

Легирование полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ и энергетический спектр дырок с учетом резонансных состояний

© Л.В. Прокофьева[¶], Ю.И. Равич*, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 ноября 2009 г. Принята к печати 12 ноября 2009 г.)

В широких концентрационном и температурном диапазонах проведены исследования кинетических явлений в твердом растворе $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ при двух видах акцепторного легирования: сверхстехиометрическим теллуrom и совокупностью равных количеств атомов Na и Te, в последнем случае использовались две добавки с 1.0 и 1.5 ат% каждого компонента; достигнутые при этом плотности дырок существенно превосходили максимум значений, соответствующих образцам $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te(Te)$. При обоих видах акцепторов концентрация дырок в твердом растворе оказывается в 2 раза выше, чем в $PbTe$ при том же уровне легирования. Особенности поведения коэффициентов Холла, термоэдс и электропроводности интерпретируются в рамках модели однозонного спектра с широкой полосой резонансных уровней. Обсуждается механизм их образования в $PbTe$ и $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$.

1. Введение

В настоящей работе продолжены исследования, проводившиеся нами в [1,2], имеющие целью расширить экспериментальную информацию о свойствах легирующих примесей p -типа в теллуридах элементов IV группы и получить дополнительные сведения относительно особенностей энергетического спектра в данных материалах. Несмотря на существенные различия легирования в зависимости от состава материала $A^{IV}B^{VI}$, экспериментальные результаты удается объяснить с единых позиций.

Главным объектом экспериментальных исследований в настоящей работе выбран твердый раствор $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$, первые эксперименты на котором были проведены в [1]. Известно [3], что в $PbTe$ избыток Te, создающий вакансии металла, приводит к генерации двух дырок на каждую вакансию. В связи с этим получение для твердого раствора данных о более высокой электрической активности сверхстехиометрических атомов Te оказалось неожиданным. Из [1] следовало, что один избыточный атом Te приводит к появлению четырех свободных дырок. Этот результат послужил основанием продолжить изучение механизма акцепторного легирования названного твердого раствора. Материал удобен тем, что имеет низкую концентрацию дырок при стехиометрическом соотношении компонентов; посредством введения дозированных количеств избыточного Te ее можно монотонно увеличивать вплоть до значений, почти на 2 порядка превышающих начальный уровень. Имея широкий диапазон от низких до высоких концентраций носителей заряда, можно с помощью кинетических эффектов непосредственно определять активность легирующей примеси и ее влияние на энергетический спектр в широком интервале энергий. Вторым бла-

гоприятным фактором при выборе твердого раствора $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ в качестве объекта исследования является возможность, как и для халькогенидов свинца [3,4], использовать в качестве альтернативной акцепторной добавки равное количество атомов Na и халькогена и получать благодаря этому дополнительную информацию.

2. Экспериментальные результаты

Исследования кинетических явлений (коэффициентов Холла R_H , термоэдс α , электропроводности σ и теплопроводности κ) в твердом растворе $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ в зависимости от вида и уровня легирования проведены на поликристаллических образцах, прошедших двойную термическую обработку: трехнедельный отжиг слитков в вакууме при $700^\circ C$ и недельный отжиг прессованных образцов в атмосфере аргона при $550^\circ C$. Измерения свойств выполнены при температурах $77-750 K$. Номера образцов, состав и параметры при двух температурах указаны в таблице, а на рис. 1–4 представлены данные измерений кинетических коэффициентов для ряда образцов в зависимости от температуры. Отметим основные экспериментальные результаты.

а) Содержание избыточного Te варьировалось в диапазоне $0-1.8$ ат%. При содержании до 0.2 ат% включительно ($N_{Te} \leq 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) каждая вакансия металла создает 4 дырки в валентной зоне. Это следует из измерений коэффициента Холла при $77 K$. При дальнейшем увеличении N_{Te} рост концентрации носителей тока резко замедляется, кривая стремится к насыщению, связанному с достижением предела растворимости избыточного компонента (рис. 1). Наибольшая плотность дырок, полученная экспериментально, составляет $2.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что соответствует концентрации растворенного Te порядка 0.43 ат%.

