

ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ СОСТОЯНИЙ, СВЯЗАННЫХ С ВАКАНСИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ В ХАЛЬКОГЕННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ РЬТЕ

И.А. Черник, А.В. Березин, С.Н. Лыков,
Е.П. Сабо¹⁾, Ю.Д. Титаренко¹⁾

Методом низкотемпературной калориметрической спектроскопии в поликристаллических образцах n -РЬТЕ с небольшим ($\sim 0,1$ ат. %) избытком свинца обнаружена δ -образная особенность в плотности состояний зоны проводимости, интерпретированная как узкая ($\sim 0,01$ эВ) полоса резонансных состояний, связанных с вакансионными дефектами в анионной подрешетке исследованных образцов.

1. С целью детального изучения хода плотности состояний в зоне проводимости РЬТЕ было предпринято тщательное низкотемпературное калориметрическое исследование серии образцов n -РЬТЕ в диапазоне концентраций электронов $n = 2 \cdot 10^{17} \div 1,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Образцы имели поликристаллическую структуру и были приготовлены металлокерамическим способом. В качестве легирующей примеси, вариация содержания которой обеспечивала изменение концентрации электронов (уровня Ферми ϵ_F), использован иод. Номинальный состав подавляющей части исследованных образцов соответствовал формуле $\text{Pb}_{1,002}\text{Te}_{1-x}^J$.

2. Анализ результатов калориметрических измерений, выполненных в интервале $1 - 20$ К с относительной погрешностью $1 - 2\%$ при $T < 4$ К и с возможным увеличением погрешности в $3 - 5$ раз к 20 К, показал, что для всех исследованных образцов при всех изученных температурах основную часть экспериментально измеряемой теплоемкости C составляет решеточная компонента C_r , которая при $T > 5 - 7$ К практически совпадает с данными для нелегированного РЬТЕ, опубликованными в¹⁾. В области низких температур ($1 - 2$ К) отмечено прогрессивно увеличивающееся с ростом концентрации иода N_J уменьшение C_r , достигающее $7 - 10\%$ в образцах с максимальными N_J по сравнению с нелегированным РЬТЕ.

3. Оригинальные и нетривиальные результаты получены из экспериментальных зависимостей $C(T)$ после выделения из них линейно зависящего от температуры члена $C_n = \gamma T$ (электронная теплоемкость)²⁾. Как известно, для статистически вырожденной электронной системы с квазинепрерывным (по сравнению с $k_0 T$ эксперимента) энергетическим спектром коэффициент γ с точностью до практически постоянного множителя совпадает с плотностью электронных состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$.

Полученные из эксперимента данные в отношении зависимости $\gamma(n)$ приведены на рис. 1. Гладкую, монотонно растущую по мере увеличения n часть зависимости на рисунке естественно связать с плотностью зонных (распространяющихся) состояний, образующих c -зону в РЬТЕ. Сопоставление этой гладкой калориметрической кривой $\gamma(n)$ с пунктирной линией (см. примечание к рисунку) подтверждает данные многих исследователей³⁾ о сильной непараболичности основных зонных экстремумов в РЬТЕ.

4. Однако наиболее примечательной особенностью данных рис. 1 является, конечно, резкая аномалия в $\gamma(n)$ вблизи $n = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в виде δ -образного всплеска плотности состояний, достигающего в максимуме значений $g(\epsilon_F)$, свойственных образцам с предельно достигнутыми для n -РЬТЕ (J) электронными концентрациями.

¹⁾ Сухумский физико-технический институт

²⁾ Для образцов с максимальными γ соотношение C_n/C_r составляло $0,25 - 0,3$ при $T = 1$ К.

Сравнительная узость наблюдаемой особенности в $\gamma(n)$, составляющая при пересчете на энергетическую шкалу 30 – 40 мэВ, указывает на то, что ее следует отождествить с неким резонансным уровнем (полосой), генетически связанными с какими-то дефектами в решетке исследованных образцов.

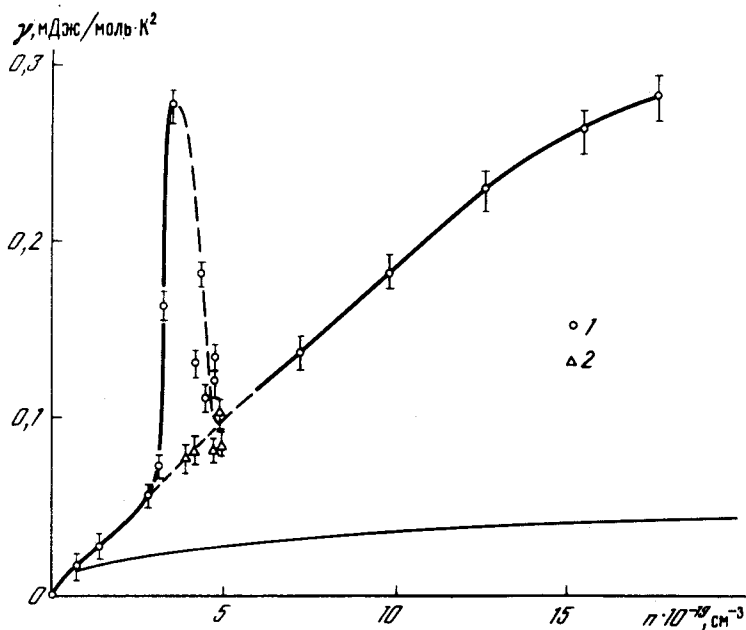


Рис. 1. Коэффициент электронной теплоемкости исследованных образцов n -PbTe (J) в функции от холловской (300 К) концентрации электронов (1 – образцы, отожженные при $600^\circ C$, 2 – составы, отжигавшиеся при $350^\circ C$).

