

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Sn НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СВЕРХПРОВОДЯЩИЙ ПЕРЕХОД В $(\text{PbTe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}:\text{Tl}$

© С.А.Немов, Ф.С.Насрединов, Р.В.Парфеньев,
М.К.Житинская, А.В.Черняев, Д.В.Шамшур

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 25 апреля 1995 г.)

В окончательной редакции 14 июля 1995 г.)

Исследовано влияние добавок SnTe (до 3 mol.%) к твердому раствору $(\text{PbTe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}$, легированному 2 at.% Tl, на кинетические коэффициенты удельной электропроводности, Холла, Зеебека, поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена в диапазоне температур 77–400 К и сверхпроводящий переход (при $T = 0.4\text{--}4.2$ К). Исследованы также мессбуаэровские спектры олова при 80 К и комнатной температуре. Установлено, что в исследованных твердых растворах сохраняются характерные особенности в кинетических коэффициентах, связанные с существованием квазилокальных примесных состояний Tl, расположенных на фоне разрешенного спектра приблизительно на 0.2 eV ниже L -вершины валентной зоны при низких температурах, и резонансного рассеяния дырок в эти состояния. Показано, что добавки SnTe и PbS к $\text{PbTe}:\text{Tl}$ аддитивно влияют на параметры резонансных состояний Tl и температуру сверхпроводящего перехода. Не обнаружено проявлений электрической активности Sh. По мессбуаэровским данным, атомы олова находятся в состоянии Sn^{2+} , образуя четверной твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.05}$.

Легирование халькогенидов свинца таллием сопровождается образованием полосы квазилокальных (резонансных) примесных состояний Tl, расположенных на фоне разрешенного спектра валентной зоны [1]. Существование полосы квазилокальных состояний Tl с высокой плотностью состояний (пропорциональной концентрации введенного таллия N_{Tl}) приводит к появлению ряда новых физических явлений, таких как пиннинг уровня Ферми ε_F [1,2], резонансное рассеяние дырок в квазилокальные состояния Tl [3], сверхпроводимость в полупроводниковых материалах на основе $\text{PbTe}:\text{Tl}$ с критической температурой $T_c \geq 1$ К [4–6] и др. 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 [7,8].

Представляет интерес изучение влияния двойного легирования Tl и Sn на различные физические свойства (включая сверхпроводимость) полупроводниковых соединений на основе $A^{IV}B^{VI}$.

В качестве объекта исследования был выбран твердый раствор $(PbTe)_{0.95}(PbS)_{0.05}$, одновременно легированный Tl и Sn. При выборе конкретного состава материала учитывались следующие обстоятельства. Во-первых, в PbTe электрическая активность олова не обнаружена [9], но исходя из данных [7], ее появление можно ожидать в твердых растворах PbTe–PbS. Во-вторых, сверхпроводимость с критической температурой $T_c \sim 1$ K наблюдалась ранее [6] лишь в твердых растворах $(PbTe)_{1-x}(PbS)_x$, легированных 2 at.% Tl, с содержанием PbS $x \lesssim 0.1$. Кроме того, учитывалось сильное понижение T_c в PbTe:Tl при введении Sn [10] до 1 at.%.

1. Методика приготовления образцов

Исследования выполнены на поликристаллических образцах, изготовленных металлокерамическим методом (аналогично были изготовлены образцы в ранее выполненных исследованиях [1–10]). Синтез слитков проводился сплавлением в вакууме исходных компонентов полупроводниковой чистоты. После измельчения слитков (размер зерна $d \lesssim 0.1$ mm) с помощью прессовки готовились образцы в форме параллелепипеда (размером $4 \times 4 \times 20$ mm), которые в дальнейшем отжигались в вакууме при температуре 650°C в течение 120 h. Содержание акцепторной примеси Tl (замещающей атомы металла в катионной подрешетке соединений $A^{IV}B^{VI}$) было фиксированным и составляло 2 at.%. Для возможности проведения мессбауэровских исследований примесь олова до 3 at.% вводилась в виде изотопа ^{119}Sn . Состав исследованных образцов соответствовал химической формуле $(Pb_{0.98-x}Tl_{0.02}Sn_x)Te_{0.95}S_{0.05}$ ($x = 0.005, 0.010, 0.030$).