[¶] E-mail: lprokofieva496@gmail.com

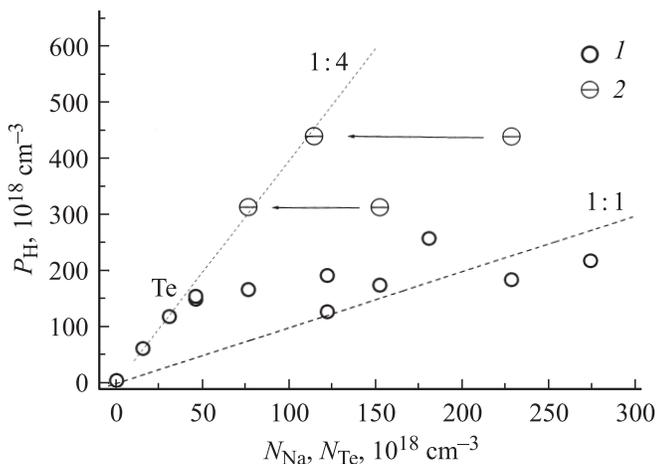


Рис. 1. Зависимость холловской концентрации при 77 К от концентрации акцепторной добавки (1 — легирование Te; 2 — легирование Na + Te; пунктирные прямые 1:1 и 1:4 — расчет для легирования соответственно однозарядным и четырехзарядным акцептором).

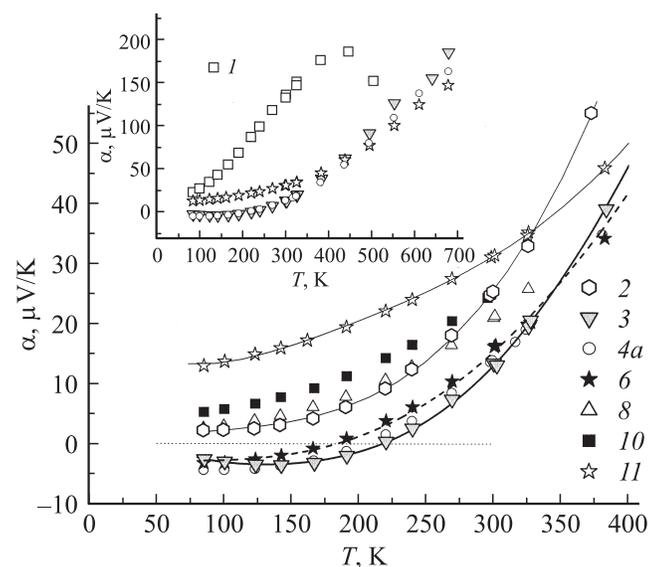


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс твердого раствора $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ в зависимости от вида и уровня легирования. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. На вставке — кривые $\alpha(T)$ для ряда образцов во всем интервале температур.

б) При высоких температурах поведение термоэдс и электропроводности в зависимости от концентрации дырок подчиняется обычным закономерностям (рис. 2, 3). При низких температурах изменение свойств $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te(Te)$ при $N_{Te} \geq 0.2$ ат% становится более сложным. Во-первых, термоэдс в образцах с концентрацией дырок $1 \cdot 10^{20} < N_H < 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при понижении температуры ниже комнатной изменяет знак. В образце 3 это происходит при $T \approx 220$ К, после чего α слабо изменяется вблизи минимального значения -3.5 мкВ/К,

соответствующего $T = 131$ К (рис. 2). С повышением концентрации дырок область отрицательных значений α смещается к более низким температурам, достигаемые величины α по абсолютной величине не превышают 5 мкВ/К (образцы 4а, б). Наконец, в образце 8 с максимальной концентрацией дырок $2.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ термоэдс остается положительной при всех температурах эксперимента.

