

О структуре энергетического спектра дырок в материалах $A^{IV}B^{VI}$ под иным углом зрения

© Л.В. Прокофьева, П.П. Константинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lprokofieva496@gmail.com

Поступила в Редакцию 4 февраля 2019 г.
В окончательной редакции 12 февраля 2019 г.
Принята к публикации 12 февраля 2019 г.

Двукратное понижение концентрации дырок во всех образцах $PbTe(NaTe)$ при 77–450 К и такой же эффект, достигаемый при 77 К и сильном легировании только за счет введения в $PbTe$ малой добавки олова, дополненные наблюдениями в указанном диапазоне температурного гистерезиса в концентрации дырок, послужили основанием для развития иного подхода к изучению энергетического спектра в материалах $A^{IV}B^{VI}$, альтернативного двузонной модели. В его основе лежит общее для данных материалов явление — компенсация носителей тока как ответ на электроактивное легирование. Появление компенсации связано с начальным (температура ниже 77 К) двухзарядным процессом — участием в одиночном акте легирования $PbTe$ пары электронов благодаря их взаимному притяжению. С повышением температуры, как и с введением примеси, ситуация изменяется, изучение всех аспектов трансформации является задачей дальнейших исследований.

Ключевые слова: примесные состояния, температурный гистерезис, двухзарядный и однозарядный акцепторы.

DOI: 10.21883/FTP.2019.07.47863.8953

1. Введение

Настоящая работа является непосредственным продолжением исследований, проведенных нами 30 лет назад (1988–1992), в которых выносилось на обсуждение участие резонансных состояний в формировании энергетического спектра дырок в $PbTe(Na + Te)$ [1]. В те годы полученные результаты не вызвали заметного интереса: необходимость рассмотрения этого подхода в приложении к указанному материалу еще не назрела. Но время шло, факты постепенно накапливались, и сейчас актуальность данной проблемы стала очевидной. В подтверждение мы вернемся к этому вопросу далее при обсуждении результатов настоящей работы и покажем ее своевременность. А пока кратко сформулируем основные положения работы [1].

Исследованы кинетические эффекты в температурном диапазоне 77–800 К на поликристаллических образцах трех составов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0; 0.005$ и 0.01), легированных Na в паре с такой же концентрацией Te, содержание добавки NaTe изменялось от 0.1 до 3.5 ат%. Синтезированные слитки и прессованные образцы отжигались в течение недели в атмосфере аргона при 700 и 600°C соответственно.

Экспериментальные результаты.

1) При 77 К концентрация дырок P_H в $PbTe$ растет с содержанием Na в соотношении, близком 1:1, и достигает максимальной величины $\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при введении 2 ат% Na. В легировании твердых растворов (ТР) появляется область насыщения, уменьшение электрической активности акцептора заметно с концентрации 0.5 ат%, при максимальном легировании P_H не

превышает $1.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. С введением одного атома Sn можно связывать локализацию двух дырок.

2) При $T \geq 77$ К коэффициент Холла во всех образцах растет с температурой, при ~ 400 –450 К достигает максимума, после чего начинает уменьшаться, в $PbTe$ приближаясь к значению R_{77} , а в ТР опускаясь значительно ниже. Интенсивность роста R (R_T/R_{77}) во всех образцах $PbTe$ немного больше 2, в образцах с Sn уменьшается с легированием от 2 до 1.1 раз.

3) Наблюдается дополнительный механизм рассеяния дырок, под влиянием которого характер температурных кривых коэффициентов термоэдс S и электропроводности σ становится функцией уровня легирования.

4) Исследование эффекта Мессбауэра на изотопе ^{119}Sn не показало наличия двукратно заряженных состояний Sn^{4+} , как в аналогичных материалах на основе $PbSe$ и PbS [2,3].

В настоящее время новых образцов мы не делали, для контроля стабильности свойств, обнаруженных в [1], использовали старые образцы, добавив к процедуре измерений температурных зависимостей коэффициента Холла и удельного сопротивления более высокотемпературный нагрев и, главное, снятие их обратных температурных ходов. Результаты показали высокую повторяемость данных не только в качественном, но и количественном отношении: далее в удобных случаях мы даем в сравнении экспериментальные данные первых и повторных измерений на одних и тех же образцах. Измерения коэффициента Холла выполнялись на образцах холловской геометрии $\sim 2.5 \times 4 \times 18$ мм на переменном токе и в переменном магнитном поле раз-

ных частот. Амплитуда магнитного поля не превышала 0.1 Тл, это обеспечивало хорошее соблюдение условий слабого поля для всех измеренных образцов. Одновременно выполнялись измерения удельного сопротивления по четырехзондовой схеме. Периодическое тестирование установки по эталонным образцам подтверждает необходимые надежность и точность проводимых измерений.