2. Электрофизические свойства

Были проведены измерения основных кинетических коэффициентов (удельной электропроводности σ , Холла R , Зеебека S и поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена Q) в диапазоне температур 77–400 K. Сопоставление полученных результатов с данными для PbTe:Tl при одинаковом содержании таллия $N_{Tl} = 2$ at.% [2,3,5,10–12] показывает, что температурные зависимости коэффициентов σ , R и S подобны тем же зависимостям в PbTe:Tl и имеют близкие численные значения (поэтому на рисунках они не приведены). Основные электрофизические параметры образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Электрофизические параметры образцов $(PbTe)_{0.95}(PbS)_{0.05}:Tl,Sn$

Номер п/п	N_{Sn} , at.%	$u(77\text{ K})$, $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	p , 10^{19} cm^{-3}	$u(300\text{ K})$, $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	R_{300}/R_{77}	u_{300}/u_{77}
1	0.5	26	8.2	22	0.93	0.85
2	1.0	26	8.6	22	1.00	0.85
3	3.0	24	14	13	1.09	0.54

Как и в PbTe:Tl , в твердых растворах концентрации дырок, определенные из значения R при 77 K по формуле $p = (eR)^{-1}$, имеют значения, близкие к $1 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$. Холловская подвижность $u = R\sigma$ ($\approx 10\text{--}30\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) и коэффициента Холла в отличие от $p\text{-PbTe:Na}$ [13] слабо зависят от температуры (табл. 1). Эти данные согласуются с представлениями о резонансном рассеянии дырок в полосу квазилокальных состояний Tl, расположенную на фоне разрешенных состояний валентной зоны твердого раствора $(\text{PbTe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}:\text{Tl}$. Отметим, что сильное резонансное рассеяние испытывают не только легкие, но и тяжелые дырки [2,3], так что отношение их подвижностей $b = u_l/u_h$ становится близким к единице, что и вызывает значительное ослабление температурной зависимости коэффициента Холла в отличие от $R(T)$ в образцах $p\text{-PbTe:Na}$ с такими же концентрациями дырок, для которых характерна сильная зависимость коэффициента Холла от температуры ($R_{300}/R_{77} \approx 2$), связанная с увеличением вклада в явления переноса зоны тяжелых дырок при увеличении температуры [13].

Более подробно рассмотрим данные по эффекту Нернста-Эттингсгаузена. Как видно из рис. 1, в исследованных образцах твердого раствора коэффициент Нернста-Эттингсгаузена Q при низких температурах ($T \approx 100\text{ K}$) близок к нулю. При более высоких температурах ($T > 150\text{ K}$) Q становится отрицательным, нернстовская подвижность достигает значений $|Qe/k_0| \approx 20\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (k_0 — постоянная Больцмана).

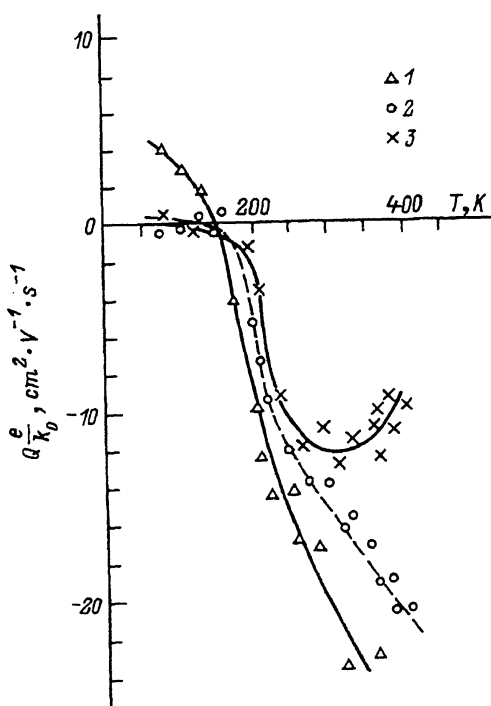


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена $Q \cdot e/k_0$ в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.05}$, легированных 2 ат. % Tl.

x : 1 — 0.005, 2 — 0.010, 3 — 0.030.