Во-вторых, начинают понижаться, особенно заметно при 77 К, значения электропроводности с ростом

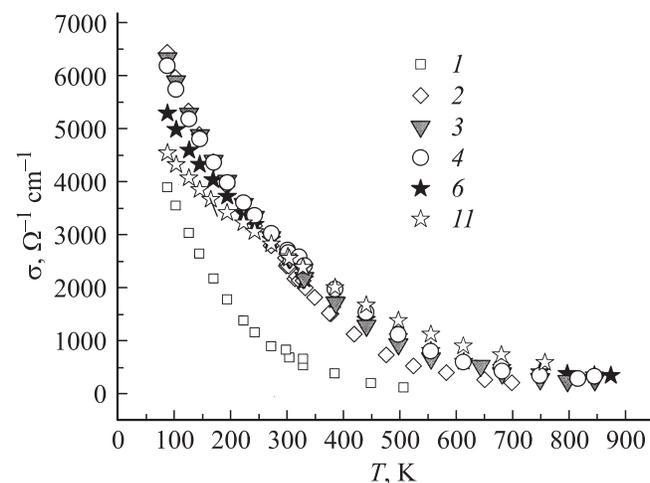


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности твердого раствора $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ в зависимости от вида и уровня легирования. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

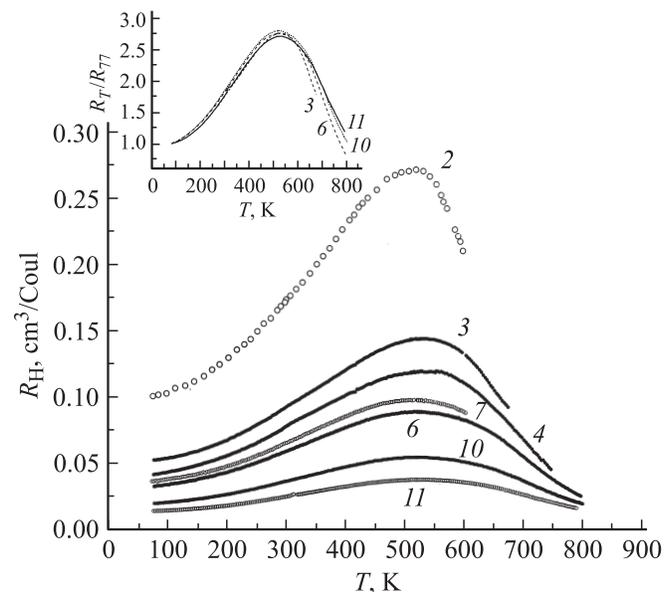


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Холла для образцов твердого раствора $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te(Te)$ и $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te(Na + Te)$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. На вставке — температурные зависимости коэффициентов Холла в относительных единицах R_T/R_{77} .

Экспериментальные образцы и их основные параметры

№ образца	Акцепторная добавка ат%	Концентрация дырок $N, 10^{19} \text{ см}^{-3}$		$\sigma, \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$		$\alpha, \mu\text{VK}^{-1}$	
		77 К	293 К	77 К	293 К	85 К	293 К
1	0	0.48	0.43	4750 4102	990 798	23	131.1
2	Te 0.1	6.2	3.7	6702	2496	2.2	23.6
3	—" 0.2	11.9	6.9	7611	2683	-2.6	11.4
4	—" 0.3	15	8.3	6404	2796	-3.2	11.4
4а	—" 0.3	15.5	8.5	6070	2770	-4.3	12.4
5	—" 0.4	16	9.0	5910	2800	-4.1	11
6	—" 0.8	19.2	10.8	5490	2660	-2.9	14.1
7	—" 1.0	17.1	9.8	5285	2710	-4.2	16
8	—" 1.2	26	14.8	4690	2540	2.5	19.9
9	—" 1.8	22	11	5210	2650	—	—
10	Na + Te 1.0	31.5	17.5	5070	2850	5.2	23.8
11	—" 1.5	44.3	25.7	4765	2775	13.2	30.2

плотности дырок (см. таблицу, образцы 6, 9–11). Такой эффект ранее наблюдался в $\text{PbTe}(\text{Na} + \text{Te})$ [2].