2. Экспериментальные результаты

В настоящей работе основное внимание уделено поведению коэффициентов Холла и электропроводности в зависимости от состава основы, температуры и уровня акцепторного легирования. Что касается последнего, в [4] при изучении свойств твердого раствора $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ с избыточным Te или с альтернативной добавкой $NaTe$ было замечено, что в бинарной добавке функцию акцептора выполняют атомы Te , а точнее — порожденные ими вакансии металла, атомы Na образуют нейтральные комплексы Na_2Te , делая таким образом половину избыточных атомов Te , ответственными за акцепторное легирование с эффектом, как в случае только одного введенного халькогена. При использовании бинарной добавки $NaTe$ растворимость избыточного Te существенно возрастает, в $PbTe$ она доходит до 1 ат%. Согласно экспериментальным данным, наличие одного избыточного атома Te , или одной металлической вакансии, в $PbTe$ приводит к появлению при 77 К двух дырок в валентной зоне (ВЗ) — акцептор двухзарядный, с эффектом притяжения между двумя электронами на одном центре при низкой температуре, полная концентрация дырок при 77 К совпадает с концентрацией атомов Na . Впервые эта особенность в легировании $PbTe$ была

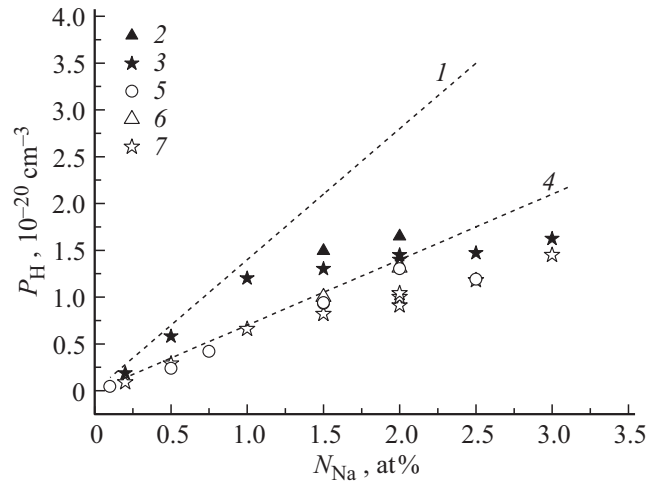


Рис. 1. Концентрация дырок в материалах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ как функция акцепторной добавки $NaTe$. 1 — расчетная зависимость концентрации для двухзарядного акцептора; 2, 3 — экспериментальные значения P_H при 77 К для $x = 0.005$ и 0.01 ; 4 — расчетные значения P_H при условии, что акцептор однозарядный; 5–7 — экспериментальные значения P_H при 450 К для $x = 0, 0.005$ и 0.01 .

отмечена при изучении легирующего действия примесей III группы [5].

Свойства образцов, использованных для повторных измерений, при 300 К и некоторые параметры кривых $R(T)$ приведены в таблице. В дополнение к ней приведем ряд рисунков. На рис. 1 экспериментальные данные по легированию TP при 77 К отнесены к расчетной плотности носителей заряда как функции концентрации Na , для $PbTe$ она хорошо согласуется с результатами измерений до 2 ат% Na ; все акцепторные центры проявляют двойной эффект, последующие значения P_H оказываются меньше. В образцах с оловом при акцепторном легировании выше 1 ат% увеличение P_H значительно слабее; на составе $x = 0.01$ диапазон роста P_H шире. Результаты 4–7 относятся к температуре T_{max} , при которой прекращается рост R , к их обсуждению мы вернемся далее.

Температурные зависимости коэффициента Холла во всех образцах $PbTe$ качественно одинаковы, а делает их особо интересными тот факт, что независимо от уровня легирования в одном и том же диапазоне температур 77–450 К отношение R_T/R_{77} возрастает в ~ 2 раза (см. таблицу), после чего уменьшается. При наличии примеси Sn рост $R(T)$ происходит в том же диапазоне температур, но в отличие от $PbTe$ его интенсивность зависит от легирования. При слабом легировании она такого же порядка, как в $PbTe$, с повышением содержания акцепторной добавки интенсивность уменьшается, при максимальном легировании рост R падает до 12–15% (см. таблицу).

