами энергии резонансных состояний зависели от температуры, концентрации дырок и состава твердого раствора [68, 77, 78]. В целом "оптические" величины ϵ_i оказались несколько выше, чем "термические", полученные путем анализа эксперимен-

тальных данных по явлениям переноса. Наблюдаемый стоксовский сдвиг объясняется тем, что благодаря принципу Франка–Кондона электронные переходы происходят без перестройки решетки при изменении зарядового состояния атомов примеси. Сравнение "оптических" и "термических" энергий примесных состояний показывает, что стоксовский сдвиг в PbTe:Tl составляет около 60 мэВ [68], тогда как в PbS:Tl он равен примерно 100 мэВ [77].

Кроме пиков, связанных с резонансной полосой Тl, наблюдалось дополнительное поглощение, которое было объяснено электронными переходами из квазилокальных состояний (создаваемых вакансиями Те при избытке Pb) и забросами электронов на локализованные состояния в запрещенной зоне. Эти последние состояния приписывались комплексам атомов таллия с собственными дефектами [68, 77].

Анализ спектров дополнительного поглощения дал также возможность оценить ширину примесных полос Тl в халькогенидах свинца. Примесная полоса в PbTe оказалась значительно шире, чем в двух других халькогенидах свинца, по-видимому, вследствие гибридизации примесных состояний с состояниями второй валентной зоны, имеющими большую плотность. Так, по данным работы [74] ширина полосы Γ растет от 30 мэВ до 100 мэВ при увеличении температуры от 120 К до 300 К. Полоса также уширяется приблизительно втрое с ростом содержания таллия от 0,1–0,5 ат.% до 1,5 ат.% [75].

Интересны зависимости ширины полосы Тl от состава твердых растворов $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$ [33]. В PbSe и PbS ($x = 0$ и $x = 1$ соответственно) ширина полосы при 300 К составляет 10–20 мэВ и возрастает до 60 мэВ при $x = 0,5$. Если учесть, что при переходе от PbSe к PbS положение резонансной полосы изменяется приблизительно на 100 мэВ, то флуктуации состава твердого раствора могут объяснить наблюдаемое уширение полосы.

В твердом растворе $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [34], легированном таллием, положение полосы слабо зависит от x , а ее ширина медленно растет с увеличением содержания теллура вплоть до $x = 0,8$. После чего указанная ширина резко возрастает, что объясняется, по-видимому, переходом резонансных состояний во вторую валентную зону при приближении состава твердого раствора к PbTe.

4.2. Низкотемпературная теплоемкость

Один из наиболее прямых методов наблюдения примесной полосы основан на измерениях низкотемпературной теплоемкости. Пик плотности состояний электронов в области энергий вблизи середины примесной полосы дает значительный вклад в электронную часть теплоемкости, которая наблюдается на фоне фоновой теплоемкости в области температур $\sim 1\text{--}4$ К. Исследование резонансных состояний таллия в PbTe методом измерения низкотемпературной теплоемкости было выполнено на образцах с двойным легированием таллием и натрием [79]. Изменение концентрации дополнительной примеси Na при фиксированной (для каждой серии образцов) концентрации Тl давало возможность перемещать уровень Ферми по примесной полосе и определять плотность состояний как функцию степени заполнения резонансных состояний. Таким образом удалось наблюдать ярко выраженный пик плотности электронных состояний в явном виде.

Плотность состояний на уровне Ферми $g(\mu)$ определялась из экспериментальной величины электронной теплоемкости C_e по формуле

$$C_e = \gamma T = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\mu). \quad (19)$$

Полученные кривые зависимости плотности состояний от концентрации натрия представлены на рис. 14. Кривые имеют колоколообразный вид с максимумом в середине примесной полосы. При концентрации таллия 0,5 ат. % плотность состояний увеличивается в 4–5 раз при повышении содержания Na до значений, соответствующих близости уровня Ферми к середине резонансной полосы Tl. При дальнейшем увеличении N_{Na} , когда полоса опустошается за счет электронов, плотность состояний снова падает практически до значений, полученных при отсутствии Na, т.е. когда примесная полоса почти полностью занята электронами. Значение плотности состояний при $N_{\text{Na}} = 0$, положение максимума и границы спада зависимости $g(N_{\text{Na}})$ достаточно точно подтверждают полученное электрофизическими методами полное число состояний в примесной полосе, соответствующее двум состояниям на каждый атом Tl (см. раздел 2.2).

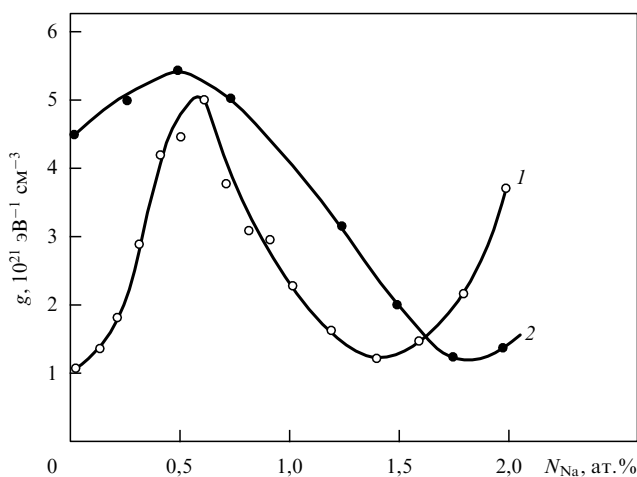


Рис. 14. Плотность состояний на химическом потенциале как функция содержания дополнительной акцепторной примеси Na в PbTe: Tl [79]; N_{Tl} , ат. %: 1 — 0,5; 2 — 1,25.

Холловская концентрация дырок $p \approx (5-7) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для образцов с концентрацией Na, при которой электронная теплоемкость максимальна, соответствует уровню Ферми $\epsilon_i \approx 0,2 \text{ эВ}$ в полном соответствии с "термической" энергией состояний таллия, найденной электрофизическими методами.

Оценка ширины резонансной полосы по формуле

$$\Gamma \approx \frac{2N_{\text{Tl}}}{g_{\text{max}}} \quad (20)$$

дала величину $\Gamma \approx 30 \text{ мэВ}$ при $N_{\text{Tl}} = 0,5 \text{ ат. \%}$. Как видно из рис. 14, максимальное значение плотности состояний почти не растет при увеличении содержания таллия, несмотря на значительный рост полного числа состояний в полосе. Это означает, что ширина полосы более

чем вдвое увеличивается при повышении N_{Tl} до 1,25 ат. % в согласии с оптическими данными (раздел 4.1).

Можно связать рост Γ с изменением положения примесной полосы в условиях сильной гибридизации примесных и зонных состояний. Как показано в работе [32], с ростом содержания Tl примесная полоса смещается вглубь валентной зоны. Это смещение относительно невелико (см. раздел 2.3), но, учитывая близость резонансных уровней к краю второй валентной зоны, можно предположить, что с ростом N_{Tl} уровни могут пересечь край второй валентной зоны и углубиться в нее. Быстрое увеличение плотности зонных состояний, на фоне которых располагается резонансная полоса, может привести к уширению полосы вследствие гибридизации.

Той же причиной можно объяснить и увеличение Γ с ростом температуры, которое было получено из оптических данных при температурах $\sim 100-300 \text{ К}$ и из их сравнения с результатами анализа низкотемпературной теплоемкости. Как показали электрофизические измерения, резонансная полоса Tl приближается к краю зоны легких дырок медленнее, чем второй экстремум валентной зоны, и с ростом температуры примесная полоса может углубиться во вторую валентную зону.

При изучении низкотемпературной теплоемкости были предприняты попытки обнаружить аномалии Шоттки, обусловленные расщеплением примесных уровней в магнитном поле. Отрицательный результат, полученный при измерениях теплоемкости в магнитном поле, свидетельствует об отсутствии локализованных магнитных моментов примесных атомов Tl. Последнее обстоятельство, по-видимому, объясняется гибридизацией примесных и зонных состояний при малой (по сравнению с Γ) или отрицательной величине корреляционной энергии U .

Результаты измерений низкотемпературной теплоемкости в образцах PbTe, легированных примесями Tl и In, показали качественное различие в поведении этих примесей элементов III группы. Несмотря на высокую плотность квазилокальных состояний In в PbTe, никакого пика теплоемкости обнаружено не было, что объясняется долговременной релаксацией зарядового состояния In (см. раздел 2.1).