в) Температурные зависимости коэффициента Холла, как и в PbTe с натрием, представляют собой куполообразные кривые, температура максимума порядка 530 К (рис. 4). Восходящие ветви кривых, построенных в относительных единицах R_T/R_{77} , для образцов с содержанием избыточного теллура $N_{\text{Te}} > 0.1$ ат% практически совпадают при всех температурах вплоть до максимума, величина которого колеблется в узком диапазоне 2.69–2.75 (см. вставку на рис. 4). С такой же скоростью и тоже от 77 К растет отношение R/R_{77} в образце со значительно меньшей концентрацией дырок (кривая 3), только падение $R(T)$ при высоких T в этом случае резкое и связано оно с началом собственной проводимости, что подтверждает появление биполярного механизма переноса тепла. Заметного ослабления роста коэффициента Холла в сильно легированных образцах, имеющего место в $\text{PbTe}(\text{Na} + \text{Te})$ [5], в данном твердом растворе при достигнутых уровнях легирования не наблюдается.

г) При легировании посредством введения в твердый раствор Na и Te использовали две концентрации для каждого компонента 1.0 и 1.5 ат%. На рис. 1 представлены полученные значения холловской концентрации при 77 К, пунктирной прямой показана зависимость для случая, когда с каждым атомом Na связано появление одной дырки в валентной зоне. Такова максимальная эффективность акцепторного действия элементов I группы в халькогенидах свинца, полученная экспериментально [4]. Объяснение ей дается с учетом отличия валентных состояний атомов Pb и элементов I группы, при этом предполагается, что атомы примеси при наличии такого же количества дополнительно введенных атомов халькогена занимают узлы металлической подрешетки. Атом Na в отличие от атома Pb отдает на связь с теллуrom только один валентный электрон, поэтому

p -состояния атомов Te, формирующие валентную зону, оказываются не полностью заполненными — появляются свободные дырки в количестве 1 дырка/атом Na. В исследуемом твердом растворе, как следует из рис. 1, измеренные значения концентрации дырок при введении 1 и 1.5 ат% Na оказываются в 2 раза выше. Эти значения заметно превосходят плотность дырок, достигнутую за счет введения только сверхстехиометрического Te.

д) Более высоким значениям концентрации дырок в образцах с Na соответствуют меньшие значения электропроводности при низких температурах (см. таблицу, образцы № 10 и 11) и положительные значения термоэдс при всех температурах, причем в образце с большей плотностью дырок значения электропроводности оказываются выше (см. рис. 2 и таблицу). Что касается температурного изменения коэффициента Холла, то оказывается, что восходящие ветви кривых R_T/R_{77} для этих образцов не претерпевают существенных изменений относительно упомянутых выше кривых для $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}(\text{Te})$, т.е. заметного ослабления температурного роста коэффициента Холла и в данных образцах твердого раствора не наблюдается.

е) Теперь мы имеем возможность сопоставить концентрационные данные для термоэдс и электропроводности при двух видах легирования (рис. 5). Видно, что экспериментальные результаты, представленные для низких и комнатной температур, хорошо согласуются друг с другом и в совокупности качественно совпадают с аналогичными данными, полученными ранее для $\text{PbTe}(\text{Na} + \text{Te})$ [2]. Различия — количественные, и главным из них можно считать то, что при одинаковом содержании акцепторной добавки (без разницы, являются ли акцепторами избыточные атомы Te, либо ими служат совместно введенные атомы Na и Te) относительная концентрация дырок $N_{\text{H}}/N_{\text{дор}}$ (где $N_{\text{дор}}$ — концентрация акцепторной добавки, одна и та же для обоих мате-

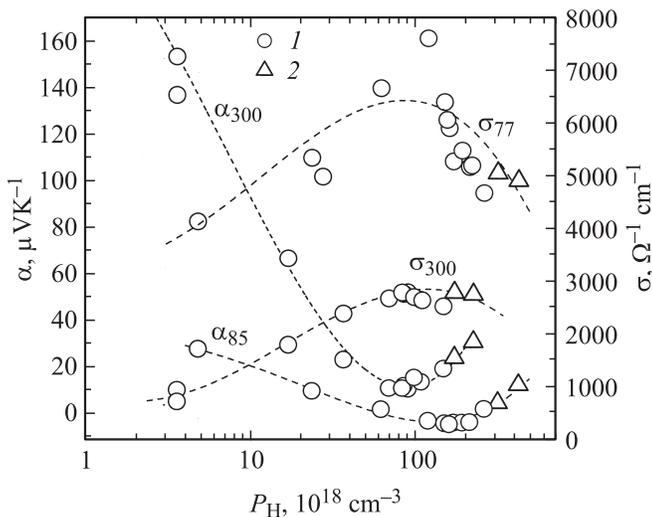


Рис. 5. Значения термоэдс и электропроводности при 77–85 и 300 К в зависимости от концентрации дырок в твердом растворе $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te(Te)$ и $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te(Na + Te)$. 1 — легирование Te, 2 — легирование Na + Te.