В свойствах слабо легированных образцов с разным x есть и другая общая особенность — низкая подвижность дырок μ при 77 К и ее последующий рост с нагреванием

Состав и некоторые свойства исследованных образцов

№ образца	$N_{Sn} + N_{Na}$ ат%	300 К		T_{max}, K	R_{max}/R_{77}
		$P_H,$ 10^{20} см^{-3}	$\mu,$ $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$		
1	0 + 0.1	0.06	560	445	2.2
2	0 + 0.5	0.32	330	450	2.5
3	0 + 0.75	0.54	240	440	2.8
4	0 + 1.0	0.6	170	420	2.6
5	0 + 1.5	1.14	150	430	2.3
6	0 + 2.0	1.5	74	407	2.4
7	0 + 2.5	1.4	60	415	2.3
8	0.5 + 2.0	1.7	115	420	1.26
9	0.5 + 2.5	1.4	60	410	1.12
10	1 + 0.2	0.09	475	450	2.0
11	1 + 0.5	0.34	200	430	2.0
12	1 + 1.0	0.72	100	410	1.8
13	1 + 1.5	0.87	82	395	1.6
14	1 + 2.0	0.94	83	390	1.6
15	1 + 2.0	1.1	77	400	1.4
16	1 + 2.5	1.2	57	400	1.25
17	1 + 3.0	1.5	51	390	1.12

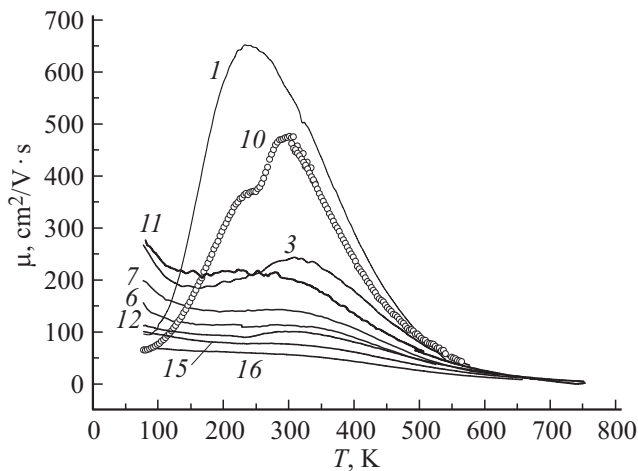


Рис. 2. Температурная зависимость подвижности в легированных образцах $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

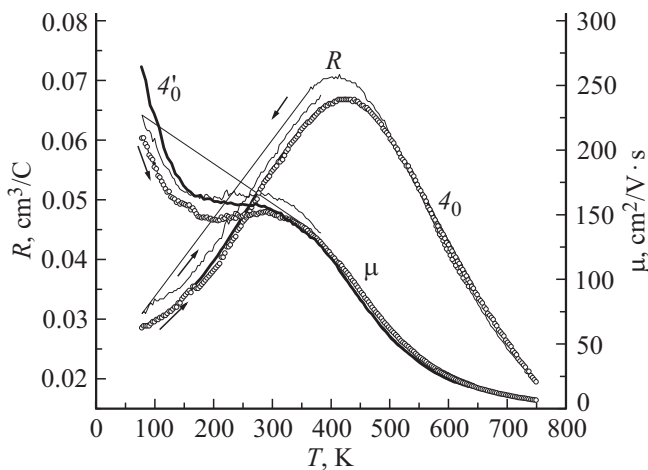


Рис. 3. Гистерезис в температурных зависимостях коэффициента Холла и подвижности в образце $PbTe$ с 1.5 ат% Na . Утолщенные кривые 4_0 и $4'_0$ — результаты первого измерения на том же образце 4.

до температур, близких к 300 К (рис. 2). Более широкие исследования μ показали, что: а) дополнительный механизм рассеяния существует во всех образцах независимо от x и P_H , с ростом концентрации дырок относительный вклад его уменьшается, немонотонный ход μ с наличием двух экстремумов постепенно сменяется плавной кривой с областью постоянства μ , простирающейся до комнатных температур; монотонное падение μ при всех T имеет место только при предельном легировании; б) подвижность при сильном легировании ТР низка при всех температурах.