4.3. Туннельная спектроскопия

Анализ вольт-амперной характеристики туннельных МДП-структур дает также информацию об особенностях плотности электронных состояний в полупроводниках, включая плотность примесных состояний. Преимуществом туннельной спектроскопии является то, что зондирование примесной полосы осуществляется путем изменения напряжения смещения V на одном образце, без изменения содержания каких-либо примесей.

В работе Кайданова, Рыкова и Рыковой [80] объектом изучения методом туннельной спектроскопии служили монокристаллы PbTe, содержащие различные примеси и дефекты, включая 0,2 ат. % Tl. Были изготовлены туннельные МДП-контакты Pb-Al₂O₃-PbTe; измерялись и анализировались дифференциальная проводимость $\sigma(V) = dI/dV$ МДП-структуры и ее производная $\sigma'(V) = d^2I/dV^2$. Зависимости $\sigma(V)$ и $\sigma'(V)$ характеризовались рядом особенностей, отвечающих различным особенностям электронного спектра, включая экстремумы валентной зоны и примесную полосу Tl. Таким образом, вольт-амперной характеристике соответствует

определенная картина электронного спектра. На рисунке 15 воспроизведен фрагмент туннельного спектра с рядом характерных деталей, наиболее интересных с точки зрения спектроскопии примесных состояний Тl. По оси абсцисс отложена энергия дырок, отсчитанная от вершины валентной зоны. Пик на кривой $\sigma(\varepsilon)$ при $\varepsilon = \varepsilon_1$ присутствует только при легировании таллием и отвечает пику плотности резонансных состояний таллия. Излом на кривой $\sigma(\varepsilon)$ при $\varepsilon = \varepsilon_{v2}$ наблюдался во всех структурах независимо от сорта примеси и уровня легирования РbТе и был интерпретирован как проявление максимума второй валентной зоны.

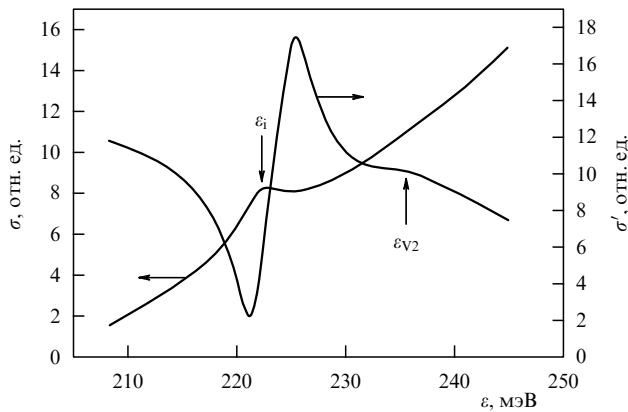


Рис. 15. Фрагмент туннельного спектра монокристалла РbТе, легированного 0,2 ат.% таллия [81].

Анализ туннельной вольт-амперной характеристики показывает, что центр пика примесных состояний расположен вблизи края второй валентной зоны (на 0,013 эВ выше края) в согласии с электрофизическими и оптическими данными.

Форма пика хорошо описывается лоренцианом (5) при ширине $\Gamma \approx 4$ мэВ. Эта величина является наименьшей из всех полученных различными методами для образцов РbТе:Тl, что объясняется, по крайней мере отчасти, тем, что туннельные спектры снимались при температурах гелиевого диапазона и относительно низком содержании Тl, а величина Γ , как указывалось выше, демонстрировала рост с температурой и концентрацией таллия.

Таким образом, туннельная спектроскопия позволила получить независимое свидетельство существования резонансных уровней таллия внутри валентной зоны. Объектом исследований при этом служил кристалл с относительно малым содержанием примеси, так что электронный уровень Ферми располагался выше примесного, т.е. примесные состояния были целиком заполнены электронами.

В туннельных характеристиках МДП-структур, как и в низкотемпературной теплоемкости, проявляется существенное различие в свойствах двух примесей элементов III группы в РbТе — таллия и индия. Хотя легирование теллурида свинца индием приводит к чрезвычайно жесткому пиннингу уровня Ферми вблизи края зоны проводимости, в МДП-структурах на основе РbТе:In не наблюдается никаких пиков $\sigma(V)$ в соответствующей части вольт-амперной характеристики. Вместо этого

легирование индием приводит к гистерезису в диапазоне изменения V от -50 до 50 мВ при перемене направления развертки V [80, 81]. Гистерезис свидетельствует о наличии метастабильных состояний, обязанных своим происхождением примеси In, и был истолкован на основе представления о локальной перестройке решетки вместе с примесным атомом при изменении зарядового состояния центра.

4.4. Магнитная восприимчивость

Магнитная восприимчивость как функция температуры и концентрации носителей тока измерялась в монокристаллах теллурида свинца, легированных таллием в количестве от 0,1 до 1,3 ат.%, при температурах в диапазоне 77–280 К [66]. Полная измеренная магнитная восприимчивость была диамагнитной, а после вычитания составляющих, не зависящих от концентрации дырок, оставался вклад дырок, имеющий характер парамагнетизма Паули. Его величина резко возрастала при увеличении концентрации дырок выше $\sim 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Эта концентрация соответствует началу заполнения примесной полосы таллия дырками, что и объясняет пороговый характер концентрационной зависимости магнитной восприимчивости.

По формуле Паули оценивалась плотность примесных состояний на уровне Ферми [66]. В частности, при $p \approx 7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $T = 80$ К была получена плотность состояний $g \approx 2 \times 10^{21} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$ при ширине резонансной полосы порядка 10–60 мэВ в согласии с результатами, полученными другими методами (разделы 3.2, 4.2, 5).

5. Сверхпроводимость

5.1. Сверхпроводимость в РbТе, легированном таллием

Исследуя температурную зависимость теплоемкости в РbТе:Тl с целью изучения резонансных состояний, Черник и Лыков [52, 82] обнаружили в области температур между 1 и 1,5 К пик (см. рис. 16), который они истолковали как несколько размытый (в интервале $\sim 0,1$ К) скачок теплоемкости, характерный для фазовых переходов II рода. Анализ полученных закономерностей привел авторов работ [82–85] к однозначному выводу, что наблюдаемый скачок обусловлен переходом в сверхпроводящее состояние при необычно высокой для полупроводников критической температуре $T_c = 1,4$ К. Ниже перечислены экспериментальные факты и закономерности, которые в совокупности позволяют заключить, что наблюдаемый эффект отвечает переходу к состоянию объемной сверхпроводимости II рода.

На рисунке 16 теплоемкость дырок $C(T)$ в образце РbТе, легированном таллием, сравнивается с соответствующей кривой для нелегированного образца с низкой концентрацией дырок $C_0(T)$, на которой нет особенностей. Величина скачка на кривой $C(T)$ порядка разницы между C и C_0 , т.е. порядка дырочной теплоемкости. Таким образом, фазовый переход происходит в электронной подсистеме. Магнитное поле выше $H \approx 2,5$ кЭ (при $T = 1$ К) подавляет наблюдаемый эффект, что характерно именно для сверхпроводимости. Величина скачка ΔC оказалась близкой к значению электронной теплоемкости в нормальном состоянии C_n , т.е. находи-

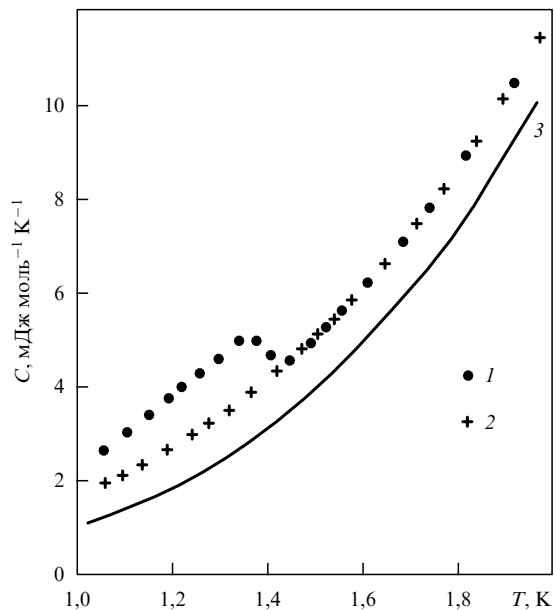


Рис. 16. Температурная зависимость молярной теплоемкости C при низких температурах в PbTe:Pt при $N_{\text{Pt}} = 1,5$ ат. % [83]. Магнитное поле H , кЭ: 1 — 0; 2 — более 2,5; линия 3 — данные для легированного PbTe .