В простейшем случае величина коэффициента Q в условиях сильного вырождения газа носителей тока с энергией Ферми ε_F определяется выражением

$$Q = \frac{k_0 \pi^2 k_0 T}{e^3 \varepsilon_F} R \sigma (\partial \ln \tau / \partial \ln \varepsilon) \Big|_{\varepsilon_F}, \quad (1)$$

где $\tau(\varepsilon)$ — энергетическая зависимость времени релаксации. Таким образом, величина нернстовской подвижности $|Qe/k_0|$ определяется как величиной холловской подвижности $R\sigma$, так и величиной производной $(\partial \ln \tau / \partial \ln \varepsilon) \Big|_{\varepsilon_F}$. Подвижность носителей в условиях сильного резонансного рассеяния невелика. В образцах PbTe с $p \approx 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{Tl}} \approx 2 \text{ ат.}\%$ она имеет типичные значения (экспериментальные в лучших образцах и расчетные) $R\sigma \approx 100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Величина и знак производной $(\partial \ln \tau / \partial \ln \varepsilon) \Big|_{\varepsilon_F}$ существенно зависят от степени заполнения k_h полосы резонансных состояний Tl дырками, которую можно оценить из уравнения электронейтральности материала. С учетом наличия в примесной полосе двух электронных состояний на атом Tl [2]

$$k_h = 0.5 - p/2N_{\text{Tl}}, \quad (2)$$

где p — полная концентрация дырок в валентной зоне.

Сделанная по формуле (2) оценка степени заполнения примесных состояний Tl дает значение $k_h \approx 1/3$. Учет образования дополнительного количества собственных акцепторных дефектов (вакансий в катионной подрешетке) в образцах твердого раствора за счет введения добавок SnTe несколько увеличит величину k_h , но, судя по характеру температурной зависимости коэффициента Холла, полоса Tl заполнена дырками меньше чем наполовину (как показано в [2], при низких температурах $dR/dT \sim 0.5 - k_h$). При значениях $1/4 < k_h < 1/2$ и доминирующей роли резонансного рассеяния производная $(\partial \ln \tau / \partial \ln \varepsilon) \Big|_{\varepsilon_F} < 0$ и может иметь весьма малые значения в исследованных образцах. Дело в том, что в условиях доминирующего резонансного рассеяния время релаксации дырок $\tau(\varepsilon) \approx \tau_{\text{res}}(\varepsilon) \sim g_{\text{Tl}}(\varepsilon)$ [3,14]. Согласно данным [14], для образцов PbTe, легированных 2 ат.% Tl, плотность резонансных состояний таллия $g_{\text{Tl}}(\varepsilon)$ в зависимости от энергии ε имеет вид колоколообразной кривой с почти плоской вершиной.

Таким образом, в условиях сильного резонансного рассеяния коэффициент Нернста–Эттингсгаузена чрезвычайно мал. В этом случае величина коэффициента Q оказывается особенно чувствительной к различным неоднородностям [15], возникающим из-за флуктуаций состава твердого раствора и распределения примесей, наличие которых естественно ожидать, учитывая сложный состав наших образцов. В связи с этим становятся понятными наблюдаемые в эксперименте колебания величины Q вблизи нуля при низких температурах.

Как отмечалось выше, в твердых растворах $\text{PbTe}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}:\text{Tl}$, как и в других халькогенидах свинца [1], осуществляется режим стабилизации концентрации дырок и уровня Ферми. Поэтому для проверки предположения о возможной электрической активности Sn необходимо вводить олово в шихту образцов в количестве, заметно превосходящем содержание Tl (2 ат.% в наших образцах). В связи с этим были изготовлены и исследованы образцы, содержащие 3 ат.% Sn. Кинетические

коэффициенты в этих образцах близки к их значениям в остальных образцах твердого раствора, подобны и их температурные зависимости. Только в образце состава $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.03}\text{Tl}_{0.02})\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.05}$ концентрация дырок составила $1.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, что несколько выше, чем в других образцах с меньшим содержанием Sn. Тем не менее ее значение практически не выходит за пределы области стабилизации концентрации дырок в $p\text{-PbTe}$ с 2 at.% Tl [2]. Это означает, что в твердом растворе $(\text{PbTe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}:\text{Tl}$ с добавками Sn не наблюдается проявлений электрической активности олова.

3. Эффект Мессбауэра

Абсорбционные мессбауэровские спектры ^{119}Sn снимались при 80 K и комнатной температуре на промышленном спектрометре СМ 2201. В качестве стандартного источника использовался $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$. Исследуемые образцы, легированные оловом, служили поглотителями. За аппаратную ширину спектральной линии ^{119}Sn принималась ширина спектра указанного источника с поглотителем CaSnO_3 : $\Gamma_{\text{app}} = 0.76(2) \text{ mm/s}$.

В мессбауэровских спектрах образцов твердого раствора с содержанием олова 1 и 3 at.% наблюдается только одна линия с изомерным сдвигом 3.5 mm/s относительно SnO_2 (рис. 2), характерным для двухвалентного олова Sn^{+2} . Это означает, что все атомы олова находятся в нейтральном относительно катионной подрешетки состоянии (свинец в твердых растворах на основе $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ является двухвалентным).