Примечание: пунктирная кривая представляет расчетную зависимость $\gamma(n)$ для зоны с квадратичным законом дисперсии $\epsilon(k)$ при эффективной массе плотности состояний $m_d^* = 0,12 m_0$.

Очевидно, что характер зависимостей $\gamma(n)$ и $n(N_j)$ исключает возможность связать наблюдаемый резонансный уровень с легирующей примесью иода (см., например, ⁴).

В то же время, наличие в составе образцов избыточного свинца, традиционно вводимого при металлокерамической технологии приготовления n -PbTe для улучшения его электрофизических характеристик, и двусторонний характер возможных отклонений соединения PbTe от точного стехиометрического состава ³ позволяют полагать, что наблюдаемый на рис. 1 резонансный уровень связан с вакансионными дефектами в анионной подрешетке исследованных образцов.

5. Последнее заключение в сочетании с данными рис. 1 можно рассматривать как первое прямое экспериментальное подтверждение результатов известных теоретических расчетов ⁵ и, позднее, ⁶, согласно которым вакансии в халькогенной подрешетке соединений A_4B_6 приводят к возникновению на фоне энергетического спектра зоны проводимости трех резонансных уровней на каждую вакансию.

Учитывая это обстоятельство и перестроив зависимость $\gamma(n)$ в кривую $g(\epsilon_F)$, нетрудно проинтегрировать δ -выступ над монотонной (зонной) частью зависимости $g(\epsilon_F)$, в результате чего для концентрации анионных вакансий в наших образцах получаем оценку $N_{V(Te)} \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Полученный результат представляется вполне разумной величиной для обогащенных свинцом металлокерамических образцов и удовлетворительно согласуется с имеющимися данными о предельной растворимости свинца в PbTe ³.

Оценка энергетического положения резонансного Те-вакансионного уровня над краем зоны проводимости на основании данных о зависимости $\epsilon_F(n)$ для PbTe при $T = 77 \text{ K}$ ³ приводит к величине $E_{V(\text{Te})} = 165 \pm 15 \text{ мэВ}$ ³).

6. Демонстрируемая экспериментальными точками на рис. 1 известная неоднозначность экспериментальных результатов в области резонансного пика является, на наш взгляд, вполне естественной и может быть объяснена рядом причин, действующих, по-видимому, в совокупности: а) немонотонностью изменения коэффициента Холла, на основе которого определялись значения n , при прохождении ϵ_F через область резонансного пика подобно зафиксированной для аналогичной физической ситуации в PbTe(Tl)⁷; б) проявлением тонкой структуры в резонансной части интегральной $g(\epsilon_F)$, измеряемой в эксперименте; в) отсутствием, в принципе, в исследованных образцах жесткой связи между n и $N_{V(\text{Te})}$, определяющей, очевидно, величину резонансной добавки к зонной $g(\epsilon_F)$.

Последнее обстоятельство дает хорошую возможность для проверки сделанного выше заключения о природе наблюдаемого резонансного уровня. В самом деле, согласно данным относительно $T-x$ -фазовой диаграммы PbTe³ растворимость в нем как Pb так и Te резко снижается при понижении температуры. Поэтому можно ожидать, что образцы, подвергнутые сравнительно низкотемпературному отжигу ($T = 300 \div 400^\circ \text{C}$), несмотря на наличие в их номинальном составе избыточного свинца, практически не должны обнаруживать признаков резонансного роста γ , что и подтверждается экспериментом (см. рис. 1).

Таким образом, возможность наблюдения пика резонансных состояний в образцах n -PbTe определяется не только их составом, но и термической предисторией.