лась в удовлетворительном согласии с теоретическим соотношением для ферми-газа с притяжением между частицами:

$$\Delta C = 1,43 C_n(T_c). \tag{21}$$

В процессе измерений теплоемкости как функции температуры и магнитного поля было обнаружено охлаждение при адиабатическом намагничивании [83], т.е. отрицательный магнитокалорический эффект. Величина эффекта резко падала вблизи $T \approx T_c$, когда происходило разрушение сверхпроводящего конденсата магнитным полем. Большая величина магнитокалорического эффекта, наблюдаемого в полях, значительно меньших второго критического поля H_{c2} , при котором сверхпроводник переходит в нормальное состояние, свидетельствует о проникновении магнитного поля внутрь образца и служит доказательством того, что PbTe:Pt является сверхпроводником II рода.

Надежность вывода о существовании сверхпроводимости в PbTe:Pt обеспечивается тем обстоятельством, что она наблюдалась первоначально методом измерения теплоемкости, не связанным с протеканием электрического тока и не чувствительным к структуре образца. До описываемых работ уже имелся ряд сообщений относительно сверхпроводимости в PbTe [86–89], обнаруженной по скачку электрического сопротивления или по выталкиванию магнитного поля (эффекту Мейсснера). Однако ни в одной из этих работ не наблюдалась объемная сверхпроводимость: сверхпроводящими являлись нити или прослойки второй фазы, а поверхностные включения второй фазы могли экранировать от магнитного поля внутренность зерен или всего образца. В этом отношении существенно, что входящие в состав PbTe:Pt элементы Pb и Pt являются сверхпроводниками с критическими температурами, равными нескольким градусам.

Таким образом, только калориметрический метод позволяет надежно детектировать объемную сверхпроводимость полупроводников. Именно наличие скачка в температурной зависимости теплоемкости позволило сделать вывод о существовании сверхпроводимости с критической температурой до 0,2–0,3 К в SnTe , GeTe , SrTiO_3 и некоторых других полупроводниках.

Хотя электрические измерения сами по себе и не служат достаточным доказательством существования объемной сверхпроводимости в полупроводниках, конечно, они необходимы для окончательного вывода о наличии сверхпроводящего перехода. Непосредственное измерение температурной зависимости электрического сопротивления ρ в PbTe:Pt обнаружило скачкообразное изменение ρ при $T = T_c$ не менее чем на 2–3 порядка до уровня, соответствующего пределу точности измерений [82, 83] (рис. 17). Скачок сопротивления подавлялся магнитным полем H_{c2} подобно скачку теплоемкости.

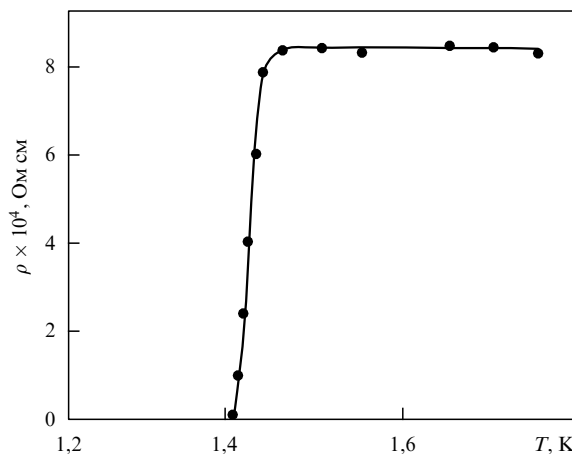


Рис. 17. Удельное сопротивление ρ в PbTe:Pt при низких температурах и $N_{\text{Pt}} = 1,5$ ат. % [83].

Для приведения критического магнитного поля H_{c2} , зависящего от температуры, к пределу $T = 0$ К использовалось эмпирическое выражение [90]

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \tag{22}$$

что дало величину $H_{c2}(0) \approx 5$ кЭ, на порядок превышающую (как и T_c) соответствующие величины для других известных сверхпроводящих полупроводников. (Вместо экстраполированного значения $H_{c2}(0)$ в качестве характеристики сверхпроводящего перехода можно использовать производную $(\partial H_{c2} / \partial T)_{T_c} = 2H_{c2}(0) / T_c$.)

Формулы, полученные в теории сверхпроводимости Гинзбурга–Ландау [91], позволили авторам работ [82, 83] оценить характерные параметры сверхпроводящего состояния PbTe:Pt . Одним из основных таких параметров является не зависящий от температуры безразмерный параметр Гинзбурга–Ландау κ , равный отношению лондоновской глубины проникновения магнитного поля в сверхпроводник $\delta(T)$ к корреляционной длине параметра порядка $\xi(T)$. Используя экспериментальные величины магнитного поля H_{c2} при $T = 1$ К и скачка теплоемкости $\Delta C(T_c)$, авторы цитированных работ

нашли величину $\kappa \approx 80$, также необычно высокую для полупроводников. Большие значения параметра Гинзбурга–Ландау означают, что имеет место сверхпроводимость II рода. Оценки первого критического магнитного поля H_{c1} , ограничивающего область смешанной сверхпроводимости снизу, дали довольно низкую величину $H_{c1}(1\text{ К}) \sim 0,1\text{ Э}$, так что непосредственное экспериментальное определение H_{c1} затруднительно и потому до сих пор не проводилось. Наконец, теоретическая оценка длины когерентности Гинзбурга–Ландау $\xi(T)$ по величине H_{c2} привела к значению $\xi(1\text{ К}) \approx 3,5 \times 10^{-6}\text{ см}$, откуда с учетом величины κ следует, что глубина проникновения $\delta(1\text{ К}) \approx 3 \times 10^{-4}\text{ см}$.

Измерения температурной зависимости электрического сопротивления, ограниченные снизу температурой 0,4 К, в совокупности с исследованием теплоемкости при $T \geq 1\text{ К}$ позволили найти критическую температуру T_c как функцию холловской концентрации дырок p [85]. Оказалось, что, в отличие от других сверхпроводящих полупроводников, функция $T_c(p)$ носит ярко выраженный пороговый характер, с пороговым значением около $(5-6) \times 10^{19}\text{ см}^{-3}$. Эта зависимость коррелирует с соответствующей зависимостью электронной теплоемкости, пропорциональной плотности состояний, которая в образцах РbТе:Тl в области концентраций выше $5 \times 10^{19}\text{ см}^{-3}$ определяется главным образом резонансными состояниями. Обнаруженная закономерность наводит на мысль, что резонансные состояния играют решающую роль в происхождении наблюдаемой сверхпроводимости [84]. Такой вывод был подтвержден описанными в разделе 5.2 исследованиями сверхпроводимости в образцах с двойным легированием.

О том же свидетельствует изучение влияния гидростатического сжатия на параметры сверхпроводящего перехода в тонкопленочных образцах РbТе:Тl [36]. При увеличении давления от 2 до 7,5 кбар критическая температура T_c падала от 1,4 до 1,0 К, что было объяснено смещением резонансных уровней вглубь валентной зоны в согласии с данными по эффекту Холла (см. раздел 2.2) и увеличением энергетического расстояния между серединой примесной полосы и уровнем Ферми.

В заключение настоящего раздела сравним сверхпроводящие свойства полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$, легированных двумя различными элементами III группы — Тl и In. В отличие от таллия, при легировании РbТе индием никаких признаков сверхпроводимости обнаружено не было. Однако при замещении достаточного количества свинца оловом, когда примесные уровни In оказываются внутри валентной зоны и наблюдается резонансное рассеяние, появляется и сверхпроводимость с даже более высокой, чем в РbТе:Тl, критической температурой [11, 12, 33, 92], доходящей до $T_c \approx 4\text{ К}$. Таким образом, сверхпроводимость и резонансное рассеяние в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ имеют место одновременно, когда примеси элементов III группы создают резонансные состояния на фоне валентной зоны.

5.2. Сверхпроводимость в РbТе при двойном легировании

Описанное выше экспериментальное исследование сверхпроводимости в РbТе:Тl позволяет предположить, что возникновение сверхпроводимости обусловлено резонансными состояниями Тl [84], оставляя, однако,

возможность других объяснений [52]. Эксперименты на образцах теллурида свинца с двойным легированием таллием и дополнительной примесью, изменяющей степень заполнения примесной полосы, оставляют мало сомнений в определяющей роли резонансных состояний в возникновении сверхпроводимости. Измерения температурной зависимости электрического сопротивления, произведенные на большом количестве образцов Парфеньевым и др. [36, 37, 41, 55] и подкрепленные измерениями теплоемкости [93], показали, что сверхпроводимость наблюдается только тогда, когда уровень Ферми "вползает", снизу или сверху, в примесную полосу. В качестве дополнительной примеси использовались, как и при изучении явлений переноса, натрий [36, 37, 93], литий [41] и сверхстехиометрический свинец [43].

