

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

## ПРИМЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ Tl И Sn В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ (PbTe)<sub>0.9</sub>(PbS)<sub>0.1</sub>

© С.А.Немов, Ф.С.Насрединов, Р.В.Парфеньев,  
Ю.И.Равич, А.В.Черняев, Д.В.Шамишур

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступило в Редакцию 20 сентября 1995 г.)

В работах [1,2] на основании экспериментальных данных по кинетическим явлениям, сверхпроводимости и эффекту Мессбауэра высказано предположение о том, что донорные уровни олова в PbTe и твердом растворе (PbTe)<sub>0.95</sub>(PbS)<sub>0.05</sub> находятся под уровнем Ферми и потому не оказывают влияния на электронные свойства указанных материалов.

В настоящей работе продолжены исследования [2], направленные на обнаружение электронных состояний Sn в твердых растворах (PbTe)<sub>1-x</sub>(PbS)<sub>x</sub>. С целью приближения примесных состояний олова к уровню Ферми  $\epsilon_F$  увеличено содержание PbS в твердом растворе до  $x = 0.10$ . Положение уровня Ферми, как и ранее [2], фиксировалось введением примеси Tl ( $N_{Tl} = 2 \text{ at.}\%$ ), создающей в твердых растворах (PbTe)<sub>1-x</sub>(PbS)<sub>x</sub> на фоне спектра валентной зоны полосу резонансных состояний, энергетическое положение  $\epsilon_{Tl}$  которой слабо зависит от состава матрицы ( $\epsilon_{Tl} \approx 0.20 - 0.15 \text{ eV}$  [3] при низких температурах). Олово вводилось в шихту образцов в виде SnTe в количестве 0.5–3 mol.%. Для повышения чувствительности мессбауэровской спектроскопии использовался препарат, обогащенный изотопом <sup>119</sup>Sn до 90%. Состав исследованных образцов соответствовал химической формуле Pb<sub>0.98-y</sub>Tl<sub>0.02</sub>Sn<sub>y</sub>Te<sub>0.9</sub>S<sub>0.1</sub>. Образцы были изготовлены металлокерамическим методом и подвергнуты гомогенизирующему отжигу (использованная технология подробно описана в [2]). Основные экспериментальные результаты приведены на рис. 1–3 и в таблице.

Сопоставление полученных для (PbTe)<sub>0.9</sub>(PbS)<sub>0.1</sub>:Tl,Sn результатов с данными для образцов PbTe:Tl [3–7], твердого раствора (PbTe)<sub>0.95</sub>(PbS)<sub>0.05</sub>:Tl,Sn [2] и PbTe:Na [8] обнаруживает следующие особенности. По сравнению с образцами, исследованными в [2], в твердом растворе с содержанием PbS  $x = 0.1$  заметно ( $\sim$  в 2 раза) снизилась концентрация дырок (определенная из коэффициента Холла  $R$  при 77 K) до значений  $p \approx (4-7) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (см. таблицу). Отметим,

Номер п/п	$N_{\text{Sn}}$ , at. %	$u$ (77 K), $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$u$ (300 K), $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$p_{77}$ , $10^{19} \text{cm}^{-3}$	$R_{300}/R_{77}$	$u_{300}/u_{77}$
1	0.5	48	39	4.5	1.0	0.8
2	1.0	59	39	3.5	0.8	0.7
3	3.0	69	32	6.9	1.7	0.5

что уменьшение  $p$  согласуется с увеличением коэффициента термоэдс  $S$  (рис. 1) и увеличением холловской подвижности (см. таблицу) в диапазоне температур 77–400 К. При этом зависимость коэффициента Холла от температуры стала более резкой, заметно приблизившись к  $R(T)$  в  $\text{PbTe}:\text{Na}$ .