риалов) в твердом растворе $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ оказывается в 2 раза выше, чем в $PbTe$.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Теперь постараемся понять, откуда берутся 4 свободные дырки в твердом растворе $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te(Te)$ и какую структуру имеет их энергетический спектр. А после этого обратимся к вопросу — какое дополнительное влияние на спектр оказывают атомы Na. Впервые расчет вакансионных уровней в $PbTe$ был выполнен в [6] методом Костера и Слэтера на базе ППВ-расчета зонной структуры. Для вакансии металла был получен один двукратно-вырожденный уровень в зоне проводимости, отщепленный от валентной s -зоны Pb (рис. 6). В этом случае число состояний в валентной зоне уменьшается на 2, а поскольку удаляемый атом Pb уносит с собой 4 электрона, в валентной зоне появляются 2 дырки. К такому же результату пришли затем авторы [7,8], используя другие методы расчета. В результатах расчета для $SnTe$ принципиальных изменений не было [9]. Однако если предположить, что в $SnTe$ и в твердом растворе с большой компонентой олова отщепленный от s -зоны металла уровень остается в валентной зоне, то число состояний в зоне не изменяется, а число электронов уменьшается на 4 и появляются 4 дырки. Будут ли все образовавшиеся дырки, из расчета 4 дырки/вакансию, свободными или часть их локализуется на вакансиях, зависит от положения химического потенциала относительно полосы вакансионных состояний. Пока уровень Ферми выше этой полосы, свободными оказываются все дырки, а локализованные состояния при

низких температурах заполнены электронами и в обмене носителями с зоной не участвуют. Когда уровень Ферми подходит к примесной полосе, появляется резонансное рассеяние дырок с высокой энергией, что приводит к уменьшению термоэдс с возможной сменой ее знака и понижению электропроводности. Из рис. 2 следует, что такие эффекты в твердом растворе $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te(Te)$ наблюдаются, когда концентрация дырок изменяется в диапазоне значений $(7-16) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, т.е. в области концентраций Te 0.1–0.25 ат%, когда все созданные акцептором дырки свободны, и в соответствии с рис. 1 при легировании выполняется соотношение 1 : 4. Отсутствие в заметной концентрации локализованных носителей заряда подтверждают и холловские кривые $R_T/R_{77}(T)$, не демонстрирующие, как отмечалось выше, ослабления температурного роста эффекта при высоких уровнях легирования. Известно, что если коэффициент заполнения квазилокальных состояний электронами заметно уменьшается, то интенсивность электронных забросов в зону падает и вся ветвь холловской кривой проходит ниже [10]. Таким образом, согласно экспериментальным данным, эффекты резонансного рассеяния появляются при более низких энергиях (уровнях химического потенциала), чем экспериментально фиксируется локализация дырок на вакансионных уровнях.

Теперь рассмотрим, как происходит легирование твердого раствора атомами $(Na + Te)$. При больших добавках $Na + Te$, как в нашем эксперименте, естественно допустить образование связей Na_2Te , тогда акцепторную добавку можно записать как $2(Na + Te) = Na_2Te + Te$, т.е. в виде нейтрального комплекса и вакансии металла, последняя и будет выполнять функцию акцептора, как при легировании одним сверхстехиометрическим теллуром. В таком случае получается, что действие

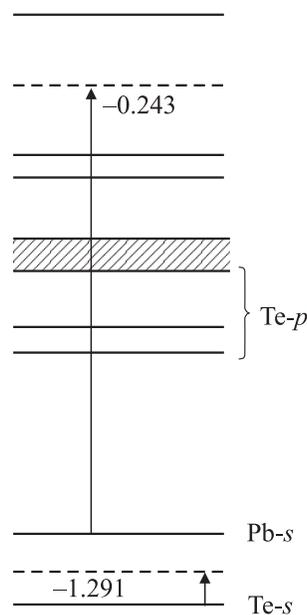


Рис. 6. Локализованные уровни, отщепляемые от валентных зон $PbTe$ вакансиями Pb [6].