Как отмечалось выше (разделы 2.3, 4.2), изменение концентрации дополнительной примеси при фиксированном содержании атомов Тl, создающих примесные уровни, позволяет передвигать уровень Ферми по почти неизменной примесной полосе и зондировать плотность состояний как функцию энергии. Формулы для сверхпроводимости, справедливые для больших значений параметра Гинзбурга–Ландау [90], позволяют связать [37] второе критическое магнитное поле $H_{c2}(0)$ и критическую температуру T_c с плотностью состояний на уровне Ферми $N(0)$ (в расчете на одну ориентацию спина, в отличие от используемой выше величины $g(\varepsilon)$):

$$N(0) = 4,8 \times 10^{14} \frac{H_{c2}(0)}{\rho T_c}, \quad (23)$$

где остаточное удельное сопротивление ρ в нормальном состоянии выражено в единицах Ом см, H_{c2} в Э, $N(0)$ в $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$. Измерения величин, входящих в правую часть формулы (23), дают еще один независимый метод определения плотности резонансных состояний, результаты которого находятся в хорошем согласии с теми, что были получены описанными выше методами, в частности методом калориметрической спектроскопии (см. раздел 4.2).

На рисунке 18 приведены зависимости от коэффициента заполнения (1) четырех величин: критической температуры T_c , второго критического магнитного поля H_{c2} , удельного сопротивления ρ и плотности состояний $N(0)$, найденной по формуле (23). Указанные величины имеют максимумы вблизи $k_h = 0,5$. В максимуме $T_c = 2,2\text{ К}$, $H_{c2}(0) \approx 13\text{ кЭ}$, т.е. дополнительное легирование акцепторами дает возможность повысить критическую температуру и магнитное поле. Все четыре зависимости носят колоколообразный характер и хорошо коррелируют друг с другом и с функцией плотности состояний, полученной из измерений в нормальном состоянии. Совпадение плотности спаривающихся электронов с плотностью резонансных состояний, на порядок превосходящей плотность состояний в валентной зоне, указывает на то, что спариваются и участвуют в сверхпроводимости электроны, находящиеся в гибридных, в основном примесных состояниях. Соответствие между параметрами сверхпроводимости и плотностью резонансных состояний является прямым доказательством того, что природа сверхпроводимости в РbТе:Тl тесно связана с резонансными состояниями.

Полученные закономерности означают, что между сверхпроводимостью и резонансным рассеянием

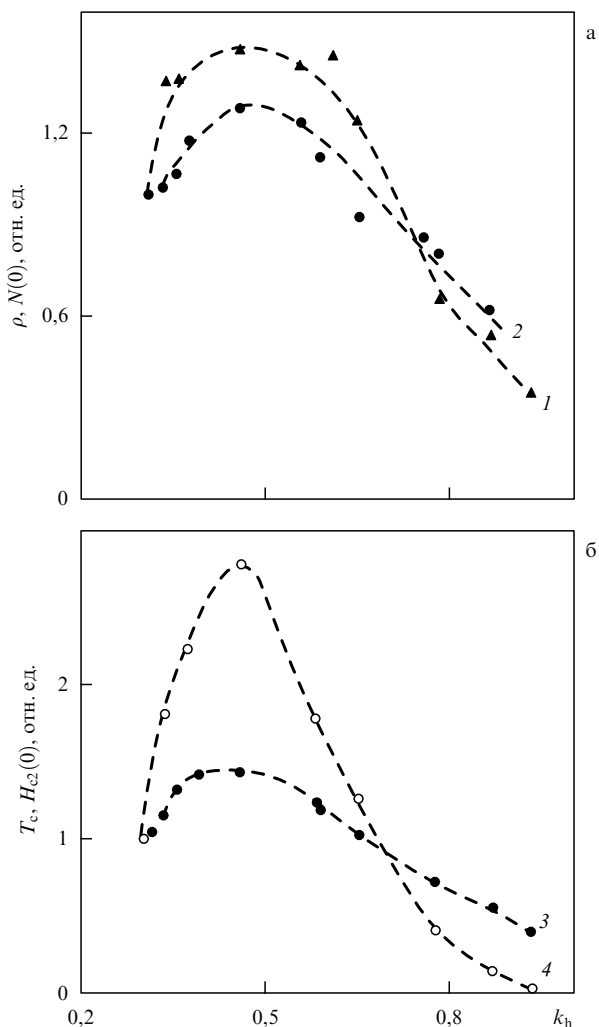


Рис. 18. Удельное сопротивление ρ (а, кривая 1), плотность состояний на уровне Ферми в нормальном состоянии $N(0)$ (а, кривая 2), критическая температура T_c (б, кривая 3) и критическое магнитное поле $H_{c2}(0)$ (б, кривая 4) в $\text{PbTe}:(\text{Tl},\text{Na})$ как функция коэффициента заполнения дырками резонансных состояний, в отн. ед. (за единицу приняты данные для $\text{PbTe}:\text{Tl}$) [37]; $N_{\text{Tl}} = 2$ ат.% во всех образцах.

имеется положительная корреляция: усиление резонансного рассеяния сопровождается повышением параметров сверхпроводимости T_c и H_{c2} . Эта корреляция подтверждается исследованиями твердых растворов, описанными в следующем разделе, а также сравнением $\text{PbTe}:\text{Tl}$ с легированными таллием PbSe и PbS , где сверхпроводимость еще не обнаружена.

При совпадении в основных чертах колоколообразной формы кривых, изображающих зависимости различных величин от коэффициента заполнения, имеется существенное различие в поведении параметров, полученных путем измерений в сверхпроводящем и нормальном состояниях. Это различие, замеченное при измерении электросопротивления [37] и подтвержденное теплоемкостным методом [93], наблюдается на интервале изменения k_h , соответствующем падению плотности состояний с ростом k_h (или N_{Na}). Если колоколообразная форма плотности состояний $g(k_h)$, полученной из теплоемкости, не искажена и имеет один максимум вблизи $k_h = 0,5$, то кривая $T_c(k_h)$ имеет два максимума, первый из которых практически совпадает с максимумом

$g(k_h)$, а второй приходится на склон пика, соответствующий $k_h > 0,5$. Немонотонность изменения T_c с минимумом при относительно больших степенях заполнения не имеет аналогов среди других сверхпроводящих полупроводников и в настоящее время не объяснена теоретически.

Итак, анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать однозначный вывод о связи наблюдаемой сверхпроводимости с резонансными состояниями и определить параметры феноменологической теории Гинзбурга–Ландау. Однако в настоящее время отсутствует детальное сравнение полученных экспериментальных данных с каким-либо из вариантов микроскопической теории сверхпроводимости. Имеется несколько теоретических работ [94–99], в которых сверхпроводимость связывается с резонансными состояниями. Существенную роль в большинстве этих работ [94–98] играет отрицательная корреляционная энергия электронов в квазилокальных состояниях U . Существование отрицательной энергии U , не превышающей по абсолютной величине ширины резонансной полосы, не противоречит описанным выше результатам исследований $\text{PbTe}:\text{Tl}$ в нормальном состоянии. В работе [99] механизм сверхпроводимости связывается с взаимным индуцированием сверхпроводящих параметров порядка в тяжелой и легкой подсистемах (электронов в квазилокальных и зонных состояниях). Выбор микроскопической теории, адекватной имеющейся совокупности экспериментальных данных, и определение параметров теории представляют собой задачу дальнейших исследований.

5.3. Сверхпроводимость в твердых растворах на основе PbTe

Как показали исследования легированных таллием твердых растворов полупроводников типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ в нормальном состоянии (разделы 2.2, 4.1), частичная замена атомов Pb , Te и изменение состава твердых растворов существенно влияют на параметры резонансных состояний. Исследование сверхпроводимости в твердых растворах производилось с целью выяснения того, как при этом изменяются параметры сверхпроводящего перехода. Исследовались твердые растворы с замещением атомов Pb , Te в обеих подрешетках: $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [100], $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ [101, 102], $\text{Pb}_{1-x}\text{Si}_x\text{Te}$ [102], $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ [103], $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ [104].