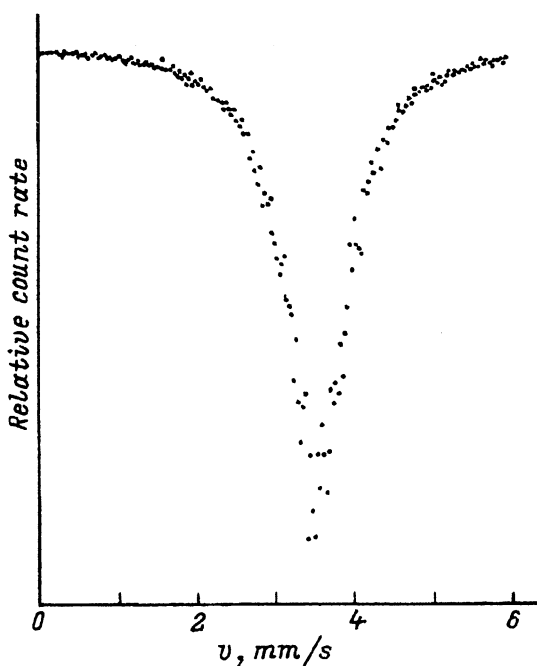


Рис. 2. Мессбауэровский спектр образца $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.03}\text{Tl}_{0.02}\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.05}$ при комнатной температуре.

По-видимому, электронные состояния олова располагаются достаточно глубоко под уровнем Ферми и потому не могут изменить своего зарядового состояния. Таким образом, данные по эффекту Мессбауэра подтверждают сделанный из анализа явлений переноса вывод об отсутствии электрической активности Sn в исследованном твердом растворе.

4. Сверхпроводящие свойства

Измерялась температурная зависимость удельного сопротивления образцов $\rho(T)$ в диапазоне температур 0.4–4.2 К в отсутствие и при наличии магнитного поля H до 14 кОе. Критические параметры T_c и H_{C2} определялись из условия $\rho = 0.5\rho_N$, (ρ_N — удельное сопротивление образцов в нормальном состоянии).

Основные результаты приведены на рис. 3 и в табл. 2. Полученные данные для твердого раствора на первый взгляд представляются несколько неожиданными. Все исследованные образцы, включая образец, содержащий 3 ат. % олова, перешли в сверхпроводящее состояние с критической температурой, несколько превышающей T_c в PbTe:Tl,Sn (табл. 2).

Наблюдаемое различие в сверхпроводящих свойствах образцов PbTe:Tl,Sn и (PbTe)_{0.95}(PbS)_{0.05}Tl,Sn можно объяснить, если учесть решающую роль резонансных состояний Tl в возникновении сверхпроводимости в материалах на основе PbTe:Tl [5] и противоположный характер влияния добавок SnTe [10] и PbS [16] на энергетическое положение примесной полосы Tl.

Добавки PbS к PbTe:Tl незначительно смещают полосу резонансных состояний Tl к L -вершине валентной зоны (от $\epsilon_{Tl} \approx 0.20$ eV в PbTe [3] до $\epsilon_{Tl} \approx 0.15$ eV в PbS [16] при $T = 77$ К). Добавки же Sn (в виде SnTe) к PbTe:Tl приводят к довольно быстрому смещению примесных состояний Tl в глубь валентной зоны со скоростью $d(\epsilon_{Tl} - \epsilon_{\Sigma})/dx \approx 1$ eV [9] относительно дополнительного экстремума валентной зоны в Σ -точке зоны Бриллюэна.

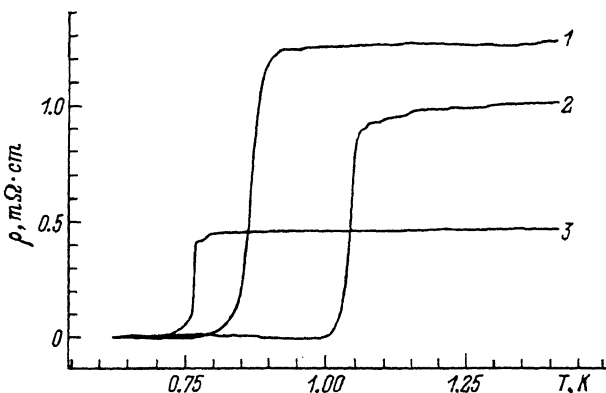


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов $Pb_{1-x}Sn_xTe_{0.95}S_{0.05}$, легированных 2 ат. % Tl.
 x : 1 — 0.005, 2 — 0.010, 3 — 0.030.

