

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В КАТИОННОЙ И АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ НА ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА $\text{PbTe}<\text{Tl}>$

Парфеньев Р.В., Черняев А.В., Шамшур Д.В., *Немов С.А., *Серегин П.П.
ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, С.Петербург, ул. Политехническая 26, 194021, Россия
Тел:(812) 5159229, Fax:(812) 5156747, e-mail: a.chernyaev@mail.ioffe.ru
*195251, СПбГТУ, Политехническая ул., 29 Санкт-Петербург, Россия

Интерес к полупроводниковым материалам на основе AIVBVI вызван необычным поведением в них примесей III группы. Легирование Tl, в частности, приводит к появлению в халькогенидах свинца квазилокальных энергетических состояний с высокой плотностью, расположенных на фоне разрешенного спектра валентной зоны [1]. При этом наблюдается пиннинг уровня Ферми ϵ_F , резонансное рассеяние дырок в квазилокальные состояния Tl и возникновение сверхпроводящего состояния в PbTe:Tl с критической температурой $T_c > 1\text{K}$ [1]. Необходимыми условиями наблюдения сверхпроводящего перехода в данном материале являются: 1) расположение уровня Ферми в пределах полосы примесных состояний Tl; 2) расположение примесной полосы Tl на фоне дополнительного экстремума в Σ -точке зоны Бриллюэна.

Изовалентная примесь Sn также ведет себя в халькогенидах свинца необычным образом. В PbS и PbSe в присутствии глубокого акцептора (Tl, Na) обнаружена электрическая активность Sn, при этом олово ведет себя как донор, дающий два электрона на атом [2,3].

Исследования частичного замещения атомов Te на атомы S показали, что добавки S к PbTe:Tl незначительно смещают полосу резонансных состояний Tl к вершине валентной L-зоны [**Ошибка! Закладка не определена.**] (от $\epsilon_{\text{Tl}} \sim 0.20\text{ eV}$ в PbTe до $\epsilon_{\text{Tl}} \sim 0.15\text{ eV}$ в PbS при $T=77\text{K}$). Добавки Sn к $\text{PbTe}<\text{Tl}>$ приводят к быстрому смещению примесных состояний Tl в глубь валентной зоны в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}<\text{Tl}>$ со скоростью $d(\epsilon_{\text{Tl}}-\epsilon_{\Sigma})/dx \sim 1\text{eV}$ [**Ошибка! Закладка не определена.**] относительно дополнительного Σ -экстремума валентной зоны. Это приводит к выходу уровня Ферми из полосы примесных состояний Tl и к исчезновению сверхпроводимости при $T_c \geq 0.4\text{ K}$ [4] (при содержании олова $N_{\text{Sn}} \geq 3\text{at.}\%$). В данной работе изучалось одновременное влияние добавок S и Sn на явления переноса и сверхпроводящие свойства PbTe:Tl . В качестве объекта исследования использовались 4 серии твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y<\text{Tl}>$ с $y=0.05$, $y=0.10$, $y=0.15$ и $y=0.20$ с фиксированным содержанием примеси таллия $N_{\text{Tl}}=2\text{at.}\%$. В каждой из них содержание Sn составляло $x = 0.005$, $x=0.01$ и $x=0.03$. Исследовались температурные зависимости удельной электропроводности, эффекта Холла, термоэдс и поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена в диапазоне температур $77 \div 400\text{ K}$, а также сверхпроводящие свойства твердых растворов при $T \geq 0.4\text{ K}$ в магнитных полях до 10 kOe .

Обнаружено, что в серии образцов с содержанием S $y=0.05$ наблюдаются особенности в кинетических коэффициентах, характерные для существования примесных резонансных состояний атомов Tl и резонансного рассеяния дырок в эти состояния: значения холловской концентрации дырок на уровне $p \approx (5 \div 10) \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ (рис.1), близкие к p , при которых наблюдается стабилизация концентрации в $\text{PbTe}<\text{Tl}>$; низкие холловские подвижности $\sim 25\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ($T=77 \div 300\text{K}$), нернстовские подвижности $\sim 20\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ($T=300\text{K}$), более слабые зависимости коэффициента Холла от температуры по сравнению с PbTe:Na [5]. Сверхпроводящий переход наблюдается во всех образцах данной серии, включая образец,

содержащий 3 at.% Sn (параметры перехода показаны на рис.2). Отметим, что в $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{Te}<\text{Tl}>$ сверхпроводящий переход при $T \geq 0.4$ К не наблюдается [4].

