

УДК 621.315.592

РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ТИПА А^{IV}В^{VI}

Обзор

Кайданов В. И., Немов С. А., Равич Ю. И.

Рассматриваются экспериментальные данные о резонансном рассеянии электронов и дырок на примесных атомах таллия, индия и других элементов, а также на собственных дефектах в полупроводниковых соединениях типа А^{IV}В^{VI}. Изложению результатов исследований резонансного рассеяния предшествует краткое описание имеющейся в настоящее время информации о резонансных состояниях в рассматриваемых полупроводниках. Обсуждается влияние резонансного рассеяния на подвижность, термоэдс, эффект Нернста—Эттинггеса. Отмечена корреляция между проявлением резонансного рассеяния в кинетических явлениях и проводимостью в легированных полупроводниках типа А^{IV}В^{VI}. Описаны результаты расчетов, показывающие возможность использования резонансного рассеяния для повышения термоэлектрической эффективности полупроводников.

Введение. Хотя теория уже давно предсказывала существование примесных электронных состояний на фоне зонного континуума, их экспериментальное обнаружение и изучение в различных полупроводниковых материалах — результат исследований, выполненных главным образом в последние два десятилетия.

Примесные состояния, вырожденные по энергии с зонным континуумом, не могут быть стационарными. Конечная вероятность туннельных переходов электрона между примесным атомом и матрицей приводит к гибридизации — образованию электронных состояний, волновые функции которых являются суперпозицией блоховских и локализованных волновых функций. При сильной гибридизации должна происходить существенная перестройка спектра вблизи энергии примесного уровня ϵ_i . При относительно слабой гибридизации можно отдельно рассматривать блоховские и локализованные состояния и взаимные переходы между ними, происходящие без изменения энергии с точностью до квантовомеханической неопределенности $\gamma = \hbar/\tau_z$, где τ_z — время жизни электрона в примесном состоянии по отношению к переходу в зону.

Обмен электронами между зонными и примесными состояниями приводит к рассеянию импульса носителей тока с энергиями, близкими к ϵ_i — резонансному рассеянию. Последнее может приводить к снижению подвижности, особенно сильному, когда уровень Ферми находится в пределах пика плотности состояний, создаваемого примесными центрами, а температурное размытие уровня Ферми не выходит за пределы этого пика. Резонансное рассеяние характеризуется резкой и немонотонной зависимостью времени релаксации от энергии носителей. Поэтому оно оказывает заметное влияние и на другие кинетические коэффициенты, в первую очередь на те, величина или даже знак которых существенно зависит от производной времени релаксации по энергии, например: термоэдс (коэффициент Зеебека), терромагнитные коэффициенты, холл-фактор, число Лоренца.

Таким образом, резонансное рассеяние является типичным проявлением квазилокальных, или резонансных состояний, наряду с пинниングом уровня Ферми, характерными особенностями спектров оптического поглощения, вольт-

амперных характеристик (ВАХ) туннельных структур и т. п. Изучение этого эффекта путем комплексного исследования транспортных явлений — один из методов выявления квазилокальных состояний и определения их характеристик.

С другой стороны, влияние резонансного рассеяния на транспортные свойства может послужить основой новых методов управления свойствами материалов. В частности, специфическая немонотонная энергетическая зависимость времени релаксации может быть в принципе использована, например, для создания полупроводниковых приборов с отрицательным дифференциальным сопротивлением или для повышения термоэлектрической добротности.

Существование квазилокальных примесных состояний с большей или меньшей степенью достоверности доказано, и резонансное рассеяние обсуждалось для некоторых полупроводников групп $A^{III}B^V$ [1], $A^{II}B^VI$ [2] и др. Однако для полупроводников типа $A^{IV}B^VI$ получено наибольшее количество надежной, детальной и разнообразной информации о квазилокальных состояниях и резонансном рассеянии. Именно поэтому вопрос о резонансном рассеянии рассматривается в настоящем обзоре применительно к этой группе соединений.

Сведения об известных в настоящее время квазилокальных состояниях в $A^{IV}B^VI$, обусловленных гетеро- и изовалентными примесями, собственными дефектами, кратко изложены в разделе 1. Наибольшее внимание удалено резонансным состояниям, возникающим при легировании $A^{IV}B^VI$ примесями III группы: индием и таллием.