двух атомов Na равноценно действию одной вакансии металла, а поскольку в твердом растворе последняя создает 4 дырки, то, следовательно, каждый атом Na действует образованию двух носителей заряда. Это подтверждает и эксперимент. В образце с 1 ат% (Na + Te) концентрация электрически активных вакансий металла составляет не более 0.5 ат%, расчетная концентрация дырок $N_H = 4 \cdot 7.5 \cdot 10^{19} = 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а во втором образце соответственно 0.75 ат% и $N_H = 4.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; в обоих случаях можно говорить о совпадении расчета и эксперимента (см. таблицу). Второе заключение, которое вытекает из полученных данных, состоит в том, что дополнительное введение примеси Na увеличивает растворимость Te.

Значительное повышение концентрации в образцах $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}(\text{Na} + \text{Te})$ привело к увеличению интенсивности резонансного рассеяния; в примесные состояния рассеиваются дырки с более широким спектром энергий: вырастает коэффициент термоэдс и сильнее снижается электропроводность при низких температурах. Однако принимая во внимание, что соотношение 1 : 4 для электрически активного легирования по-прежнему выполняется, а уменьшение наклона и понижение максимума на кривой $R_T/R_{T7}(T)$, связанные с переходом дырок из зонных состояний на уровни, на начальной стадии удается зафиксировать только для образца с 1.5 ат% (Na + Te) (см. вставку на рис. 4), можно сделать вывод, что взаимодействие зонных состояний с примесными во всех исследованных образцах происходит в области энергий с низкой плотностью локальных состояний. В таком случае естественно полагать, что полоса заполненных электронами вакансионных состояний широкая, имеет протяженный „хвост плотности состояний“, ее центр с увеличением акцепторной добавки смещается в глубь валентной зоны, при этом соответственно возрастает полное число состояний в полосе — формируется примесная зона. Такая форма вакансионной полосы может быть следствием низкой концентрации вакансий и потому их слабого взаимодействия, не создающего необходимых условий для локализации носителей тока при низких температурах.

Остается вопрос о причине, вызывающей появление нисходящей ветви в холловских кривых в образцах с высокой концентрацией дырок, когда падение коэффициента Холла с ростом T не связано с началом собственной проводимости, что подтверждают температурные зависимости коэффициентов термоэдс и теплопроводности. Если полагать, что никаких не занятых электронами уровней вблизи вершины валентной зоны либо в запрещенном зазоре нет и они не образуются при повышении температуры за счет структурных изменений в решетке, тогда можно предположить, что падение коэффициента Холла связано с проводимостью по примесной зоне. При повышенных температурах все носители заряда становятся подвижными, поэтому эффективная концентрация снова возрастает.