Как показали эксперименты, замещение атомов свинца и теллура приводит к существенно различным изменениям параметров сверхпроводимости. При замене свинца на олово параметры сверхпроводящего перехода T_c и $|\partial H_{c2}/\partial T|$, несмотря на повышение концентрации дырок, быстро уменьшаются с ростом содержания олова, так что образцы с $x = 0,03$ не переходят в сверхпроводящее состояние даже при $T = 0,07$ К. Еще более сильное отрицательное влияние на сверхпроводимость оказывает замещение свинца другими элементами IV группы, такими, как Ge и Si . Чем выше в Периодической таблице расположен элемент, тем при меньшем его содержании исчезает сверхпроводимость. При замещении же атомов теллура селеном и серой величины T_c и $|\partial H_{c2}/\partial T|$ изменяются слабо вплоть до 5 ат.% Se и 10 ат.% S .

Наблюдаемые различия параметров сверхпроводимости твердых растворов коррелируют с особеннос-

тиями влияния их состава на параметры полосы резонансных состояний таллия (раздел 2.2). Энергетическое положение и ширина полосы слабо изменяются с вариацией состава при замене атомов халькогена. В твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe:Tl$ примесная полоса с ростом x углубляется в зону тяжелых дырок, а уровень Ферми выходит из полосы, ширина полосы увеличивается и плотность резонансных состояний на уровне Ферми уменьшается, что и вызывает быстрое уменьшение параметров сверхпроводимости. Отмеченная корреляция между свойствами образцов в нормальном и сверхпроводящем состояниях служит дополнительным аргументом в пользу вывода о решающей роли резонансных состояний в возникновении сверхпроводимости в полупроводниках на основе $PbTe:Tl$.

Учитывая, что таллий является примесью замещения свинца в $PbTe$, результаты исследования сверхпроводимости в твердых растворах свидетельствуют о сильной локализации примесных состояний Tl и определяющей роли металлической подрешетки в их формировании.

К сказанному следует добавить, что смягчение оптической фононной моды при увеличении x в твердых растворах $Pb_{1-x}Ge_xTe$ [101] не оказывает положительного влияния на сверхпроводимость: даже малые добавки Ge приводят к исчезновению сверхпроводимости.

Фазовый переход типа порядок – беспорядок, наблюдаемый в твердых растворах $PbTe_{1-x}S_x$ при $x \geq 0,02$ [105], также не оказывает заметного влияния на сверхпроводящий переход.

6. Самокомпенсация акцепторного действия таллия собственными дефектами

Сущность явления самокомпенсации состоит в том, что при введении в образец электрически активных примесей становится энергетически выгодным образование собственных дефектов решетки, порождающих носители заряда противоположного знака, вследствие чего акцепторное или донорное воздействие примеси значительно снижается.

Физическая природа самокомпенсации состоит в следующем. Предположим, что полупроводник сильно легирован электрически активной примесью (для определенности акцепторной, как таллий в халькогенидах свинца), которая в отсутствие примесных уровней и компенсирующих дефектов создала бы в валентной зоне дырки с концентрацией, соответствующей плотности акцепторов. Если собственные дефекты обладали бы донорными свойствами, то их образование в отсутствие акцепторов привело бы к появлению электронов в зоне проводимости. Рекомбинация дырок и электронов, создаваемых примесями и дефектами соответственно, уменьшает энергию системы, отнесенную к одной электронно-дырочной паре, на величину порядка ширины запрещенной зоны ε_g . Этот энергетический выигрыш приводит к увеличению концентрации вакансий в процессе установления термодинамического равновесия и, таким образом, к компенсации акцепторов за счет донорных дефектов. Описанное явление называется самокомпенсацией [106, 107], потому что именно электрически активное действие примеси (благодаря статистическому взаимодействию примеси и дефектов через электронную подсистему) является причиной появления

дополнительного количества компенсирующих дефектов.

Самокомпенсация акцепторов в относительно узкощелевых халькогенидах свинца ярко наблюдается, когда в них имеется значительный избыток свинца. В этом случае мы имеем дело с наиболее интересным случаем максимальной самокомпенсации.

Исследование максимальной самокомпенсации в соединениях типа $A^{IV}B^{VI}$ оказалось тесно связанным с изучением квазилокальных состояний, создаваемых примесями элементов III группы. Как самокомпенсация, так и резонансные состояния могут существенно уменьшать электрически активное воздействие примеси, снижая концентрацию создаваемых свободных носителей. С другой стороны, теоретический анализ наблюдаемой самокомпенсации показал, что учет плотности резонансных состояний влияет на равновесную концентрацию компенсирующих дефектов. Наконец, в компенсированных образцах, где химический потенциал находится в другой энергетической области, чем в некомпенсированных образцах, наблюдались новые локализованные и резонансные состояния, которые могли быть созданы как примесями, так и дефектами.

6.1. Самокомпенсация таллия в $PbSe$

Первым соединением типа $A^{IV}B^{VI}$, в котором систематически исследовалась максимальная самокомпенсация и с ее помощью были получены образцы с довольно низкой концентрацией электронов и дырок при большой плотности примесей и дефектов, оказался селенид свинца, легированный таллием [108, 109]. Образцы $PbSe$ с содержанием таллия N_i до 0.8 ат.% были получены методом горячей прессовки с последующим отжигом в течение 100 ч при температуре 650 °С.

Концентрация носителей тока определялась путем измерения коэффициента Холла. Знак и величина постоянной Холла показали, что при больших избытках свинца в зависимости от содержания таллия N_i получались образцы как с n -, так и с p -типом проводимости, причем концентрации носителей тока были более чем на порядок ниже N_i .

Для определения составов образцов, при которых имела место максимальная самокомпенсация, сначала измерялись зависимости концентрации носителей тока от избытка Pb по отношению к квазистехиометрическому составу, соответствующему формуле $Pb_{1-x}Tl_xSe$, при фиксированном содержании таллия. Введение избыточного свинца приводит к падению концентрации дырок; при содержании таллия до $\sim 0,24$ ат.% и достаточно большом избытке свинца знак проводимости изменялся. При избытках свинца около $(0,5-0,8)N_i$ появлялся излом на кривой обсуждаемой зависимости и происходило насыщение концентрации носителей тока как функции содержания избытка свинца, что свидетельствовало о достижении границы области гомогенности со стороны избытка свинца и максимальной самокомпенсации.

При температуре измерения коэффициента Холла концентрация носителей тока велика по сравнению с собственной концентрацией n_i , поэтому разность концентраций дырок и электронов $p-n$, вычисляемая ниже, практически совпадает с измеряемыми величинами p в дырочных образцах и с $-n$ в электронных. На рисунке 19 изображена величина $p-n$, соответствующая

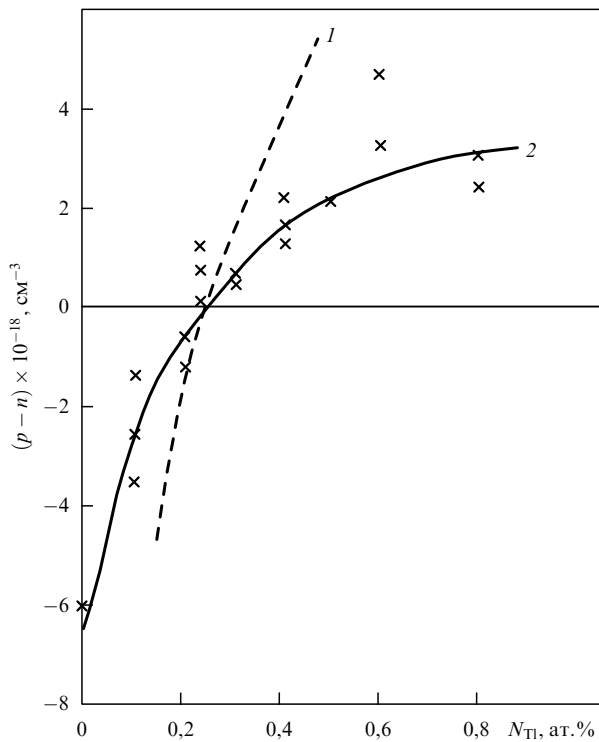


Рис. 19. Зависимость разности концентраций дырок и электронов $p - n$ от содержания таллия N_{Tl} в образцах PbSe:Tl, находящихся в равновесии с фазой свинца [108]. Линии получены расчетом: 1 — для компенсации таллия однократно ионизованными вакансиями свинца; 2 — двукратно ионизованными. Точки — эксперимент.