В следующих двух параграфах приведены данные о рассеянии на этих наиболее подробно изученных примесях, анализируются те особенности кинетических коэффициентов, которые следует приписать резонансному рассеянию. Краткий обзор работ, посвященных резонансному рассеянию на других примесях, а также собственных дефектах, составляет содержание раздела 4. Наконец, в разделе 5 анализируется влияние резонансного рассеяния на кинетические коэффициенты, определяющие термоэлектрическую добротность, формулируются и обосновываются критерии выбора примеси (значений ϵ_i , Г) и уровня легирования, обеспечивающих максимальное повышение добротности. Насколько нам известно, это пока единственное рассмотренное в литературе направление практического использования резонансного рассеяния.

1. Краткие сведения о резонансных уровнях в полупроводниках типа $A^{IV}B^VI$

В настоящем разделе кратко излагается имеющаяся информация о положении и ширине примесных уровней и других свойствах резонансных состояний, требуемых для понимания экспериментальных данных по резонансному рассеянию носителей, а также об электрофизических, оптических и тепловых явлениях, связанных с существованием примесных состояний в полупроводниках типа $A^{IV}B^VI$ (более подробно эти свойства описаны в обзоре [3]).

Впервые квазилокальные уровни в $A^{IV}B^VI$ были обнаружены Кайдановым и др. [4, 5] при легировании теллурида свинца индием путем изучения зависимостей коэффициента Холла от концентрации индия, температуры и давления, а также от концентрации введенных дополнительно к In обычных донорных и акцепторных примесей (I, Na, избытки Pb, Te). При различных содержаниях индия и дополнительных примесей в PbTe при низких температурах наблюдалась стабилизация (пиннинг) химического потенциала на уровне, соответствующем энергии квазилокальных состояний и находящемся внутри зоны проводимости. Анализ экспериментальных результатов по эффекту Холла дал расстояние квазилокального уровня от dna зоны проводимости $\epsilon_i = 0.07 \pm 0.01$ эВ при $T = 0$ К. С ростом температуры уровень смещается в сторону запрещенной зоны со скоростью $d\epsilon_i/dT = -(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ эВ/К, при всестороннем давлении —

в противоположную сторону ($d\varepsilon_i/dP \approx 5 \cdot 10^{-6}$ эВ/бар). Примесная полоса обладает амфотерными донорно-акцепторными свойствами, причем емкость примесной полосы составляет два электрона на каждый атом In. При отсутствии дополнительного легирования на примесях In находятся электроны в количестве один электрон на атом, если не учитывать слабого донорного действия In (концентрация электронов в зоне проводимости при низких температурах — порядка нескольких единиц на 10^{18} см⁻³ при концентрации примеси индия $\sim 10^{20}$ см⁻³).

Ширина примесной полосы In в PbTe весьма мала, оценка этой величины сверху дает $\Gamma \leqslant 0.005$ эВ. Отсутствие заметного перекрытия волновых функций примесных состояний при содержании In до 2.5 ат% приводит к выводу о локализации состояний в области размером порядка одной-двух элементарных ячеек.

Стабилизация уровня Ферми приводит к высокой пространственной однородности концентрации свободных носителей, что проявляется в насыщении электросопротивления PbTe<In> в классически сильных магнитных полях [5] и в необычной яркости картины осцилляций сопротивления в квантующих магнитных полях [6].

В PbSe уровень In расположен выше, чем в PbTe, $\varepsilon_i \approx 0.3$ эВ [7, 8]; в PbS, если он существует, то находится еще выше [3]. В сплавах PbTe с другими соединениями типа A^{IV}B^{VI} положение уровня существенно зависит от состава твердого раствора. Так, в Pb_{1-x}Sn_xTe с ростом x уровень смещается к краю зоны проводимости. При $x > 0.22$ переходит в запрещенную зону, при $x > 0.29$ входит в валентную зону, становясь при отсутствии дополнительных примесей акцептором, наконец, в SnTe находится в глубине валентной зоны (рис. 1) [3, 9-11]. Подобная же зависимость положения уровня индия от состава наблюдалась и в твердом растворе Pb_{1-x}Ge_xTe [12, 13], причем зависимость $\varepsilon_i(x)$ более сильная, чем в Pb_{1-x}Sn_xTe, и уровень опускается ниже дна зоны проводимости уже при $x \approx 0.1$.

Оптические исследования [14-18] подтвердили, а в ряде случаев существенно дополнили информацию о примесных состояниях In в A^{IV}B^{VI}. В частности, Вейс и др. [16] наблюдали дополнительное оптическое поглощение, имеющее четкую красную границу и обусловленное переходами электронов между зонной проводимостью и примесными уровнями.

Анализ магнитной восприимчивости в SnTe<In> [19] позволил выделить дополнительный парамагнитный вклад примесной полосы In.