Кроме того, в исследованных образцах отсутствует переход в сверхпроводящее состояние при температурах 0.6–4.2 К, характерный для образцов  $\text{PbTe}:\text{Tl}$  [6],  $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x:\text{Tl}$  [9] и  $(\text{PbTe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}:\text{Tl,Sn}$  [2]. Наблюдается лишь начало перехода в сверхпроводящее состояние образца с наименьшим содержанием олова ( $N_{\text{Sn}} = 0.5 \text{ at. \%}$ ), которое разрушается магнитным полем (его удельное сопротивление уменьшается приблизительно на 20% при  $T = 0.6 \text{ K}$  (рис. 3)).

В рамках модели резонансных состояний Tl, с успехом использовавшейся для объяснения практически всей совокупности экспериментальных данных в полупроводниковых материалах на основе  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  с примесью Tl [3], отмеченные особенности экспериментальных результатов для образцов  $(\text{PbTe})_{0.9}(\text{PbS})_{0.1}:\text{Tl,Sn}$  однозначно свидетельству-

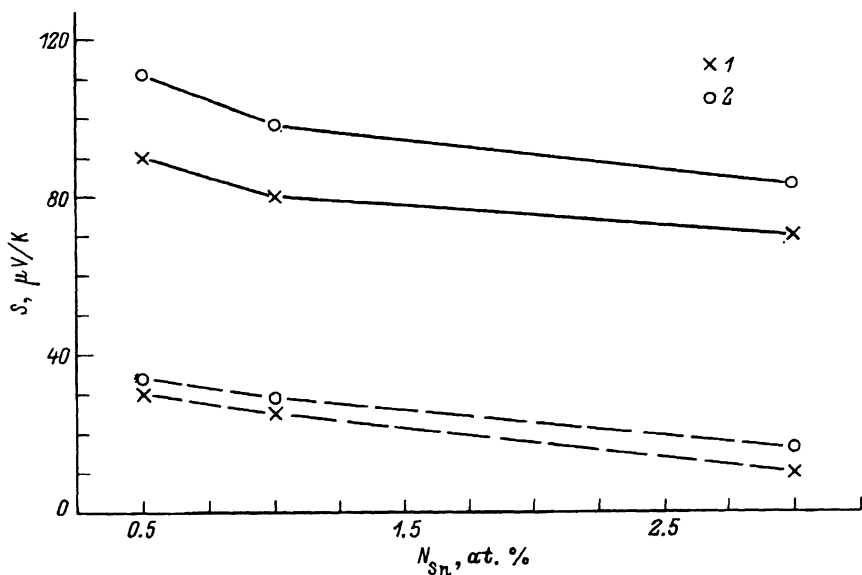


Рис. 1. Зависимости коэффициента термоэдс  $S$  от содержания Sn в образцах твердых растворов  $(\text{PbTe})_{1-y}(\text{PbS})_y:\text{Tl,Sn}$  при комнатной температуре (сплошные линии) и при  $T = 120 \text{ K}$  (штриховые линии).

у: 1 — 0.05, 2 — 0.1.

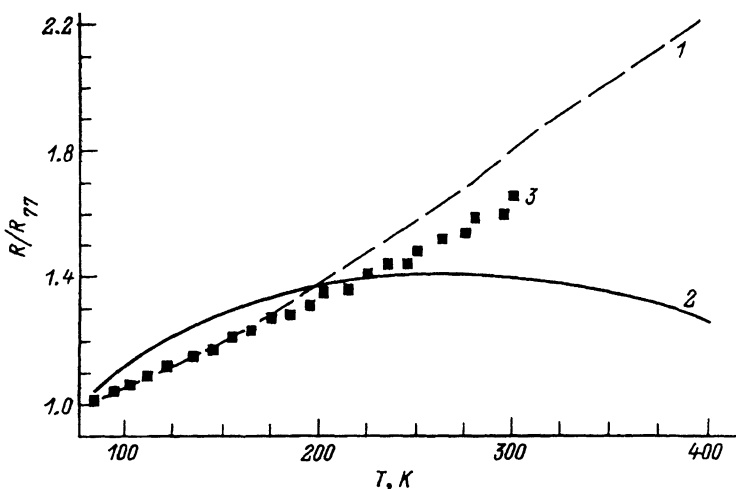


Рис. 2. Относительное изменение коэффициента Холла  $R/R_{77}$  с температурой в  $\text{PbTe:Na}$  [8] (1),  $\text{PbTe:Tl}$  [4] (2) и  $(\text{PbTe})_{0.9}(\text{PbS})_{0.1}:\text{Tl,Sn}$  (3).