Теперь отметим второй экспериментальный факт, о котором никогда раньше речи не шло, — появление заметного температурного гистерезиса в параметрах всех трех материалов при охлаждении от 500 до 77 К. На рис. 3 он показан для сильно легированного образ-

ца $PbTe$. Коэффициент Холла при охлаждении выше, различие максимально в области насыщения роста R , немного сдвинутого к меньшим T , затем различие уменьшается, но в области 150–77 К немного возрастает вновь. Небольшой гистерезис в электропроводности с более низкими значениями σ отчетливо виден только в области максимальных значений R . Еще в одном образце $PbTe$, на этот раз слабо легированном (рис. 4), характер гистерезиса принципиально тот же, но поменялась значимость наблюдаемых эффектов: основным стал гистерезис кривой $R(T)$ при температурах ниже комнатной: он не только раньше стал заметным, не при ~ 150 , как в первом образце, а при ~ 300 К, и не просто вырос — он подтвердил существование и увеличил масштаб той локальной немонотонности, которая появилась на этой кривой при нагревании, но не нарушила ее общей закономерности: температурный рост R в образце остался в прежних пределах. Область максимального гистерезиса на кривой электропроводности, естественно, переместилась к температурам наибольшего гистерезиса кривой $R(T)$. Упомянутая особенность на зависимости $R(T)$ видимой связи с σ не имеет.

Теперь посмотрим, какие изменения в свойствах происходят при охлаждении твердых растворов. На рис. 5 представлены кинетические коэффициенты слабо легированного образца с $x = 0.01$ в режиме нагревания до собственной проводимости с последующим охлаждением до 205 и повторным нагреванием при 77–350 К. Характер изменений тот же, что на рис. 4, только в $PbTe$ сильнее изменение в R , а при добавлении Sn более значительным становится эффект уменьшения σ . В обоих случаях весомые изменения наблюдаются в области температур от 300 К и ниже.

Когда начинает проявляться эффект локализации дырок в образцах с $x > 0$, гистерезис у обоих коэффициентов возрастает, уменьшение концентрации дырок при охлаждении до 77 К доходит до 1.5 раз. В этом

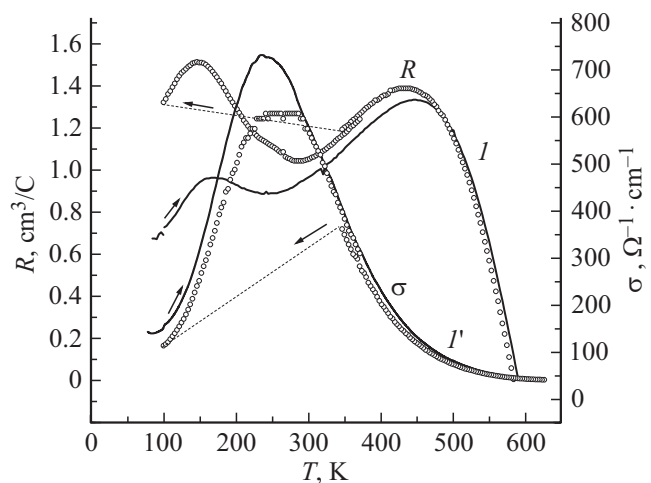


Рис. 4. Гистерезис в температурных зависимостях коэффициента Холла и электропроводности в слабо легированном образце $PbTe$.

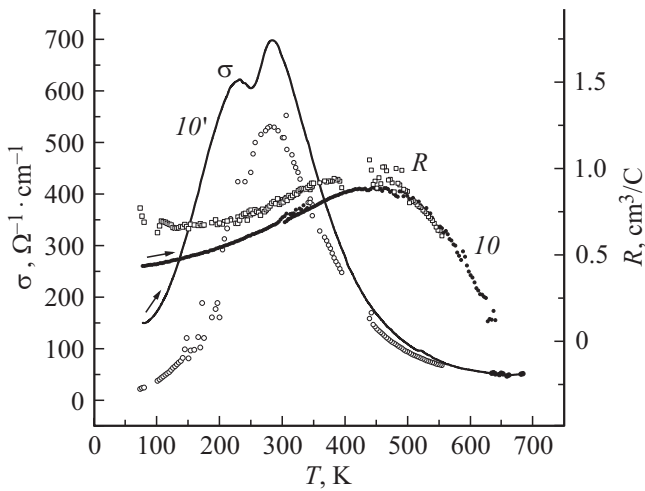


Рис. 5. Температурный гистерезис в кривых электропроводности и коэффициента Холла в слабо легированном образце с $x = 0.01$.