Изучая неравновесные процессы в образцах PbTe и Pb_{1-x}Sn_xTe, легированных индием, Акимов, Брандт, Вул и другие исследователи [20, 21] неожиданно обнаружили долговременную релаксацию неравновесной концентрации электронов. При температурах ~ 4 К характерные времена перетекания электронов между примесными и зонными состояниями составляли несколько часов [20-22]. Метастабильным характером примесных состояний индия в PbTe объясняется отсутствие вклада в низкотемпературную теплоемкость, обусловленного переходами электронов между квазилокальными состояниями [23]. По той же причине не наблюдались связанные с пиком плотности состояний In особенности BAX туннельных структур типа МДП, содержащих PbTe<In>, вместо них был обнаружен гистерезис BAX при изменении направления развертки напряжения смещения [23].

В твердых растворах Pb_{1-x}Sn_xTe<In> явления, связанные с долговременной релаксацией, ярко проявляются при $x \leqslant 0.4$, постепенно затухают при увеличении x и полностью исчезают при $x \geqslant 0.6$, в частности в SnTe [19].

Причиной долговременной релаксации является локальная деформация системы решетка+примесный центр с образованием автолокализационного барьера при изменении зарядового состояния примесного центра [24-26]. Долговременной релаксации может также способствовать отрицательная корреля-

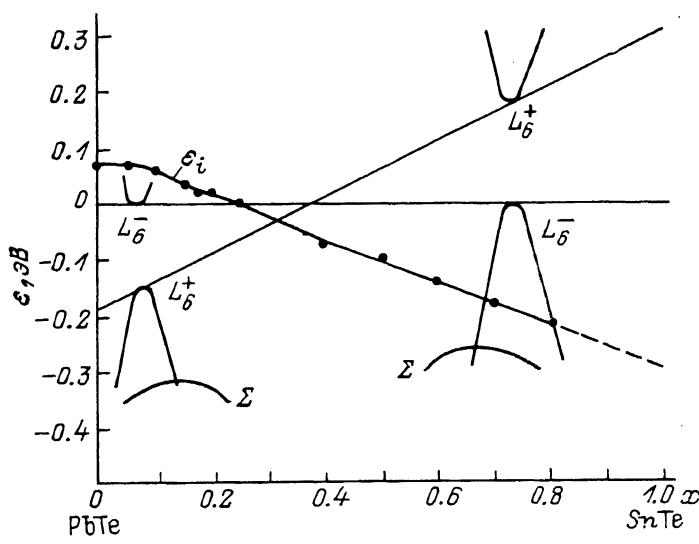


Рис. 1. Зависимость положения примесного уровня In от состава твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [8].

ционная энергия U двух электронов на примесном центре, которая может привести к тому, что энергетически выгодно заполнение примесных центров парами электронов, и релаксация осуществляется парными переходами. Предположение, что при легировании теллурида свинца индием образуются отрицательные U -центры, было впервые сделано Мойжесом и др. [27-29]. Экспериментальными доказательствами двухэлектронной природы уровней индия в PbTe и твердых растворах на его основе является отсутствие парамагнитных эффектов [27, 30-32], а также результаты анализа ВАХ тунNELьных структур МДП [23]. В частности, тунNELьная спектроскопия метастабильных квазикогерентных состояний индия в PbTe привела к выводу, что энергия, приходящаяся на один электрон, при парном заполнении центра на 0.035 эВ ниже, чем при одноэлектронном [23]. Отрицательная эффективная энергия взаимодействия электронов на центре обусловлена понижающим полную энергию увеличением локальной деформации решетки при парном заполнении центра.

Как упомянуто выше, при переходе от $PbTe\langle In \rangle$ к $SnTe\langle In \rangle$ исчезает долговременная релаксация, появляются парамагнитные эффекты. Отметим еще одно явление, резко отличающее второе соединение от первого: в $SnTe\langle In \rangle$ наблюдается сверхпроводимость с критической температурой около 4 К [33].

Свойства другого элемента III группы, таллия, во многом аналогичны свойствам индия, но имеется и ряд качественных различий при легировании $A^{IV}B^{VI}$ этими двумя примесями. В отличие от донорной примеси индия таллий в халькогенидах свинца является акцептором. Произведенные Немовым и др. [34-41] исследования электрофизических свойств халькогенидов свинца и их твердых растворов, легированных таллием, привели к выводу о существовании резонансных уровней таллия в валентной зоне, стабилизирующих химический потенциал дырок. Обнаруженные уровни исследовались также оптическим методом [34, 35, 38], методами низкотемпературной калориметрической спектроскопии [23], тунNELьной спектроскопии [42], путем изучения магнитной восприимчивости [43]. В частности, в отличие от легированных индием халькогенидов свинца при легировании таллием не обнаружено долговременной релаксации, наблюдались низкотемпературная примесная теплоемкость [23] и особенности тунNELьной ВАХ [42], соответствующие ярко выраженному пику плот-

ности состояний вблизи резонансного уровня. Парамагнитный вклад электронов на примесях в магнитную восприимчивость свидетельствует о том, что примесные состояния Tl в PbTe имеют одноэлектронный характер [43].