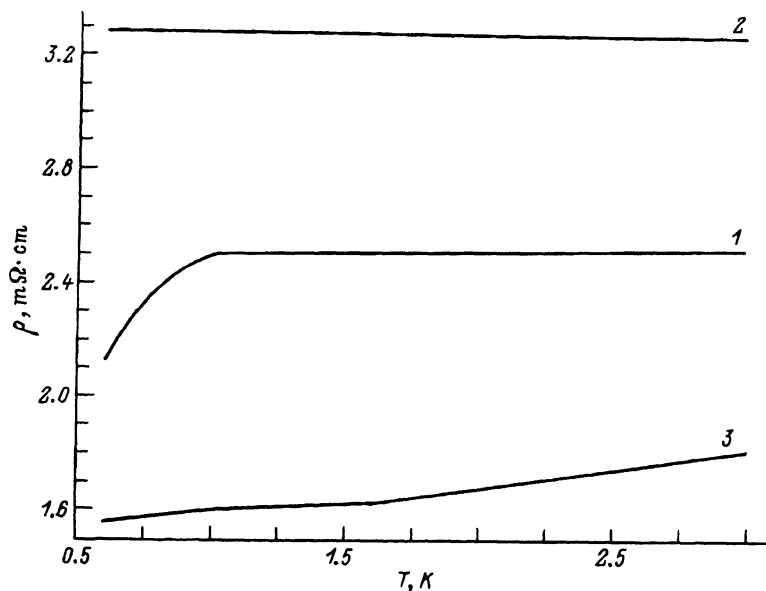


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ , легированных 2 ат. % Tl.  
 $x$ : 1 — 0.005, 2 — 0.010, 3 — 0.030.

ют об ослаблении роли квазилокальных примесных состояний Tl и резонансного рассеяния дырок в эти состояния. Подобный эффект может быть объяснен, если предположить, что в твердом растворе  $(\text{PbTe})_{0.9}(\text{PbS})_{0.1}:\text{Tl,Sn}$  электронные состояния олова (по-видимому, генетически связанные с  $5s^2$ -состояниями атома Sn) «подтягиваются» из глубины валентной зоны к уровню Ферми и увеличивают степень заполнения электронами примесных состояний Tl.