Сверхпроводящие свойства образцов $(\text{PbTe})_{0.95}(\text{PbS})_{0.05}:\text{Tl}, \text{Sn}$

Номер п/п	x	$(\text{Pb}_{0.98-x}\text{Tl}_{0.02}\text{Sn}_x)\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.05}$				$\text{Pb}_{0.98-x}\text{Tl}_{0.02}\text{Sn}_x\text{Te} [^{10}]$		
		T_c , К	ΔT_c , К	$ \partial H_{c2}/\partial T _{T_c}$, кОе/К	ρ_N , мΩ·см	T_c , К	$ \partial H_{c2}/\partial T _{T_c}$, кОе/К	$\rho(77 \text{ K})$, 10^{19}cm^{-3}
1	0	1.10	0.10	3.4	2.00	1.5	6.3	11
2	0.005	0.87	0.06	3.7	1.26	0.94	3.6	9.8
3	0.01	1.04	0.05	5.0	1.02	0.48	3.6	10
4	0.03	0.77	0.03	5.9	0.46	—	—	13

При небольших добавках PbS и SnTe к PbTe:Tl, по-видимому, происходит взаимная компенсация этих факторов. В результате положение уровня Ферми ε_F и полосы резонансных состояний Tl (ε_{Tl}) относительно краев валентных зон в L - и Σ -точках зоны Бриллюэна в твердом растворе $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.03}\text{Tl}_{0.02})\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.05}$ оказывается приблизительно таким же, как и в PbTe:Tl, и потому становится возможным наблюдение сверхпроводящего перехода в образце, содержащем 3 at.% Sn.

Таким образом, в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.05}$, легированных Tl, наблюдаются основные характерные особенности в кинетических коэффициентах, связанные с заполнением полосы квазилокальных примесных состояний Tl, расположенных на фоне разрешенного спектра валентной зоны ($\varepsilon_{\text{Tl}} \approx 0.2 \text{ eV}$ при низких температурах), и резонансным рассеянием дырок в эти состояния. Сверхпроводящие свойства твердых растворов свидетельствуют об аддитивном характере влияния добавок PbS и SnTe к PbTe:Tl на параметры примесных состояний Tl и степень их заполнения.

Полученные в работе данные по явлениям переноса и мессбауэровские спектры свидетельствуют об отсутствии электрической активности Sn в исследованном твердом растворе. Атомы Sn находятся в нейтральном относительно катионной подрешетки состоянии Sn^{+2} , образуя, видимо, четверной твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.05}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-03863-а).

Список литературы

- [1] Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И. ФТП 26, 2, 201 (1992).
- [2] Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И., Зайцев А.М. ФТП 17, 9, 1613 (1983).
- [3] Кайданов В.И., Немов С.А. ФТП 15, 3, 542 (1981).
- [4] Черник И.А., Лыков С.Н. Письма в ЖТФ 7, 2, (1981).
- [5] Кайданов В.И., Немов С.А., Парфеньев Р.В., Шамшур Д.В. Письма в ЖЭТФ 35, 12, 517 (1982).
- [6] Житинская М.К., Немов С.А., Парфеньев Р.В., Шамшур Д.В. ФТТ 32, 1, 122 (1990).
- [7] Прокофьева Л.В., Виноградова М.Н., Зарубо С.В. ФТП 14, 11, 2201 (1980).
- [8] Прокофьева Л.В., Зарубо С.В., Насредини Ф.С., Серегин П.П. Письма в ЖЭТФ 33, 1, 14 (1981).
- [9] Кайданов В.И., Немов С.А., Зайцев А.М. ФТП 19, 2, 268 (1985).

- [10] Немов С.А., Парфеньев Р.В., Шамшур Д.В. ФТТ **27**, 2, 589 (1985).
- [11] Вейс А.Н., Кайданов В.И., Немов С.А., Емелин С.Н., Ксендзов А.Я., Шалабутов Ю.К. ФТП **13**, 1, 185 (1979).
- [12] Вейс А.Н., Немов С.А. ФТП **15**, 6, 1237 (1981).
- [13] Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М. (1968). 384 с.
- [14] Немов С.А., Равич Ю.И. ФТП **22**, 8, 1370 (1988).
- [15] Немов С.А., Равич Ю.И., Зайцев А.М. ФТП **19**, 2, 268 (1985).
- [16] Кайданов В.И., Мельник Р.Б., Немов С.А. ФТП **13**, 5, 1011 (1979).