Теперь переходим к последнему вопросу — о влиянии атомов Na на энергетический спектр. Начнем с более простого случая — с $\text{PbTe}(\text{Na} + \text{Te})$, обсуждать свойства которого в рамках модели резонансных состояний мы начали в [2], а сейчас, используя полученные результаты для $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$, можем внести коррективы в механизм образования локальных уровней. В PbTe , как уже сообщалось выше, уровень вакансии Pb отщепляется в зону проводимости и в валентной зоне появляются 2 дырки. При введении Na и Te в низкой концентрации вероятной представляется ситуация, когда атомы последнего занимают узлы в металлоидной подрешетке, образуя металлические вакансии, а маленькие атомы Na находятся в междоузлиях, и каждый отдает в валентную зону свой единственный электрон. Таким образом, концентрация дырок понижается вдвое, при этом в спектре значительно выше химического потенциала появляется свободный локальный уровень, сформированный s -состояниями примеси. При низких температурах влияние его на транспортные эффекты не наблюдается. По мере роста акцепторной добавки появляется и возрастает взаимодействие атомов Na с образованием нейтральных комплексов Na_2Te . Легко допустить, что атом Te в комплексе выходит из узла решетки в нецентральное положение и образуется уровень с двумя локализованными электронами, лежащий заметно ниже вершины валентной зоны. Обмен носителями с зоной, начинающийся с некоторой концентрации дырок, является причиной появления особенностей в транспортных свойствах, не укладывающихся в рамки только зонного спектра [2]. Поскольку нестандартное поведение кинетических эффектов в $\text{PbTe}(\text{Na} + \text{Te})$ наблюдается в широком диапазоне концентраций дырок [2], можно говорить о широкой области энергий, в которой присутствует дополнительная плотность состояний, связанных с дефектами. Пиннинг уровня Ферми в p - PbTe не наблюдается, с ростом концентрации Na + Te плотность свободных дырок лишь отклоняется от расчетной прямой 1 : 1, причем отклоняется тем сильнее, чем больше акцепторная добавка [2]. Это означает, что дополнительные порции легирующей добавки приводят к повышению концентрации дырок как в валентной, так и примесной зоне. Чем больше акцепторная добавка, тем выше относительная доля дырок на дефектах. По этой причине при сильном легировании наклон кривой $R_T/R_{T7}(T)$ в PbTe с ростом концентрации уменьшается, максимум R_T/R_{T7} понижается [5]. Ситуация, когда почти вся дополнительная порция акцептора при его высокой начальной концентрации создает носители лишь в примесной зоне, реализуется в PbTe лишь при введении в малых концентрациях примеси олова [11]. При максимальном уровне легирования этих материалов рост коэффициента Холла с температурой почти прекращается, что свидетельствует о приближении коэффициента заполнения примесных состояний к значению, близкому к 1/2. Поясним это далее.

Можно представить в качестве одного из вариантов, в результате каких структурных изменений происходит локализация дырок в $PbTe$ с Na и как при этом меняется число примесных состояний и степень их заполнения носителями заряда. В $PbTe$ с большим содержанием $Na + Te$, как уже отмечалось выше, существуют примесные дефекты типа Na_2Te , образующие полосу заполненных электронами состояний, 2 состояния на дефект, и вакансии металла как акцепторы; для определения концентрации дырок по-прежнему можно использовать соотношение 1 дырка/атом Na . Когда примесных дефектов и вакансий металла становится много, их взаимодействие, поначалу состоящее из единичных актов, становится более масштабным, и это находит отражение в видимом изменении свойств материала. Вместо двух указанных дефектов (нейтральный комплекс и вакансия) образуется один более сложный: два атома Te смещаются из узлов в эквивалентные по отношению к 2 атомам Na позиции, 2 электрона теперь уже принадлежат обоим атомам Te , и спектр такого образования будет содержать 4 наполовину заполненных состояния. Таким образом, дополнительное введение двух атомов Na с двумя атомами Te может приводить к образованию более сложного дефекта типа Na_2Te_2 , при этом свободных дырок не появляется, а в примесной зоне полное число состояний возрастает на 4, два из них занимают дырки. Таким образом, в примесной зоне дырок всегда меньше, чем электронов, т. е. коэффициент заполнения примесных состояний для дырок всегда меньше $1/2$. По этой причине в материалах на основе $PbTe$ никогда не наблюдается падения коэффициента Холла с температурой в области низких температур.

Спектр дополнительных состояний в твердом растворе $PbSnTe(Na + Te)$ может оказаться более сложным, поскольку уже при слабом легировании существует уровень металлической вакансии, с которым связано появление 4 свободных дырок. Вопрос в том, как будут вести себя атомы Na в зависимости от их концентрации: будут ли они сначала, как в $PbTe$, отдавать свой валентный электрон в валентную зону, частично компенсируя высокую электрическую активность вакансии, либо при наличии большого количества атомов олова образование нейтральных комплексов будет единственной возможностью для вхождения атомов Na в решетку. В данной работе мы имели дело только с сильно легированными образцами твердого раствора, в которых роль акцептора играла вакансия металла, а функция примесных атомов сводилась к ограничению ее концентрации посредством образования связей Na_2Te . В настоящее время продолжают исследования свойств данного твердого раствора, в котором содержание примеси Na варьируется в широком диапазоне значений.