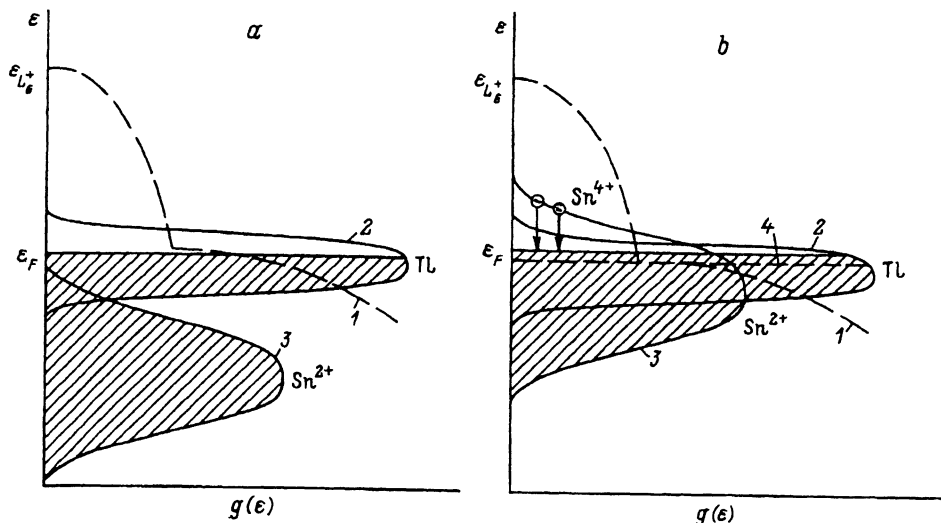


Рис. 4. Качественный вид плотности электронных состояний  $g(\varepsilon)$  примесей Sn и Tl в твердых растворах  $(\text{PbTe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}:\text{Tl},\text{Sn}$  (a) и  $(\text{PbTe})_{0.9}(\text{PbS})_{0.1}:\text{Tl},\text{Sn}$  (b). 1 — функция плотности зонных состояний, 2 — плотность резонансных состояний Tl, 3 — плотность электронных состояний Sn, 4 — положение уровня Ферми в образцах твердого раствора с  $y = 0.1$ , легированного одной примесью Tl. Заштрихованы заполненные электронами состояния. Стрелками схематично изображен переход электронов с атомов Sn в валентную зону и на примесные состояния Tl.

Рассмотрим более подробно это утверждение. В халькогенидах свинца примесь Tl создает полосу квазилокальных состояний на фоне спектра валентной зоны [3]. Опыты по дополнительному легированию  $\text{PbTe}:\text{Tl}$  электроактивной примесью (акцептор — Na, донор — избыток Pb) показали, что в полосе Tl содержатся два электронных состояния на атом таллия [10]. Если учесть, что Tl является элементом III группы таблицы Д.И. Менделеева и замещает двухвалентный Pb в халькогенидах свинца, то ясно, что атомы Tl отдают два своих электрона на химические связи с халькогеном (третий валентный электрон остается на атоме Tl). В результате полоса таллия оказывается наполовину заполненной своими электронами. Но поскольку она расположена ниже вершины валентной зоны, эту полосу заполняют электроны из вышележащих состояний валентной зоны, образуя в валентной зоне дырки и увеличивая заполнение резонансных состояний Tl электронами. Коэффициент заполнения полосы Tl электронами равен

$$k_e = 0.5 + p/2N_{\text{Tl}}, \quad (1)$$

где  $p$  — полная концентрация дырок в валентной зоне.

Оценки  $k_e$  по формуле (1) для халькогенидов свинца и твердого раствора  $(\text{PbTe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}$ , легированных 2 ат. % Tl, показывают, что величина  $k_e \approx 2/3$ , так что уровень Ферми  $\varepsilon_F$  в этих системах расположен выше пика плотности резонансных состояний Tl (как это показано на рис. 4). Примесные состояния Sn как в PbTe, так и в  $(\text{PbTe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}$  расположены под уровнем Ферми (рис. 4).

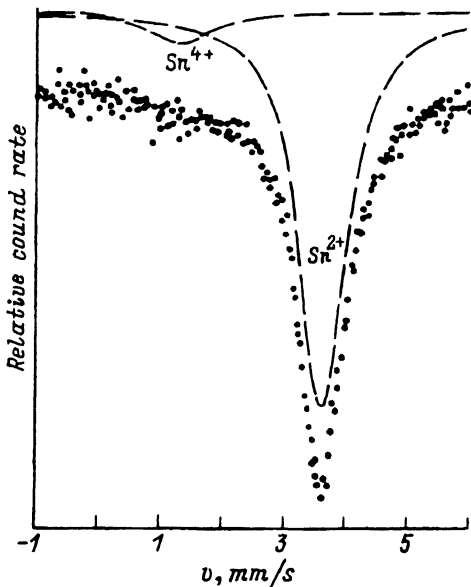


Рис. 5. Мессбауэровский спектр образца  $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Tl}_{0.02}\text{Te}_{0.9}\text{S}_{0.1}$  при температуре 77 К. Штриховыми линиями показано разложение спектра на компоненты.