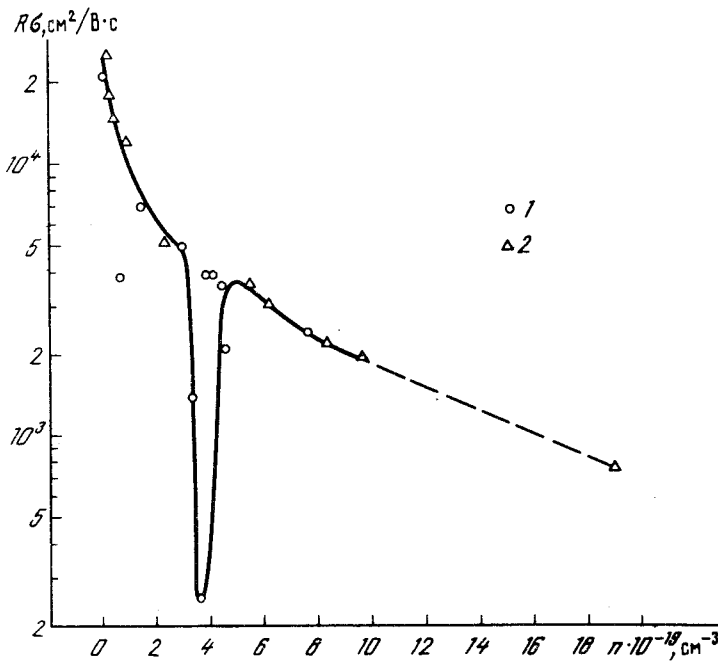


Рис. 2. Холловская подвижность электронов в n -PbTe (J) при 77 K (1 – образцы, исследованные в настоящей работе, 2 – дополнительные данные, привлеченные из²)

3) Данная оценка, по-видимому, должна подвергнуться некоторой коррекции в сторону увеличения $E_{V(\text{Te})}$ ввиду различия температур наших калориметрических данных (1 – 2 K) и заимствованной из³ зависимости $\epsilon_F(n)$, реально полученной для $T \approx 80 - 90 \text{ K}$.

7. В заключение остановимся на некоторых результатах измерений электрофизических свойств исследованных образцов, независимым образом подтверждающих реальность существования отмеченного выше резонансного уровня и дающих важную дополнительную информацию о его свойствах.

На рис. 2 представлены данные о холловской подвижности исследованных образцов при $T = 77$ К, дополненные ранее опубликованными результатами одного из авторов для монокристаллических образцов n -PbTe.

Как видно из рис. 2, исследованные в настоящей работе образцы хорошо укладываются на типичную для n -PbTe кривую холловской подвижности ³ за исключением тех образцов, которые образуют резонансный всплеск плотности состояний на рис. 1. Для этих образцов характерны существенно более низкие значения $R\sigma$, что с очевидностью свидетельствует об интенсивном резонансном рассеянии электронов в области $\epsilon_F \approx E_{V(\text{Te})}$.

Результаты предварительных измерений $R\sigma$ при $T = 4,2$ К также обнаруживают жесткую корреляцию между резонансным всплеском γ и провалом (более чем на порядок) в величине $R\sigma$.

Наличие в исследованных образцах интенсивного резонансного рассеяния электронов позволяет заключить, что: 1) свойства Te-вакансионных резонансных уровней с точки зрения их взаимодействия с фоновыми зонными состояниями существенно отличаются от свойств резонансных состояний, образуемых в PbTe индием ⁴ и, по-видимому, подобны свойствам резонансных уровней галлия ^{4, 7}; 2) наблюдаемое на эксперименте уширение Te-вакансионного уровня до нескольких десятков мэВ определяется, главным образом, причинами квантовомеханической нестационарности.

Очевидное подобие свойств n -Pb_{1+y}Te_{1-x}J_x и p -PbTe(Tl) (p -Pb_{1-x-y}Tl_xNa_yTe)

позволяет ожидать от первого способности к резонансной дефектной сверхпроводимости.

Это явление (новый тип сверхпроводников) было обнаружено сравнительно недавно ^{7, 8}

и состоит в возможности приносить в исходно несверхпроводящие материалы (в частности, полупроводниковые) способность к образованию сверхпроводящего состояния путем введения в них соответствующих дефектов, образующих резонансные состояния, подобные по свойствам резонансным уровням галлия в PbTe, и оптимального легирования, обеспечивающего размещение ϵ_F в области пика резонансных состояний.

Хотя приведенные в настоящем сообщении данные не обнаруживают признаков сверхпроводимости исследованных образцов, включая наиболее перспективный состав с $\epsilon_F \approx E_{V(\text{Te})}$, тем не менее, не исключают возможности сверхпроводящего перехода с $T_c < 1$ К, что, к сожалению, находится за пределами нынешних технических возможностей авторов.

Литература

1. Bevolo A.J., Shanks H.R., Eckels D.E. Phys. Rev. B, 1976, 13, 3523.
2. Жигинская М.К., Кайданов В.И., Черник И.А. ФТТ, 1966, 8, 295.
3. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968.
4. Кайданов В.И., Равич Ю.И. УФН, 1985, 145, 51.
5. Farada N.J., Pratt G.W. Phys. Rev. Lett., 1969, 22, 180.
6. Волков Б.А., Панкратов О.А. ЖЭТФ, 1985, 88, 280.
7. Черник И.А., Лыков С.Н., Гречко Н.И. ФТТ, 1982, 24, 2931.
8. Черник И.А., Лыков С.Н. Тезисы докладов совещания по физике узкозонных полупроводников, 1985, ФИАН, Москва, 38.

Поступила в редакцию

25 августа 1988 г.

После переработки

13 октября 1988 г.