4. Заключение

В широких концентрационном и температурном диапазонах проведены исследования кинетических явлений

в твердом растворе $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ при двух видах акцепторного легирования: сверхстехиометрическим теллуром и совокупностью равных количеств атомов Na и Te . Обнаружено, что в твердом растворе вакансии металла создает 4, а пара атомов $Na + Te$ 2 дырки в валентной зоне в отличие от $PbTe$, где, как известно, число носителей в обоих случаях в 2 раза меньше. Результат находит естественное объяснение, если акцепторное действие в обоих вариантах легирования связывать с вакансией металла и полагать, что в ее энергетическом спектре, рассчитанном теоретически, за счет присутствия в значительной концентрации олова уровень, отщепленный от s -зоны металла, оказывается не в зоне проводимости, как показывает расчет, а в валентной зоне материала. Именно с наличием этих уровней, при большой плотности вакансий, образующих примесную зону, связаны и другие особенности свойств, установленные в данной работе.

В $PbTe(Na + Te)$, температурное и концентрационное поведение кинетических свойств которого качественно подобно обнаруженному для рассматриваемого твердого раствора, резонансные уровни образуются более сложным путем, но тоже с участием атомов теллура со свободными валентными связями.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что сложный характер энергетического спектра дырок в материалах $A^{IV}B^{VI}$ связан не с существованием дополнительного экстремума с тяжелой эффективной массой носителей тока, а с образованием примесной зоны в результате сильного легирования с участием сверхстехиометрических атомов халькогена.

Список литературы

- [1] Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич. ФТП, **34**, 935 (2000).
- [2] Л.В. Прокофьева, Д.А. Пшеная-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП, **43**, 1195 (2009).
- [3] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца* $PbTe$, $PbSe$, PbS (М., Наука, 1968) [Пер. на англ.: Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov. *Semiconducting Lead Chalcogenides* (N.Y.-London, Plenum Press, 1970)].
- [4] Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич. ФТП, **31**, 528 (1997).
- [5] И.А. Черник, В.И. Кайданов, М.Н. Виноградова, Н.В. Коломоец. ФТП, **2**, 773 (1968).
- [6] N.J. Parada, G.W. Pratt. *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 180 (1969).
- [7] L.A. Hemstreet. *Phys. Rev. B*, **11**, 2260; *Phys. Rev. B*, **12**, 1212 (1975).
- [8] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. ЖЭТФ, **88**, 280 (1985).
- [9] G.W. Pratt. *J. Nonmetals*, **1**, 103 (1973).
- [10] Ю.А. Дегтярев, П.П. Константинов, Х.Р. Майлина, Л.В. Прокофьева. ФТП, **23**, 1576 (1989).
- [11] Г.Т. Алексеева, Б.Г. Земсков, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, К.Т. Уразбаева. ФТП, **26**, 358 (1992).

Редактор Л.В. Беляков

Doping of $A^{IV}B^{VI}$ semiconductors and energy spectrum of holes taking into account resonance states

L.V. Prokofieva, Yu.I. Ravich, D.A. Pshenay-Severin, P.P. Konstantinov, A.A. Shabaldin*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences
194021 St. Petersburg, Russia

* St. Petersburg State Polytechnical University
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The transport phenomena in $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ solid solution were investigated in the wide range of concentrations and temperatures. The samples were doped with two types of acceptor impurities: with overstoichiometric tellurium and with equal parts of Na and Te atoms. In the latter case the concentration of dopants were 1.0 and 1.5 at.% for each component. The hole concentrations obtained in this case were markedly higher than the maximum values in $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te(Te)$ sample. Both type of acceptor impurities produced the hole concentration that was twice as high as in $PbTe$ at the same doping level. The interpretation of the concentration and temperature dependencies of Hall coefficient, thermopower and electrical conductivity was performed based on a model that took into account one valence band and wide band of resonant levels. The mechanism of resonant levels formation in $PbTe$ and $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ was discussed.