В твердом растворе  $(\text{PbTe})_{0.9}(\text{PbS})_{0.1}$  примесные состояния Sn приближаются из глубины валентной зоны к уровню Ферми, и размытый пик плотности электронных состояний Sn своим верхним краем пересекает  $\epsilon_F$ . При этом электроны с атомов Sn переходят на свободные места в полосе Tl; тем самым увеличивается заполнение ее электронами, т.е. уровень Ферми дырок в системе и концентрация дырок в валентной зоне понижаются в согласии с экспериментом. Кроме того, увеличение заполнения полосы Tl электронами вызывает снижение плотности примесных состояний на уровне Ферми, и тем самым уменьшение влияния резонансных состояний таллия на все кинетические коэффициенты приводит, в частности, к исчезновению сверхпроводящего перехода при температурах  $T \geq 0.6$  К.

Отметим, что «сброс» электронов с атомов  $\text{Sn}^{2+}$  должен сопровождаться появлением атомов олова в зарядовом состоянии  $\text{Sn}^{4+}$ .

Оценки, сделанные на основе уравнения электронейтральности кристалла, с использованием данных [6] по сверхпроводящим свойствам образцов  $\text{PbTe}:\text{Tl}$  с различным заполнением полосы Tl электронами показывают, что значительная часть атомов Sn в твердом растворе  $(\text{PbTe})_{0.9}(\text{PbS})_{0.1}:\text{Tl}$ , Sn может изменить свое зарядовое состояние. С целью проверки сделанных оценок были измерены мессбауэровские спектры олова  $^{119}\text{Sn}$  при 77 К. Как видно из рис. 5, в мессбауэровском спектре образца твердого раствора с  $N_{\text{Sn}} = 1 \text{ ат.}\%$  наблюдаются две линии с изомерными сдвигами 3.5 и 1.3 мм/с, характерными для зарядовых состояний  $\text{Sn}^{2+}$  (нейтральное состояние относительно подрешетки свинца) и  $\text{Sn}^{4+}$  (двукратно заряженное состояние) соответственно. Причем, судя по соотношению интенсивностей этих линий, основная часть атомов олова находится в нейтральном состоянии, а небольшая

их часть (около 7%) отдала в полосу резонансных состояний по два электрона. Важной особенностью мессбауэровских данных является отсутствие линии, соответствующей однократно заряженному состоянию олова  $\text{Sn}^{3+}$ .

Таким образом, данные по эффекту Мессбауэра подтверждают донорный характер примесных состояний Sn и свидетельствуют о том, что олово в твердых растворах  $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{PbS})_x$  при  $x > 0.1$  является центром с отрицательной корреляционной энергией.

В заключение отметим, что полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о расположении примесных состояний олова на фоне валентной зоны твердого раствора  $(\text{PbTe})_{0.9}(\text{PbS})_{0.1}:\text{Tl},\text{Sn}$  в непосредственной близости от уровня Ферми.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-03863-а) и частично при поддержке INTAS-93 (проект 1555).

### Список литературы

- [1] Кайданов В.И., Немов С.А., Зайцев А.М. ФТП 19, 2, 268 (1985).
- [2] Немов С.А., Насредин Ф.С., Парфеньев Р.В., Житинская М.К., Черняев А.В., Шамшур Д.В. ФТТ 38, 2, 214 (1996).
- [3] Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И. ФТП 26, 2, 201 (1992).
- [4] Вейс А.Н., Кайданов В.И., Немов С.А., Емелин С.Н., Ксендзов А.Я., Шалабутов Ю.К. ФТП 13, 1, 185 (1979).
- [5] Вейс А.Н., Немов С.А. ФТП 15, 6, 1237 (1981).
- [6] Кайданов В.И., Немов С.А., Парфеньев Р.В., Шамшур Д.В. Письма в ЖЭТФ 35, 12, 517 (1982).
- [7] Немов С.А., Равич Ю.И., Зайцев А.М. ФТП 19, 4, 636 (1985).
- [8] Черник И.А., Кайданов В.И., Виноградова М.Н., Коломеец Н.В. ФТП 2, 6, 773 (1968).
- [9] Житинская М.К., Немов С.А., Парфеньев Р.В., Шамшур Д.В. ФТТ 32, 1, 122 (1990).
- [10] Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И., Зайцев А.М. ФТП 17, 9, 1613 (1983).