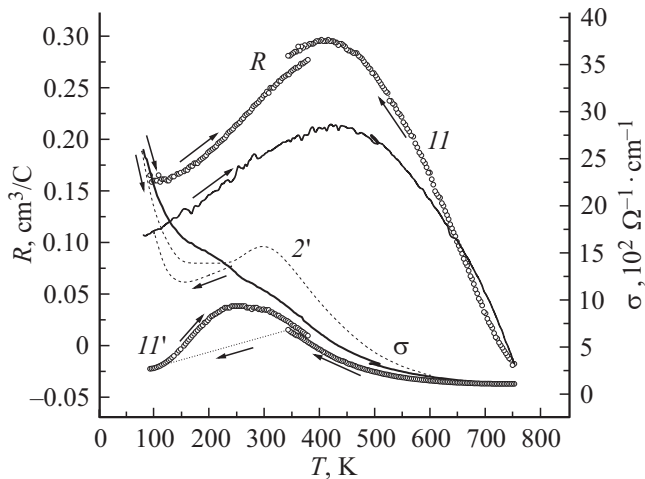


Рис. 6. Изменение характера гистерезиса электропроводности с повышением вклада дополнительного рассеяния при низких температурах. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

случае реальной становится ситуация, когда охлаждение благодаря снижению P_H существенно увеличивает относительный вклад дополнительного механизма рассеяния при низких T , о чем говорилось выше, и тем самым кардинально изменяет обратный ход кривой $\sigma(T)$. Таким и оказался образец *11* с 0.5 ат% акцепторной добавки (рис. 6). Для сравнения на рисунке приведена кривая $\sigma(T)$ для PbTe с тем же уровнем легирования, максимальное уменьшение σ при охлаждении этого образца наблюдается при $T \sim 150$ К и не превышает 20%, в образце *11* при 90 К σ падает на порядок.

В сильно легированных образцах с оловом наибольший гистерезис у кривых $R(T)$ наблюдается при 400 К, к низким температурам он уменьшается гораздо медленнее, чем к высоким; его величина заметно возрастает с

повышением максимальной температуры нагрева, третье измерение свойств, выполненное через несколько дней, по результатам практически не отличается от предыдущего. Рис. 7 позволяет сделать еще одно заключение. Сравним результаты измерений коэффициента Холла в образцах разного состава с добавкой Na 2 ат%. В PbTe при 77 К она обеспечивает максимальную концентрацию дырок, которая и при температурах ~ 400 К, уменьшаясь в ~ 2 раза, для PbTe остается максимальной. Такое же количество Na и в образце с $x = 0.005$ выполняет эту роль, концентрация дырок при 77 К снижена сильно, но, поскольку рост R , хотя и слабый, сохраняется, число локализованных дырок продолжает расти с температурой, при ~ 400 К P_H понижается до той же величины, что и в PbTe. В аналогичных образцах с $x = 0.01$ ситуация несколько меняется. Видно, что выше исходные значения R и сильнее его рост с T . Это означает, что влияние Sn на локализацию дырок при низкой температуре стало более эффективным, возросла с повышением температуры и роль активации свободных носителей заряда из ВЗ. Это означает, что локализация дырок в данном материале при сильном легировании превышает двукратный уровень, т.е. выше, чем в PbTe. На рис. 1 это заключение подтверждают экспериментальные значения концентрации при температуре T_{max} для PbTe и образцов с $x = 0.01$, последние оказываются заметно ниже расчетной прямой 4 для случая однозарядного легирования. Взаимодействие собственных и примесных дефектов усиливает эффект локализации дырок.

Гистерезис в зависимости $\mu(T)$ (рис. 7) появляется при $T \leq 300$ К, его величина и характер изменения μ , определяемые дополнительным механизмом рассеяния, тоже меняются с составом x . При высоких температурах коэффициент Холла уменьшается во всех образцах, его значения на кривых $R(T)$ для образцов с Sn до заметного влияния собственной проводимости приближаются к начальному значению R в PbTe.