максимальной самокомпенсации, как функция от N_i . Из рисунка видно, что при $N_i \approx 0,24$ ат. % ($\sim 4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) происходит изменение типа проводимости максимально компенсированных образцов. Концентрации носителей имеют порядок величины $(1-3) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что более чем на порядок меньше N_i . Наименьшая холловская концентрация $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ получена при содержании Tl, близком к точке смены знака проводимости, т.е. к точке полной самокомпенсации $N_i = N_i^*$.

Полученные экспериментальные результаты были объяснены самокомпенсацией акцепторов одиночными точечными дефектами (вакансиями). При интерпретации экспериментальных данных использовалась развитая в работах [108, 109] теория самокомпенсации, основанная на минимизации термодинамического потенциала. Условие минимума термодинамического потенциала вместе с условием нейтральности и равенствами, описывающими связь концентраций электронов и дырок с химическим потенциалом μ , позволили точно решить систему уравнений в аналитической форме и получить связь между концентрацией акцепторов и величиной $p - n$, которая при "замороженной" концентрации вакансий не зависит от температуры и измеряется с помощью эффекта Холла.

На рисунке 19 изображены теоретические кривые для разности концентраций $p - n$ как функции N_i в случае компенсации одно- и двухзарядными вакансиями. Теория хорошо согласуется с экспериментом при использовании предположения о том, что каждая вакансия дает два электрона (компенсирует две дырки).

Кривые, изображенные на рис. 19, были построены при одном подгоночном параметре N_i^* . Однако этот параметр может быть вычислен с использованием концентрации электронов, соответствующей границе области гомогенности со стороны избытка свинца в нелегированных образцах при температуре отжига. Расчет, описанный в работах [108, 109], приводит к совпадению вычисленного и определенного из эксперимента параметра с точностью порядка 10 %, так что при использовании известных фазовых диаграмм нелегированного селенида свинца можно считать, что теоретические кривые на рис. 19 были получены без каких-либо подгоночных параметров.

Зная параметр N_i^* , можно вычислить энтальпию образования вакансии в PbSe [108, 109]. Она оказалась равной приблизительно 0,9 эВ при температуре 650 °С.

Самокомпенсацию следует считать сильной, если изменение концентрации носителей заряда мало по сравнению с изменением содержания легирующей примеси, т.е. если мала производная $\partial(p - n)/\partial N_i$. В случае сильной компенсации были получены простые формулы, описывающие зависимость $(p - n)$ от N_i [108, 109]. В частности, для двухзарядных вакансий

$$p - n = n_i \frac{N_i - N_i^*}{\sqrt{N_i N_i^*}}, \quad (24)$$

где n_i — собственная концентрация носителей тока при температуре отжига. Вычислив производную (24) по N_i в точке $N_i = N_i^*$, легко видеть, что условие сильной самокомпенсации сводится к малости параметра

$$\delta = \frac{n_i}{N_i^*}. \quad (25)$$

Для расчета параметра самокомпенсации δ необходимо найти концентрации N_i^* и n_i . Чтобы вычислить n_i , необходимо знать интегральные плотности состояний зоны проводимости и валентной зоны N_c и N_v , причем при расчете последней величины необходимо учесть вторую валентную зону и полосу примесных состояний Tl. Эффективная величина N_v при этом оказывается равной

$$N_v = N_{v1} + N_{v2} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_v}{k_B T}\right) + 2N_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right). \quad (26)$$

Вычисленная с учетом (26) при $T = 923$ К величина δ оказалась равной 0,13, т.е. $\delta \ll 1$, что подтверждает возможность сильной самокомпенсации акцепторов в PbSe простыми точечными дефектами.

6.2. Самокомпенсация в PbTe:Tl

Расчет параметра самокомпенсации δ в PbTe с использованием фазовой диаграммы нелегированных кристаллов дает в широком интервале температур значения $\delta \gg 1$ для самокомпенсации акцепторов вакансиями или другими одиночными точечными дефектами [109], т.е. самокомпенсация акцепторов простыми дефектами в теллуриде свинца происходить не может. Причина высоких значений параметра самокомпенсации δ заключается в том, что при высоких температурах отжига, при которых достигается равновесная концентрация дефектов, запрещенная зона (ограниченная вершиной зоны тяжелых дырок) оказывается в PbTe заметно уже, следовательно,

собственная концентрация носителей n_i выше, чем в PbSe и PbS.

Между тем экспериментальное исследование показало, что в PbTe наблюдается глубокая самокомпенсация акцепторного действия Tl при избытке Pb [110]. В условиях максимальной самокомпенсации концентрация дырок сохраняла постоянное значение около $4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в широкой области изменения содержания примеси таллия от 0,1 до 2 ат. % ($1,5 \times 10^{19} - 3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

Сильная самокомпенсация Tl в PbTe, как и других доноров и акцепторов в PbTe, была объяснена образованием комплексов типа примесный атом-вакансия. Наличие энергии связи комплекса уменьшает полную энергию образования дефекта и тем самым способствует увеличению концентрации компенсирующих дефектов, создавая возможность сильной самокомпенсации там, где образование простых дефектов в достаточном количестве энергетически невыгодно. Включение вклада комплексов в термодинамический потенциал существенно изменяет зависимость концентрации носителей тока от содержания примеси N_i в условиях максимальной самокомпенсации [109, 111, 112]. В частности, в пределе больших N_i величина $(p - n)$ при компенсации парными комплексами достигает насыщения, в то время как при компенсации простыми дефектами, согласно (24), $p - n \sim N_i^{1/2}$. Ярко выраженное насыщение зависимости $p - n$ от N_i в PbTe:Tl, как и глубокая самокомпенсация при высоких расчетных значениях параметра самокомпенсации δ , и были основанием для привлечения механизма комплексообразования при интерпретации полученных экспериментальных данных.

6.3. Самокомпенсация в PbS:Tl

Исходя из низких теоретических значений параметра самокомпенсации δ в PbS:Tl ($\delta \approx 0,006$ для PbS с акцепторами и избытком свинца при температуре 650°C [109]), следует ожидать более глубокой самокомпенсации Tl в PbS, чем в PbSe. Действительно, типичные концентрации носителей тока при максимальной самокомпенсации в PbS:Tl оказались на порядок ниже, а концентрация таллия N_i^* , при которой изменяется знак заряда носителей, значительно выше ($N_i^* \approx 1,5$ ат. %), чем в PbSe:Tl [108, 109, 113]. Низкие значения δ в PbS обусловлены относительно широкой по сравнению с другими халькогенидами свинца запрещенной зоной. Таким образом, экспериментальные результаты качественно соответствуют теории компенсации простыми дефектами, использованной при интерпретации экспериментальных данных для PbSe:Tl (см. выше, раздел 6.1). Понятен и наблюдаемый сильный разброс экспериментальных значений $p - n$: при высокой степени компенсации достаточно небольшой флуктуации параметров, определяющих концентрации дефектов, чтобы резко изменить разностную концентрацию носителей тока.

Количественный расчет самокомпенсации в PbS:Tl затруднен недостатком информации о параметрах зонной структуры и примесной полосе Tl при высоких температурах. Уточнив эти параметры, авторы работы [113] пришли к выводу, что для объяснения самокомпенсации в PbS:Tl необходимо привлечь комплексы, особенно в области больших содержаний таллия.

6.4. Примесные состояния в компенсированных образцах халькогенидов свинца

Наличие большого количества примесей и дефектов в самокомпенсированных халькогенидах свинца при относительно низких концентрациях носителей тока приводит к ряду особенностей, которые были интерпретированы как проявления локализованных и квазилокальных состояний, не наблюдавшихся в некомпенсированных образцах [43, 50, 110, 114].

В работе [114] измерялись коэффициенты Холла и оптического поглощения в сильно самокомпенсированных образцах халькогенидов свинца и их твердых растворах, легированных таллием, с концентрациями дырок $p \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Наблюдаемое падение коэффициента Холла с ростом температуры было объяснено увеличением концентрации дырок благодаря активации электронов на локализованные уровни, лежащие на (0,05–0,10) эВ выше края валентной зоны. На существование локализованных состояний указывало и наличие дополнительных полос оптического поглощения с четкой красной границей; "оптическая" энергия локализованных состояний оказалась немного (на 0,01–0,02 эВ) выше "термической". Аналогичные температурные зависимости коэффициента Холла в сильнокомпенсированных, легированных таллием образцах n -типа [110] при низких температурах (до 200 К) были связаны с ионизацией донорных центров, расположенных в запрещенной зоне на 0,01 эВ ниже дна зоны проводимости.