Упомянутые выше эксперименты дали следующие значения для энергетического расстояния уровня Tl от потолка валентной зоны: 0.22 эВ в PbTe [41, 42] при температурах, близких к 0 К, 0.26 эВ в PbSe [34] и 0.15 эВ в PbS [37] при 77 К. Примесная полоса Tl в халькогенидах свинца в отличие от создаваемой индием является относительно широкой. Хотя полученные различными методами величины уширения уровня заметно различаются, порядок ширины примесной полосы Tl (0.01 эВ в PbSe и PbS, несколько сотых эВ в PbTe) значительно больше, чем In в халькогенидах свинца.

Одним из самых интересных результатов, полученных при исследовании примесей III группы в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$, является открытие Черником и Лыковым [44, 45] в PbTe<Tl> объемной сверхпроводимости с необычно высокой для полупроводников критической температурой до 1.4 (до 2.2 К при дополнительном легировании натрием [46, 47]). Существенно, что сверхпроводимость наблюдается только в том случае, когда уровень Ферми входит внутрь примесной полосы Tl [46].

Интересно сравнить свойства PbTe<Tl> со свойствами SnTe<In>, где резонансный уровень, как указано выше, также находится в глубине валентной зоны. В обоих материалах в отличие от PbTe<In> примесная полоса имеет заметную ширину, обнаружена сверхпроводимость, имеется парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость, не наблюдается долговременной релаксации концентрации электронов. Наконец, как свидетельствуют приводимые в следующих разделах экспериментальные данные, в этих материалах при температурах вплоть до самых низких ярко проявляется резонансное рассеяние носителей, которое является основной темой нашего обзора, в то время как в PbTe<In> резонансного рассеяния при $T < 20$ К не обнаружено.

Примесные квазилокальные состояния наблюдались при легировании $A^{IV}B^{VI}$ другими, кроме In и Tl, элементами III группы: Ga и Al, а также Cd, Ti, Cr, Mn [3]. Изоэлектронные примеси замещения Sn и Ge в халькогенидах Pb, как показано Прокофьевой и др. [48, 49], также образуют в валентной зоне квазилокальные состояния, которые обнаруживаются по компенсирующему донорному действию этих примесей. Мессбауэровская спектроскопия зарядовых состояний Sn показала, что примесные состояния Sn являются двухэлектронными [49].

Значительное число теоретических [50–53] и экспериментальных [54–69] исследований было посвящено изучению квазилокальных состояний, связанных с вакансиями в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$. Совокупность этих исследований свидетельствует о том, что вакансии халькогенов в $A^{IV}B^{VI}$ создают вблизи запрещенной зоны систему уровней, часть которых попадает внутрь зоны проводимости и валентной зоны. Вместе с тем полученные в различных работах параметры вакационных квазилокальных уровней существенно различаются между собой. Так, создавая значительные концентрации вакансий Te в PbTe путем ионной имплантации, Хейнрих, Пальметшофер и др. [54–57] наблюдали пиннинг химического потенциала электронов, обусловленный резонансными состояниями в зоне проводимости с параметрами, удивительно совпадающими с теми, которые были получены для состояний, образующихся при легировании PbTe индием. В то же время Черник и др. [62], закаливая образцы PbTe, отожженные при относительно высокой температуре (600–700 °C), путем измерения низкотемпературной теплоемкости наблюдали высокий и узкий пик плотности состояний при холловской концентрации электронов $\approx 3.6 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Эта концентрация соответствует энергии Ферми $\mu \approx 0.16$ эВ. При этой энергии авторами [62] обнаружено также резонансное рассеяние электронов. Подтверждение этих результатов другими методами означало бы, что квазилокальные

уровни, создаваемые вакансиями Te в зоне проводимости PbTe, по своим свойствам ближе к уровням In в валентной зоне SnTe и Tl в валентной зоне PbTe, чем In в PbTe.