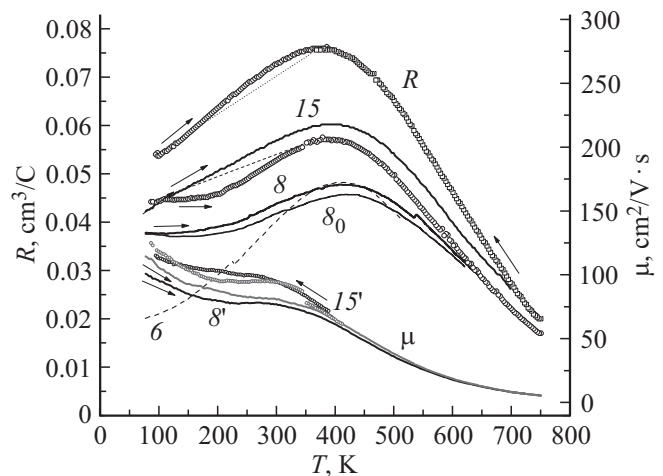


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента Холла и подвижности дырок в сильно легированных образцах разного состава x . Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

В течение десятилетий обсуждение свойств легированных материалов на основе соединений группы IV–VI проводится на основе двузонной модели спектра. В этой модели, предложенной для p -PbTe [6], концентрация дырок является постоянным параметром, в те годы допустить уход дырок из ВЗ, а именно это тогда впервые и обнаружили в легированных образцах, можно было, разве что предположив существование дополнительного экстремума с большей эффективной массой, отщепленного от основного на величину энергии порядка E_g . Так в течение долгих лет и считалось, что концентрация свободных дырок есть величина постоянная, с ростом T происходит только перераспределение носителей тока между двумя ВЗ, переход легких носителей в зону с тяжелой эффективной массой вызывает температурный рост коэффициентов Холла, более крутой ход $S(T)$ и прочие особенности в кинетических эффектах. Однако время показало, что при интерпретации большого числа новых экспериментальных результатов двузонная модель спектра встречает принципиальные трудности. Прежде всего отметим, что не получен однозначный набор параметров двузонной модели ни для PbTe, ни для PbSe: рассчитанные параметры по данным для одного образца оказываются непригодными для аналогичных образцов с другой концентрацией дырок [7,8]. Вставал вопрос о развитии новых подходов к проблеме электронного спектра в данных материалах, тем более что о таких попытках уже сообщалось в литературе [9]. Следующий шаг был сделан в 2009 году в [10]: проведены количественные расчеты кинетических эффектов в зависимости от концентрации дырок и температуры при варьировании параметров двузонной модели и межзонного рассеяния (МР). Результаты сопоставлены с экспериментальными данными по термоэдс, электропроводности и электронной теплопроводности в PbTe(Na + Te). Принципиальные трудности возникли при низких температурах. Результаты для термоэдс, числа Лоренца и электропроводности оказались противоречивыми. Для интерпретации экспериментальных данных по σ было достаточно допустить МР высокой интенсивности, при описании числа Лоренца L в лучшем случае МР надо было полагать слабым, а поведение термоэдс рассматриваемая модель вообще не объясняла. Согласовать эти результаты при низких температурах позволило предположение о существовании в энергетическом спектре дырок квазилокальных состояний, связанных с введением Na+Te. Резонансное рассеяние в эти состояния, с учетом степени их заполнения, снимающее указанные противоречия, при низких температурах является основным. Таким образом, стало ясно, что проблема резонансных состояний в традиционно легированных материалах $A^{IV}B^{VI}$ p -типа требует дальнейшего развития.

В настоящей работе мы делаем следующий шаг. Основой послужили результаты [1] с учетом более ранних

данных для аналогичных материалов при замене типа халькогена на Se [11], а также принято во внимание успешное изучение легирующего действия примесей III группы в рассматриваемых полупроводниках [12,13], когда было обнаружено и не один раз подтверждено их особое свойство формировать примесные двухэлектронные состояния на фоне разрешенного спектра. В работе выносятся на обсуждение новый подход с тезисом — концентрация носителей заряда в валентной зоне материалов является функцией температуры. Большая совокупность имеющихся экспериментальных данных позволяет рассмотреть особенности спектра носителей в данных полупроводниках с других позиций, объединив наблюдаемые особенности в свойствах образцов в одно общее явление — компенсацию носителей заряда как их реакцию на электроактивное легирование. Максимальная концентрация, которую обеспечивают вводимые в PbTe традиционные акцепторные центры, как показывает опыт, реализуется только при $T < 77$ К, повышение температуры до ~ 450 К монотонно ее понижает, и это происходит во всех образцах независимо от уровня легирования. При совместном электроактивном и нейтральном легировании взаимодействие дефектов делает характер компенсации более сложным, эффект ее возрастает. Компенсация дырок в образцах с достаточно высоким содержанием Na появляется изначально, при 77 К плотность носителей заряда уже ниже номинальной, повышение T продолжает ее снижать, но уже не так эффективно, как в отсутствие нейтральной добавки. При введении 2 ат% Na в образец с $x = 0.01$ двукратная, относительно предельной концентрации свободных дырок в PbTe, компенсация дырок наблюдается уже при 77 К, при этом рост R_H с T , означающий дальнейшее продолжение процесса, сохраняется.