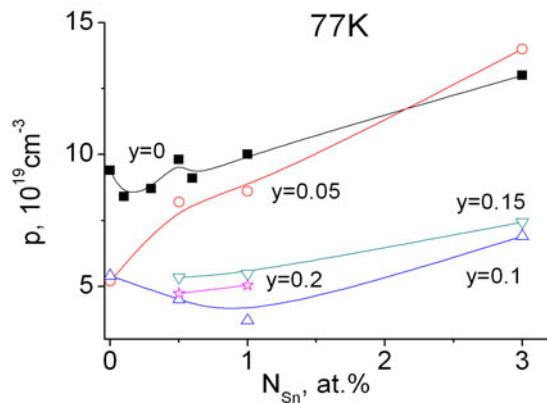


Рис.1. Холловская концентрация в твердых растворах $\text{PbTe}_{1-y}\text{S}_y<\text{Tl, Sn}>$ в зависимости от концентрации изовалентной примеси олова N_{Sn} . Данные при $N_{\text{Sn}}=0$ взяты из работы [6].

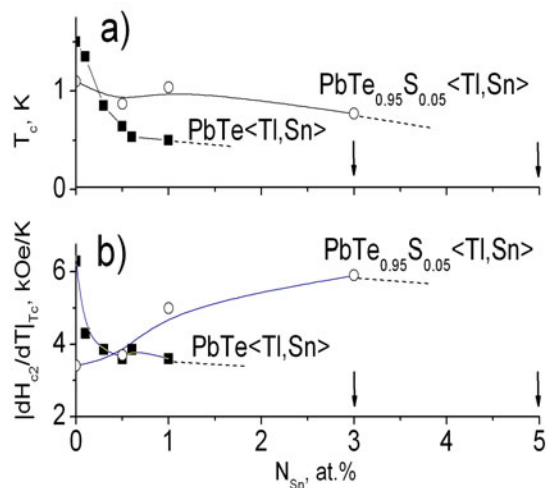


Рис.2. Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода (a) и производной второго критического магнитного поля по температуре вблизи T_c $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$ (b) в твердых растворах $\text{PbTe}_{0.95}\text{S}_{0.05}<\text{Tl, Sn}>$ и в $\text{PbTe}<\text{Tl, Sn}>$ от содержания изовалентной примеси Sn.

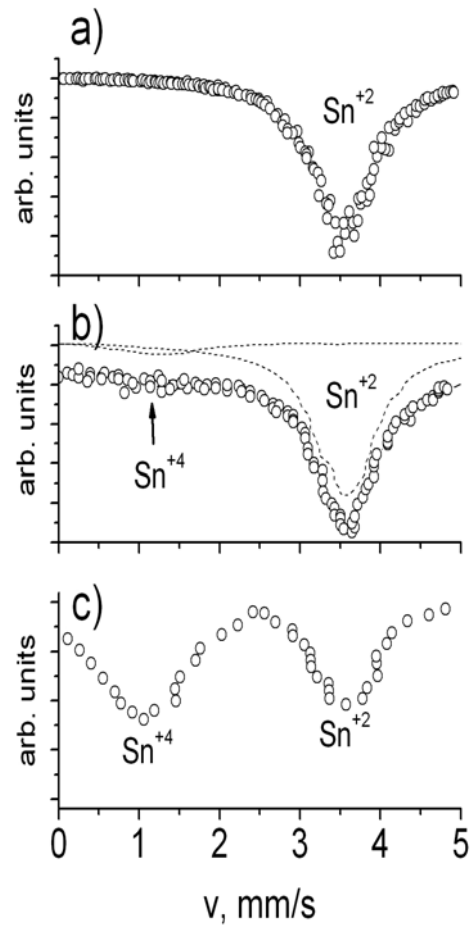


Рис.3. Мессбауэровские спектры при $T = 80\text{K}$ для образцов твердых растворов: а) $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.03}\text{Tl}_{0.02})\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.05}$ [5], б) $(\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Tl}_{0.02})\text{Te}_{0.90}\text{S}_{0.10}$ [7] (пунктирные линии – результат компьютерной обработки данного спектра), в) $(\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Tl}_{0.02})\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2}$

Наличие сверхпроводящего перехода в образце состава $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.03}\text{Tl}_{0.02})\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.05}$ свидетельствует, по-видимому, о частичной компенсации влияния добавок серы и олова (при их одновременном введении в $\text{PbTe}<\text{Tl}>$) на энергетическое положение примесной полосы Tl относительно краев валентных зон в L- и Σ -точках зоны Бриллюэна.

Исследования эффекта Мессбауэра показали, что во всех образцах серии $\text{PbTe}_{0.95}\text{S}_{0.05}\langle\text{Tl}, \text{Sn}\rangle$ наблюдается одиночная линия в спектре (рис.3а), соответствующая зарядовому состоянию атомов Sn^{+2} , что однозначно свидетельствует об отсутствии проявлений электроактивности атомами Sn в данном твердом растворе.