2. Резонансное рассеяние на примесных атомах таллия

Одним из первых полупроводниковых материалов, в которых наблюдалось ярко выраженное резонансное рассеяние, был теллурид свинца, легированный таллием [70]. На рис. 2 представлены полученные в [70] и других работах экспериментальные данные по зависимости холловской подвижности от концентрации дырок в теллуриде свинца, легированном двумя различными примесями — натрием или таллием. Как указано в предыдущем разделе, первая из этих примесей не создает квазилокальных уровней, а вторая вызывает появление полосы примесных резонансных состояний приблизительно в той области энергий, где расположена край зоны тяжелых дырок (около 0.2 эВ от потолка валентной зоны при низких температурах). При сопоставлении данных для образцов, легированных таллием, с данными для PbTe_xNa_{1-x} обнаруживается снижение подвижности в PbTe_xTl_{1-x}, которое резко увеличивается при холловской концентрации выше $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, когда уровень Ферми достигает примесной полосы. Снижение подвижности и повышение соответствующего сечения рассеяния дырок оказывается особенно большим при низких температурах: в 8—10 раз при 77 К и в 30—50 раз при 4.2 К (концентрация таллия 1—2 ат%).

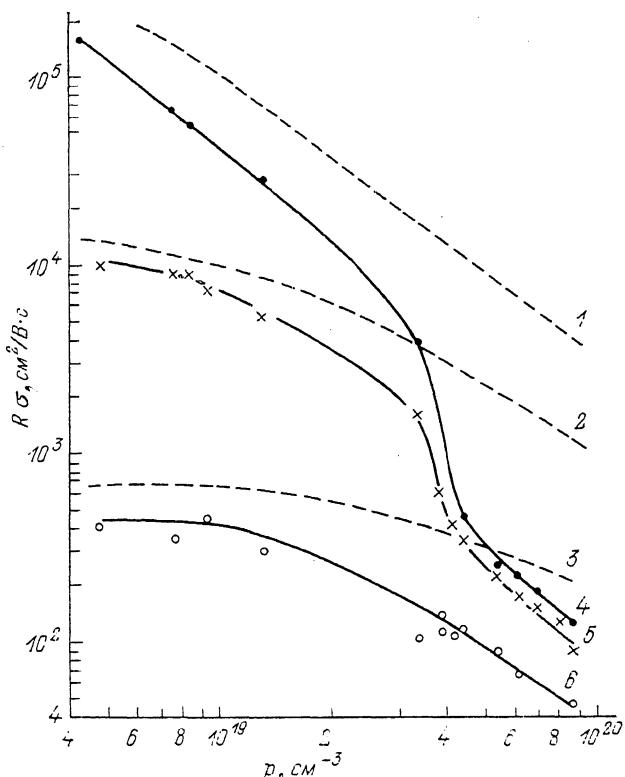


Рис. 2. Зависимость холловской подвижности в PbTe_xTl_{1-x} от концентрации дырок [70]. 1—3 — экспериментальные данные для PbTe_xNa_{1-x}, 4—6 — для PbTe_xTl_{1-x}; T, K: 1, 4 — 4.2, 2, 5 — 77, 3, 6 — 300.

Обнаруженный эффект авторы [70] объяснили резонансным рассеянием на квазикоэнергетических уровнях.

Впоследствии был получен ряд экспериментальных данных, также свидетельствующих о резонанском рассеянии в PbTe<Ti>. Измерение поперечного эффекта Нернста—Эттинггаузена [71], который является бесконтактным эффектом, исключило возможность того, что наблюдаемое снижение подвижности обусловлено влиянием дефектов типа микротрещин: нернштейновская подвижность в PbTe<Ti>, как и холловская, оказалась значительно ниже, чем в PbTe<Na>.

Интенсивность резонанского рассеяния носителей тесно связана с шириной резонансной полосы. Уширение примесных уровней может происходить по различным причинам.

1. Нестационарность примесных уровней, или, другими словами, гибридизация зонных и примесных состояний, в случае, когда уровень находится внутри разрешенной зоны, обуславливает уширение, которое непосредственно связано с резонанским рассеянием.

2. Перекрытие примесных волновых функций приводит к превращению локализованных уровней в примесную зону.

3. Неоднородность образца и взаимодействие неупорядоченно расположенных примесей вызывает разброс примесных уровней.

Анализ снижения подвижности, обусловленного резонанским рассеянием, позволяет выяснить, какой из названных механизмов уширения является основным [72]. Используя формулу Брейта—Вигнера для сечения резонанского σ -рассеяния, можно выразить время релаксации для резонанского рассеяния в виде

$$\tau_p(\epsilon) = \frac{\hbar \rho_0}{\gamma \rho_i(\epsilon)}, \quad (1)$$

где γ — уширение резонанского уровня за счет гибридизации примесных и зонных состояний, ρ_0 — плотность состояний в разрешенной зоне вблизи резонансной полосы, ρ_i — плотность примесных состояний, зависящая от полной ширины полосы Γ , обусловленной всеми механизмами уширения. При колокообразной форме кривой $\rho_i(\epsilon)$ ее можно аппроксимировать формулой

$$\rho_i(\epsilon) = \frac{N_i}{\pi} \frac{\Gamma}{(\epsilon - \epsilon_i)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (2)$$

где N_i — концентрация примеси, создающей полосу, середина которой соответствует энергии ϵ_i .