Компенсация действительно существует. Поскольку в PbTe она практически двукратная в обсуждаемых образцах, можно заключить, что ее возникновение непосредственно связано с образованием двухзарядных акцепторных центров, в которых при низкой T реализован выигрыш в энергии благодаря взаимному притяжению между электронами, а повышение T делает состояние с двойным акцепторным эффектом неустойчивым и в конечном счете перестраивает его; энергетический спектр дефекта принимает обычный вид, когда уровень второго электрона в результате взаимного отталкивания имеет более высокую энергию и в рассматриваемой области температур в легировании не участвует. Появлению эффекта компенсации в материалах IV–VI, возможно, способствуют высокая симметрия решетки, большие атомные радиусы компонентов, ионный характер химической связи в кристаллах, участие в ней пары электронов, образование энергетических уровней дефектов в разрешенных зонах.

Последний фактор был принят во внимание в [1], и с учетом теоретических результатов [14] полученные экспериментальные данные интерпретировались на основе модели энергетического спектра, в котором при

легировании образуются двухэлектронные примесные состояния, энергетическое положение которых коррелирует с положением уровня Ферми. При увеличении E_F примесные уровни с локализованными электронами смещаются в глубь ВЗ, не случайно начало активации дырок в примесные состояния, т.е. начало температурного роста R , появление дополнительного рассеяния и т.д. в образцах с разными значениями P_H наблюдаются при близких T ниже 77 К. Одновременно с углублением электронных уровней растет их плотность, т.е. между величиной P_H и числом примесных состояний есть прямая взаимосвязь. Формируют эти состояния вакансии металла, забирая электроны из ВЗ и создавая в ней свободные дырки, на каждую V_{Pb} приходится два электрона со средней энергией, определяющей положение уровня Ферми.

Теперь поставим вопросы, на которые сейчас трудно дать окончательный ответ — какое отражение в указанном виде спектра находит его перестройка со смещением энергетических уровней электронов; как изменяется характер химических связей, остается ли вакансия Pb в роли однозарядного акцепторного центра и изменения в микроструктуре включают только смещения атомов из узлов и деформацию ближайшего окружения дефектов, или кардинально изменяется микроструктура с заменой вида дефектов в области насыщения $R(T)$, когда в экспериментальной кривой $R(T)$ наблюдается самый значительный гистерезис при охлаждении образца.

В первой попытке охарактеризовать роль Sn в компенсации дырок прежде всего мы обращаемся к нашим ранним результатам аналогичных исследований на легированных образцах Pb(Sn)Se, в которых прямым методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn было обнаружено непосредственное участие примеси в компенсации дырок [3]. В определенных условиях атомы примеси в Pb(Sn)Se отдают на химические связи свои s -электроны, этого они не делают при замене Se на Te. Однако, учитывая подобие материалов, можно допустить, что примесные атомы Sn ухищряются производить аналогичный эффект — компенсацию дырок в легированных образцах Pb(Sn)Te, — используя свои p -электроны. Например, при соседстве с вакансией Pb они выходят в междоузлия и отдают валентные электроны на химическую связь с двумя ближайшими атомами Te, образуя дефектные узлы Te^{-1} , имеющие еще один свободный уровень энергии выше уровня Ферми. В результате в примесном спектре число двойных электронных уровней становится на один меньше, появляются два одноэлектронных состояния и два состояния с локализованными дырками. Такая трансформация нейтрального дефекта не изменяет его зарядового состояния, он по-прежнему остается Sn^{+2} , только отмечено, что с понижением T от 300 до 77 К площадь мессбауэровской линии заметно возрастает [1]. Таким образом, нейтральная добавка SnTe в легированный PbTe вызывает компенсацию свободных носителей заряда в том случае, если атом Sn оказывается рядом

с вакансией Pb и имеет возможность уйти из своего узла в междоузлие. Такой механизм компенсации дырок можно обсуждать применительно и к PbTe, заменив атом Sn на ближайший к металлической вакансии атом Pb, например, при низких T в слабо легированных образцах, когда кристаллическая решетка не слишком уплотнена.