Иными оказались электрофизические свойства более слабо компенсированных избытком свинца образцов PbTe, легированных таллием, с концентрацией дырок порядка 10^{19} см^{-3} [43]. В частности, имела место стабилизация холловской концентрации дырок на уровне $(1,1 \pm 0,3) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что соответствует химпотенциалу дырок в 0,08 эВ при $T = 77$ К. Стабилизацию химического потенциала на том же уровне наблюдали авторы работы [115, 116] в эпитаксиальных слоях PbTe:Tl, выращенных из шихты, обогащенной свинцом. Рост коэффициента Холла с температурой наблюдается в области значительно более низких температур (4,2–77 К), чем в некомпенсированных образцах с таллием, где температурный рост объясняется переходами дырок в зону тяжелых дырок и в подробно описанную выше примесную полосу с глубиной залегания $\varepsilon_i \approx 0,2$ эВ. Наконец, резкое снижение подвижности дырок и наличие глубокого минимума в зависимости термоэдс от концентрации дырок свидетельствуют о наличии резонансного рассеяния. Анализ перечисленных экспериментальных фактов привел авторов работы [43] к выводу о существовании в компенсированных образцах PbTe:Tl наряду с резонансными состояниями, характеризующимися энергией $\varepsilon_i \approx 0,2$ эВ, второй полосы квазилокальных состояний в области энергий дырок $\sim 0,1$ эВ с шириной около 20 мэВ. Подобные результаты были получены также и в твердом растворе $\text{Pb}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{Te:Tl}$ [50]. Второй квазилокальный уровень, как и описанный выше уровень Tl, при замещении свинца оловом смещался вглубь валентной зоны.

Обнаруженные в компенсированных образцах халькогенидов свинца новые локальные и квазилокальные состояния были приписаны авторами работ [43, 50, 114] комплексам собственных дефектов (вакансий) или комплексам типа вакансия-примесь. При высокой концентрации дефектов и примесей образование

таких комплексов может оказаться термодинамически выгодным.

7. Заключение

Описанная в обзоре совокупность экспериментальных данных однозначно свидетельствует о существовании в халькогенидах свинца, легированных таллием, широкой полосы резонансных состояний в глубине валентной зоны. Эти состояния вызывают стабилизацию (пиннинг) химического потенциала, резонансное рассеяние дырок, значительное увеличение низкотемпературной теплоемкости, появление дополнительных полос оптического поглощения, сверхпроводимость и ряд других эффектов. Анализ взаимно согласующихся экспериментальных данных дал детальную информацию о глубине залегания резонансной полосы, ее зависимости от температуры, давления и состава твердого раствора, а также о ширине полосы.

Вместе с тем открытыми остались вопросы о генетической связи резонансных уровней с энергетическими зонами, о симметрии примесных волновых функций, микроскопическом механизме сверхпроводимости, величине и знаке энергии взаимодействия между электронами, находящимися на одном примесном центре. Решение этих вопросов потребует существенного прогресса в развитии теоретических представлений о примесях элементов III группы Периодической таблицы в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ и новых экспериментальных подходов.

Благодарности

Авторы благодарны за плодотворное сотрудничество и многократные полезные дискуссии В.И. Кайданову, открывшему новое направление в изучении примесей в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$, а также А.Н. Вейсу, Б.А. Волкову, С.Н. Лыкову, Р.В. Парфеньеву, С.А. Рыкову, И.А. Чернику, Д.В. Шамшуру и другим исследователям, внесшим существенный вклад в изучение примеси таллия в рассматриваемых материалах.

Список литературы

1. Аверкин А А, Кайданов В И, Мельник Р Б *ФТП* **5** 91 (1971)
2. Кайданов В И, Мельник Р Б, Черник И А *ФТП* **7** 759 (1973)
3. Кайданов В И, Равич Ю И *УФН* **145** 51 (1985)
4. Лыков С Н, Черник И А *ФТП* **14** 47 (1980)
5. Вейс А Н и др. *ФТП* **11** 699 (1977)
6. Вейс А Н и др. *ФТП* **13** 185 (1979)
7. Кайданов В И, Мельник Р Б, Немов С А *ФТП* **13** 1011 (1979)
8. Кайданов В И, Немов С А, Равич Ю И *ФТП* **26** 201 (1992)
9. Акимов Б А и др. *Письма в ЖЭТФ* **29** 11 (1979)
10. Вул Б М и др. *Письма в ЖЭТФ* **29** 21 (1979)
11. Волков Б А, Осипов В В, Панкратов О А *ФТП* **14** 1387 (1980)
12. Волков Б А, Панкратов О А *ДАН СССР* **255** 93 (1980)
13. Андреев Ю В и др. *ФТП* **9** 1873 (1975)
14. Мойжес Б Я, Драбкин И А, в кн. *Проблемы современной физики: Сб. статей к 100-летию со дня рождения А Ф Иоффе* (Л.: Наука, 1980) с. 128
15. Драбкин И А, Мойжес Б Я *ФТП* **15** 625 (1981)
16. Anderson P W *Phys. Rev. Lett.* **34** 953 (1975)
17. Лыков С Н, Равич Ю И, Черник И А *ФТП* **11** 1731 (1977)
18. Немов С А и др. *ФТП* **27** 299 (1993)
19. Равич Ю И, Немов С А, Прошин В И *ФТП* **29** 1448 (1995)
20. Равич Ю И, Ефимова Б А, Смирнов И А *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS* (М.: Наука, 1968) [Translated into English: Ravich Yu I, Efimova B A, Smirnov I A *Semiconducting Lead Chalcogenides* (New York: Plenum Press, 1970)]
21. Dornhaus R, Nimtz G, Schlicht B *Narrow-Gap Semiconductors* (Springer Tracts in Modern Physics, 98) (Berlin, New York: Springer-Verlag, 1983)
22. *Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New series, Group III, Vol. 17, subvol. f (Berlin: Springer-Verlag 1983)
23. Волков Б А, Панкратов О А *ЖЭТФ* **75** 1362 (1978)
24. Волков Б А, Панкратов О А, Сазонов А В *ФТП* **16** 1734 (1982)
25. Волков Б А, Панкратов О А, Сазонов А В *ЖЭТФ* **85** 1395 (1983)
26. Ravich Yu I, Efimova B A, Tamarchenko V I *Phys. Status Solidi B* **43** 11, 453 (1971)
27. Herman F, Skillman S *Atomic Structure Calculations* (Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1963)
28. Вейс А Н, Немов С А, Половинкин В А, Уханов Ю И *ФТП* **11** 995 (1977)
29. Кайданов В И, Немов С А, Новичков А И, Нуромский А Б *ФТП* **11** 1187 (1977)
30. Вейс А Н, Кайданов В И, Немов С А *ФТП* **12** 1599 (1978)
31. Готук Али Аларик, Бабанлы М Б, Кулиев А А *Изв. АН СССР, Сер. Георг. матер.* **14** 587 (1978)
32. Машкова Т Р, Немов С А *ФТП* **19** 1864 (1985)
33. Вейс А Н, Кайданов В И, Немов С А *ФТП* **14** 1054 (1980)
34. Вейс А Н, Кайданов В И, Немов С А *ФТП* **17** 1948 (1983)
35. Кайданов В И, Немов С А, Зайцев А М *ФТП* **19** 268 (1985)
36. Казьмин С А и др. *ФТП* **26** 3205 (1984)
37. Кайданов В И, Немов С А, Парфеньев Р В, Шамшур Д В *Письма в ЖЭТФ* **35** 517 (1982)
38. Кайданов В И, Немов С А, Равич Ю И, Зайцев А М *ФТП* **17** 1613 (1983)
39. Кайданов В И, Немов С А, Равич Ю И, Зайцев А М *ФТП* **18** 1288 (1984)
40. Немов С А, Равич Ю И, Зайцев А М *ФТП* **19** 636 (1985)
41. Кайданов В И, Немов С А, Парфеньев Р В, Шамшур Д В *ФТП* **29** 1886 (1987)
42. Гарцман К Г, Жукова Т Б, Немов С А *Изв. АН СССР, Сер. Георг. матер.* **21** 498 (1985)
43. Кайданов В И и др. *ФТП* **20** 859 (1986)
44. Абайдулина Т Г, Немов С А, Прошин В И, Равич Ю И *ФТП* **30** 2173 (1996)
45. Немов С А и др. *ФТП* **38** 550 (1996)
46. Немов С А и др. *ФТП* **38** 1586 (1996)
47. Мастеров В Ф, Захаренков Л Ф *ФТП* **24** 610 (1990)
48. Цидильковский И М *ФТП* **24** 593 (1990)
49. Кайданов В И, Немов С А *ФТП* **15** 542 (1981)
50. Немов С А, Богатыренко Н Г, Прошин В И *ФТП* **24** 1391 (1990)
51. Немов С А, Равич Ю И *ФТП* **22** 1370 (1988)
52. Черник И А, Лыков С Н *ФТП* **23** 2956 (1981)
53. Herring C J. *Appl. Phys.* **31** 1939 (1960)
54. Бойко М П, Гицу Д В, Засавицкий Е А, Сидоренко А С *ФТП* **21** 1303 (1987)
55. Кайданов В И и др. *ФТП* **28** 1058 (1986)
56. Боровикова Р П, Ефимова Б А, Казанская О А, Косолапова Э Ф *Изв. АН СССР, Сер. Георг. матер.* **12** 1749 (1976)
57. Черник И А *ФТП* **14** 80 (1980)
58. Бушмарина Г С и др. *ФТП* **18** 2203 (1984)
59. Кайданов В И и др. *ФТП* **20** 1102 (1986)
60. Ravich Yu I, in *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Ed. D M Rowe) (Boca Raton, FL: CRC Press, 1995) p. 67
61. Andronik K I, Banar V F, Kantser V G, Sidorenko A S *Phys. Status Solidi B* **133** K61 (1986)
62. Андроник К И, Засавицкий Е А, Панаитов Г И, Сидоренко А С, в кн. *Полуметаллы и узкозонные полупроводники* (Ред. Д В Гицу) (Кишинев: Штиинца, 1988) с. 129
63. Kondo J *Prog. Theor. Phys.* **32** 37 (1964)
64. Ootuka Y et al. *Solid State Commun.* **30** 169 (1979)
65. Anderson P W *Phys. Rev.* **124** 41 (1961)
66. Андроник К И, Бойко М П, Лужковский А В *ФТП* **22** 1878 (1988)
67. Вейс А Н, Немов С А *Изв. вузов, Сер. Физика* **25** (7) 113 (1982)
68. Вейс А Н, Кайданов В И, Крупицкая Р Ю *ФТП* **22** 349 (1988)