Если, как следует из описанных выше экспериментов, каждый атом этой примеси (таллия) дает два примесных состояния и может отдавать в кристалле один не участвующий в валентных связях электрон, степень заполнения примесной полосы дырками равна

$$k = \frac{1}{2} + \frac{N_A - N_D - p}{2N_i}, \quad (3)$$

где N_A и N_D — концентрации дополнительных однозарядных акцепторов и доноров, не создающих примесных уровней, p — концентрация дырок в валентной зоне. Из приведенных выше формул было получено [72] следующее выражение для электропроводности сильно вырожденных носителей тока при доминирующей роли резонанского рассеяния:

$$\sigma = \frac{(3\pi^2)^{1/3} e^2 p^{4/3}}{4\pi k N_i} \frac{m_d^*}{m_c^*} \frac{\Gamma}{\gamma} \left\{ 1 + \lg^2 \left[\pi \left(k - \frac{1}{2} \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где m_d^* и m_c^* — эффективные массы плотности состояний и проводимости. При наличии нескольких типов носителей формула (4) дает возможность вы-

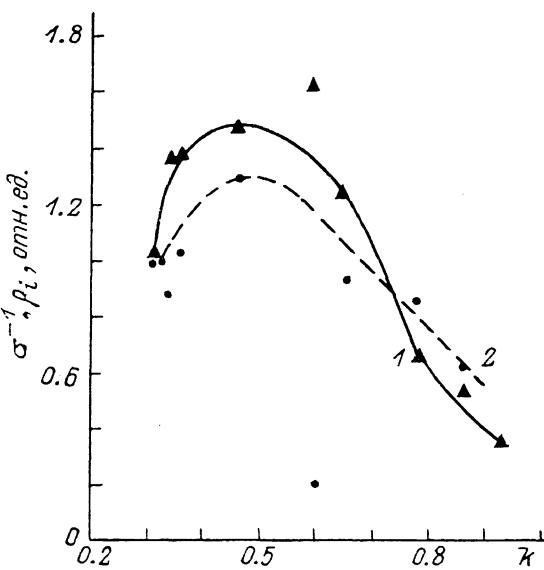


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления σ^{-1} (1) и плотности примесных состояний на уровне Ферми p_i (2) от коэффициента заполнения примесной полосы дырками в $\text{PbTe}\langle\text{Ti, Na}\rangle$ при низких (гелиевых) температурах [73].

числить парциальную электропроводность σ_l , где l — номер зоны, причем этот индекс следует приписать величинам p , m_d^* , m_e^* и γ . Полная величина γ , равная сумме всех γ_l , не должна превышать Γ . В формуле (3) при этом следует использовать полную величину p .

Сравнение экспериментальной величины электропроводности для образца PbTe с 1.5 ат% Ti [70] с расчетной величиной, полученной с учетом двух зон, показало [72], что условие $\gamma \leq \Gamma$ может быть выполнено лишь при отношении подвижностей легких и тяжелых дырок, близком к 1, причем в этом случае $\gamma \approx \Gamma$. Таким образом, оказывается, что при доминирующей роли резонансного рассеяния, во-первых, подвижности легких и тяжелых дырок близки между собой и, во-вторых, гибридизация примесных и зонных состояний является основной причиной уширения примесной полосы в $\text{PbTe}\langle\text{Ti}\rangle$.

Дальнейшая информация о резонанском рассеянии была получена при дополнительном легировании $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle$ акцепторами, не создающими уровней (Na [72, 73] и Li [74, 75]). Добавление Na или Li , не изменяя плотности примесных состояний Ti , увеличивает степень заполнения примесной полосы дырками. При этом уровень Ферми перемещается по примесной полосе, попадая в области с различной плотностью примесных состояний. Соответствующее изменение времени релаксации для резонанского рассеяния на уровне Ферми τ_p (μ) приводит к значительному изменению электропроводности.