В образцах твердых растворов $\text{PbTe}_{1-y}\text{Sy}\langle\text{Tl}, \text{Sn}\rangle$ с большим содержанием S $y=0.10$, $y=0.15$ и $y=0.20$ наблюдаются более низкие (по сравнению с $y=0.05$) концентрации дырок (см. рис.1). Исследования, проведенные в работе [7] для твердых растворов с $y=0.10$ и в настоящей работе (с $y=0.15$ и $y=0.20$) показали, что увеличение количества серы в твердом растворе приводит к усилению температурной зависимости коэффициента Холла и холловской подвижности, возрастанию коэффициента термоэдс в области температур $77 \div 400$ К.

Все перечисленные выше особенности в явлениях переноса, а также отсутствие сверхпроводящего перехода во всех образцах твердых растворов $\text{PbTe}_{1-y}\text{Sy}\langle\text{Tl}, \text{Sn}\rangle$, $y=0.10 \div 0.20$ свидетельствуют об ослаблении роли квазилокальных состояний Tl и резонансного рассеяния дырок в эти состояния. По-видимому, это связано со смещением уровня Ферми из примесной полосы Tl, т.е. изменением степени ее заполнения носителями заряда вследствие проявления легирующего действия Sn.

Наблюдения эффекта Мессбауэра подтверждают предположение об электрической активности атомов Sn в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Sy}\langle\text{Tl}\rangle$, $y=0.10$, $y=0.15$ и $y=0.20$. В мессбауэровских спектрах (рис.3б,с) видны две линии, причем изомерный сдвиг $\delta \approx 3.8$ mm/s соответствует зарядовому состоянию атомов олова Sn^{+2} (нейтральному относительно подрешетки свинца), а изомерный сдвиг $\delta \approx 1.2$ mm/s - зарядовому состоянию Sn^{+4} (двукратно ионизованному). В работе [8] такие изомерные сдвиги наблюдались для $\text{PbS}\langle\text{Na}, \text{Sn}\rangle$ и $\text{PbS}\langle\text{Na}, \text{Tl}, \text{Sn}\rangle$ и было установлено соответствие их величин определенным зарядовым состояниям атомов Sn. Более высокая интенсивность линии Sn^{+4} в твердых растворах с содержанием S $y=0.20$ (рис.3с) по сравнению с $y=0.10$ (рис.3б) свидетельствует об увеличении относительного количества ионизованных атомов олова при возрастании концентрации серы в твердом растворе.

Таким образом, изложенные в настоящей работе экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в твердых растворах $\text{PbTe}_{1-y}\text{Sy}\langle\text{Tl}, \text{Sn}\rangle$, $y=0.10 \div 0.20$ примесь Sn (в количестве до 3 at.%) является донором и оказывает существенное влияние на их электрофизические свойства. Отсутствие в мессбауэровских спектрах линии, соответствующей зарядовому состоянию Sn^{+3} , может свидетельствовать о том, что примесные состояния Sn в изученных твердых растворах являются центрами с отрицательной корреляционной энергией электронов (U--центрами).

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований 04-02-16638а, Президиума РАН и грантом НШ – 2200.2003.2.

1. Немов С.А., Равич Ю.И., УФН. 1998. Т.168, В.8, С.817-842.
2. Прокофьева Л.В., Виноградова М.Н., Зарубо С.В. ФТП. 1980. Т.14. В.11. С.2201-2204.
3. Прокофьева Л.В., Зарубо С.В., Насрединов Ф.С., Серегин П.П. Письма в ЖЭТФ. 1981. Т.33, В.1, С.14-16.
4. Немов С.А., Парфеньев Р.В., Шамшур Д.В. ФТТ. 1985. Т.27, В.2, С.589-592.
5. Немов С.А., Насрединов Ф.С., Парфеньев Р.В., Житинская М.К., Черняев А.В., Шамшур Д.В. ФТТ, 1996, Т.38, В.2, С.550-557.
6. Житинская М.К., Немов С.А., Парфеньев Р.В., Шамшур Д.В. 1990. Т.32 В.1 С.122-126.
7. Немов С.А., Насрединов Ф.С., Парфеньев Р.В., Равич Ю.И., Черняев А.В., Шамшур Д.В. ФТТ, 1996, Т.38, В.5, С.1586-1591.
8. Насрединов Ф.С., Прокофьева Л.В., Курмантаев А.Н., Серегин П.П. ФТП. 1984. Т.26. В.3. С.862-866.