69. Андроник К И "Влияние примесей элементов III группы на электрофизические и магнитные свойства теллуридов свинца и олова", Автореф. ди ... канд. физ.-мат. наук (Кишинев, 1990)
70. Багинский В М и др., в кн. *Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы* (Материалы IV Всесоюз. симпозиума, ч. III) (Львов: Виша школа, 1975) с. 51
71. Черник И А, Березин А В, Лыков С Н *ФТТ* **32** 947 (1990)
72. Черник И А, Березин А В, Житинская М К, Лыков С Н *ФТТ* **34** 2454 (1992)
73. Равич Ю И, Черник И А, Березин А В *ФТТ* **34** 2537 (1992)
74. Вейс А Н, Немов С А *ФТП* **13** 2384 (1979)
75. Вейс А Н, Немов С А *ФТП* **15** 1237 (1981)
76. Вейс А Н *ФТП* **21** 263 (1987)
77. Вейс А Н, Крупицкая Р Ю *ФТП* **23** 185 (1989)
78. Вейс А Н *ФТП* **25** 1934 (1991)
79. Константинов П П, Лыков С Н, Равич Ю И, Черник И А *ФТТ* **24** 3530 (1982)
80. Кайданов В И, Рыков С А, Рыкова М А *ФТТ* **31** 68 (1989)
81. Кайданов В И, Рыков С А, Рыкова М А, Сюрис О В *ФТП* **24** 144 (1990)
82. Черник И А, Лыков С Н *Письма в ЖТФ* **7** 94 (1981)
83. Черник И А, Лыков С Н *ФТТ* **23** 1400 (1981)
84. Черник И А, Лыков С Н *ФТТ* **23** 3548 (1981)
85. Казьмин С А и др. *ФТТ* **24** 1462 (1982)
86. Lalevic V *Phys. Lett.* **16** 206 (1965)
87. Lasbley A, Granger R, Rolland S *Solid State Commun.* **13** 1045 (1973)
88. Johnson A C, Jones M E, Hermann A M, Deck R J *Solid State Commun.* **16** 803 (1975)
89. Житинская М К, Кайданов В И, Лыков С Н *ФТП* **13** 183 (1979)
90. Букель В *Сверхпроводимость. Основы и приложения* (М.: Мир, 1975)
91. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Статистическая физика, Ч. 2* (М.: Наука, 1978)
92. Бушмарина Г С и др. *ФТТ* **28** 1094 (1986)
93. Черник И А, Лыков С Н, Гречко Н И *ФТТ* **24** 2931 (1982)
94. Ting C S, Talwar D N, Ngai K L *Phys. Rev. Lett.* **45** 1213 (1980)
95. Кулик И О, Педан А Г *ЖЭТФ* **79** 1469 (1980)
96. Мойжес Б Я *Письма в ЖТФ* **7** 570 (1981)
97. Мойжес Б Я, Супрун С Г *ФТТ* **27** 1395 (1985)
98. Мойжес Б Я, Супрун С Г *ФТТ* **29** 441 (1987)
99. Волков Б А, Тугушев В В *Письма в ЖЭТФ* **46** 193 (1987)
100. Немов С А, Парфеньев Р В, Шамшур Д В *ФТТ* **27** 589 (1985)
101. Ерасова Н А, Лыков С Н, Черник И А *ФТТ* **25** 269 (1983)
102. Житинская М К и др. *ФТТ* **31** 268 (1989)
103. Кайданов В И, Немов С А, Парфеньев Р В, Шамшур Д В *ФТТ* **27** 2513 (1985)
104. Житинская М К, Немов С А, Парфеньев Р В, Шамшур Д В *ФТТ* **32** 122 (1990)
105. Абдуллин Х А и др. *Письма в ЖЭТФ* **40** 229 (1984)
106. Mandel G *Phys. Rev.* **134** A1073 (1964)
107. Винецкий В Л, Холодарь Г А *Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках* (Киев: Наукова думка, 1969)
108. Бытенский Л И и др. *ФТП* **14** 74 (1980)
109. Кайданов В И, Немов С А, Равич Ю И *ФТП* **28** 369 (1994)
110. Житинская М К, Кайданов В И, Немов С А, Афанасьева Л А *ФТП* **22** 2043 (1988)
111. Бытенский Л И и др. *ФТП* **15** 981 (1981)
112. Бытенский Л И и др. *ФТП* **18** 489 (1984)
113. Ерасова Н А, Кайданов В И, Мельник Р Б, Немов С А *ФТП* **21** 2210 (1987)
114. Вейс А Н и др. *ФТП* **14** 2349 (1980)
115. Feit Z, Zemel A, Eger D, Sternberg I, in *Proc. 4th Int. Conf. Phys. Narrow-Gap Semicod.*: Linz, Austria, 1982 (Berlin-New York: Springer-Verlag, 1982) p. 69
116. Feit Z, Eger D, Zemel A *Phys. Rev. B* **31** 3903 (1985)

Thallium-doped lead chalcogenides: investigation methods and properties

S.A. Nemov, Yu.I. Ravich

St. Petersburg State Technical University,
ul. Politekhnicheskaya 29, 195251 St. Petersburg, Russia
Tel. (812) 552-96-71

E-mail: nemov@twonet.stu.neva.ru; ravich@twonet.stu.neva.ru

The body of data on transport properties, optical absorption, low-temperature heat capacity, tunneling spectroscopy, magnetic susceptibility, superconductivity and self-compensation are summarized for thallium-doped PbM (M = Te, Se, S) materials and PbM based alloys. The physical properties of the materials are explained in a unified manner using the concept of resonance Tl states embedded in the background of the material's valence band. The basic parameters of resonance impurity states are estimated and their dependence on temperature, pressure and material composition is determined.

PACS numbers: **71.20.-b**, **71.55.-i**, **74.70.-b**, **78.90.+t**

Bibliography — 116 references

Received 1 September 1997, revised 16 February 1998