Как видно из рис. 3, удельное сопротивление σ^{-1} зависит от коэффициента заполнения k так же, как плотность примесных состояний p_i на уровне Ферми, определенная из данных по сверхпроводимости [46]. Подобная зависимость p_i от количества дополнительной примеси Na в $\text{PbTe}\langle\text{Ti, Na}\rangle$ получена в [47] из теплоемкостных измерений. Отметим, что максимум удельного сопротивления наблюдается, когда коэффициент заполнения близок к $1/2$, а уровень Ферми расположен вблизи середины полосы ϵ_i . Форма кривой $\sigma^{-1}(k)$ удовлетворительно описывается формулами (3) и (4).

Строго говоря, критерием применимости используемых выше формул является малость величины $(lk_F)^{-1}$, где l — длина свободного пробега и k_F —

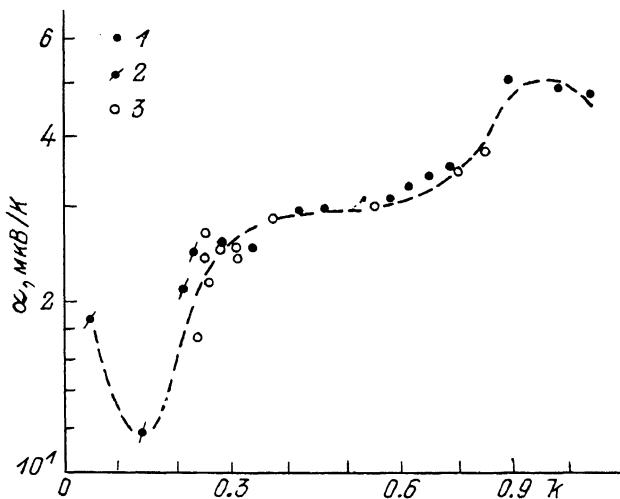


Рис. 4. Зависимость коэффициента термоэдс от степени заполнения резонансных состояний дырками в PbTe, легированном Tl и дополнительной примесью, при 120 К [78].

Дополнительная примесь: 1 — Na, 2 — избыток Pb, 3 — Li.

волновой вектор носителей тока вблизи уровня Ферми. Оценки этой величины в области резонансного рассеяния [72] показали, что $k_F \sim 1$, и, таким образом, результаты расчета кинетических коэффициентов по формулам (1) — (4) следует рассматривать как оценочные. В то же время удовлетворительное согласие этих расчетов с экспериментальными данными свидетельствует о том, что гибридизация зонных и примесных состояний не настолько велика, чтобы привести к радикальной перестройке электронного спектра, в частности к появлению щели плотности состояний в области $\epsilon \approx \epsilon_c$.

Сильная зависимость плотности примесных состояний от энергии приводит, в соответствии с формулой (1), к резкой и немонотонной энергетической зависимости времени релаксации для резонансного рассеяния, что существенным образом влияет на термоэдс [76—78]. Термоэдс в вырожденных образцах при низких температурах ($k_B T \ll \Gamma$) зависит от параметра рассеяния

$$r = \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \epsilon} \Big|_{\epsilon=\mu}, \quad (5)$$

который в случае справедливости формул (1) и (2) равен

$$r_p = \frac{2\mu(\mu - \epsilon_i)}{(\mu - \epsilon_i)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (5a)$$

Величина (5a) имеет минимум и максимум при $\mu = \epsilon_i \pm \Gamma/2$. Соответствующие особенности имеет и термоэдс как функция степени заполнения резонансной полосы (рис. 4).

Пользуясь тем, что при достаточно низких температурах ($T \leq 100$ К) резонансное рассеяние в PbTe, легированном 1—2 ат% Tl, является доминирующим механизмом рассеяния, можно решить обратную задачу, определив функции плотности состояний $\rho_i(\epsilon)$ из приведенных на рис. 4 кривых зависимости термоэдс от степени заполнения примесной полосы $\alpha(k)$ [78]. Поскольку плотность состояний в зоне легких дырок вблизи резонансного уровня измен-

няется с энергией значительно медленнее, чем примесных, из формул (1) и (5) следует

$$r_p = -\frac{d \ln \rho_i}{d \ln \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\mu}. \quad (6)$$

Эта величина как функция коэффициента заполнения k [см. формулу (3)] определяется из экспериментальных значений термоэдс по формуле, учитывающей непарabolичность зоны легких дырок в PbTe

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k_0 T}{\mu} \left(r_p + \frac{3}{2} \frac{1+2y}{1+y} - \frac{2y}{1+2y} \right), \quad (7)$$

где $y = \mu/\varepsilon_g$, ε_g — ширина запрещенной зоны (используется простая двухзонная модель непарabolичности). Поделив (6) на μ , получаем уравнение

$$\frac{1}{\rho_i} \frac{d\rho_i}{dk} \frac{dk}{d\mu} = -\frac{r_p}{\mu} = -f(k), \quad (8)$$