Если при такой химической связи между дефектными узлами, о которой говорилось выше, формируются однозарядные центры, число дефектных узлов Te возрастает: к тем, которые создаются бинарной добавкой NaTe, прибавляются такие же, расположенные по соседству, созданные атомами Sn, сместившимися в междоузлия.

Изменение свойств при высоких температурах может происходить под влиянием ряда причин: гибридизации примесных и зонных состояний с ростом эффективной массы носителей заряда, появления дополнительной проводимости по примесной зоне, активации электронов из ВЗ в свободные вышележащие состояния акцепторных центров. В этих случаях объяснение температурного уменьшения R не вызывает затруднений.

4. Заключение

На основе результатов исследования свойств Na-легированных образцов PbTe и таких же образцов с малой добавкой Sn, а также с учетом ранее полученных данных на аналогичных материалах с заменой Te на Se предлагается новый подход к рассмотрению энергетического спектра дырок в материалах $A^{IV}B^{VI}$. В его основе лежит общее для данных полупроводников явление — компенсация носителей заряда как реакция на электроактивное легирование. Ее возникновение связано с двойным акцепторным эффектом, который проявляют акцепторные центры при $T < 77$ К благодаря участию в легировании пары электронов с взаимным притяжением при низкой температуре; при этом концентрация дырок в ВЗ максимальна при всех уровнях легирования. С повышением температуры, как и при участии в легировании нейтральной примеси Sn, ситуация изменяется, и на это реагирует прежде всего концентрация свободных дырок: ее величина уменьшается, и это продолжается до $T \sim 450$ К, когда половина от начального числа дырок в PbTe, а при наличии Sn и бо́льшая часть, оказывается локализованной, акцепторное легирование становится однозарядным.

При $T > 400$ К коэффициент Холла с температурой падает. Тенденцию к восстановлению начальной величины R для PbTe можно интерпретировать по-разному: как активацию электронов из ВЗ на свободный энергетический уровень второго электрона, лежащий выше уровня Ферми; как вклад в проводимость локализованных в примесной зоне носителей, ставших мобильными или как увеличение концентрации дырок в ВЗ в результате гибридизации примесных и зонных состояний.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.Т. Алексеева, Б.Г. Земсков, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, К.Т. Уразбаева. ФТП, **26**, 358 (1992).
- [2] Л.В. Прокофьева, Ф.С. Насрединов, Ю.А. Никулин, П.П. Серегин. ФТТ, **24**, 1630 (1982).
- [3] Ф.С. Насредино, Л.В. Прокофьева, П.П. Серегин. ЖЭТФ, **87**, 951 (1984).
- [4] Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП, **44**, 742 (2010).
- [5] Ю.В. Андреев, К.И. Гейман, И.А. Драбкин, А.В. Матвеевко, Е.А. Можасев, Б.Я. Мойжес. ФТП, **9**, 1873 (1975).
- [6] R.S. Allgaier. J. Appl. Phys., **32**, 2185 (1961).
- [7] М.Н. Виноградова, В.И. Тамарченко, Л.В. Прокофьева. ФТП, **9**, 483 (1975).
- [8] Б.Ф. Грузинов, И.А. Драбкин, Ю.И. Равич. ФТП, **13**, 535 (1979).
- [9] Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, Х.Р. Майлина. ФТП, **20**, 1823 (1986).
- [10] Л.В. Прокофьева, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП, **43**, 1195 (2009).
- [11] Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Н.В. Максимова, Л.В. Прокофьева. ФТП, **29**, 1388 (1995).
- [12] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [13] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **26**, 201 (1992).
- [14] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. ЖЭТФ, **88**, 280 (1985).

Редактор Г.А. Оганесян

On the structure of the energy spectrum of holes in $A^{IV}B^{VI}$ materials under an other angle of view

L.V. Prokofieva, P.P. Konstantinov

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The twofold decrease in hole concentration of all $PbTe\langle NaTe \rangle$ samples at 77–450 K and the same effect achieved at 77 K and heavy doping only due to introduction in $PbTe$ of tin small addition, supplemented by observation in indicated range of temperature hysteresis in hole concentration, are the grounds for developing an other approach to a study of the energy spectrum in $A^{IV}B^{VI}$ materials, an alternative two-band model. It is based on the common for these materials phenomenon — compensation of current carriers as a reaction on electroactive doping. The appearance of compensation is associated with initial (at temperatures below 77 K) two-charge process — participation in a single doping act of the pair of electrons due to their mutual attraction. With a rise in temperature, as with introduction of tin, the situation is changed. The study of all aspects of transformation is a task for further research.