правая часть которого определена из эксперимента. Величина $dk/d\mu$ выражается через плотность примесных состояний:

$$\frac{dk}{d\mu} = \frac{\rho_i}{2N_i}. \quad (9)$$

Из (8) и (9) получаем уравнение для функции $\rho_i(k)$:

$$\frac{d\rho_i}{dk} = -2N_i f(k), \quad (10)$$

интегрирование которого дает величину $\rho_i(k)$:

$$\rho_i = 2N_i \varphi(k); \quad \varphi(k) = - \int_0^k f(k') dk'. \quad (11)$$

Функция $\varphi(k)$ получается численным интегрированием. Положение химического потенциала относительно середины полосы $\mu - \varepsilon_i$ вычисляется с помощью вытекающего из (9) и (11) уравнения

$$\Delta\mu \equiv \mu - \varepsilon_i = \int_{1/2}^k \frac{dk'}{\varphi(k')} \quad (12)$$

также путем численного интегрирования. Полученные из (11) и (12) функции $\rho_i(k)$ и $\Delta\mu(k)$ позволяют найти плотность примесных состояний как функцию энергии Ферми.

Применение описанной выше схемы расчета к PbTe<Ti> без учета второй валентной зоны дало колоколообразную функцию $\rho_i(\Delta\mu)$ ^[78], однако величина ρ_i оказалась на порядок ниже, чем полученная из измерений низкотемпературной теплопроводности и сверхпроводимости^[23, 46, 47]. При учете тяжелых дырок из полной термоэдс выделялся вклад легких дырок. В результате расчета колоколообразная кривая $\rho_i(\Delta\mu)$ могла быть получена лишь при допущении, что энергетический зазор между валентными подзонами $\Delta\varepsilon$, увеличивается, в согласии с^[45], с ростом содержания Na, который использовался в качестве дополнительного акцептора. На рис. 5 приведены кривые $\rho_i(\Delta\mu)$, полученные при различных значениях производной $dA\varepsilon_i/dN_{Na}$ от 0.01 до 0.1 эВ/ат %. При $\varepsilon < \varepsilon_i$ форма кривой $\rho_i(\varepsilon)$ не зависит от выбранного значения производной и хорошо описывается лорензианом (2). При $\varepsilon \approx \varepsilon_i$ кривая имеет почти плоскую вершину, и при $\varepsilon > \varepsilon_i$ плотность состояний падает с увеличением ε медленнее,

Рис. 5. Функция плотности состояний в примесной полосе Tl, рассчитанная в рамках двухзонной модели [78]!

$N_{Tl} = 2 \text{ ат.}\%$; $\partial\epsilon_g/\partial N_{Na}$, мэВ/ат.%; 1 — 10, 2 — 10, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 50, 6 — 60, 7 — 80, 8 — 100.

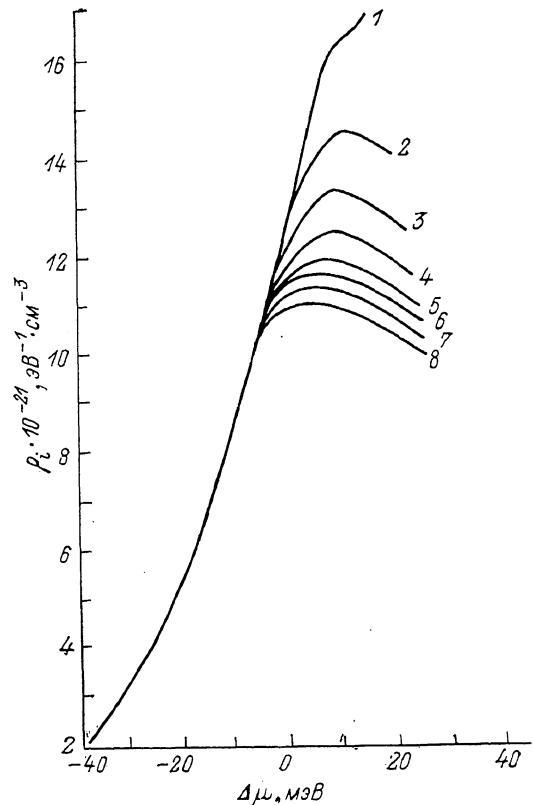
чем растет при $\varepsilon < \varepsilon_i$. Такой несимметричный вид функции плотности резонансных состояний можно качественно объяснить увеличением гибридизации и уширения примесного уровня с ростом энергии вследствие быстрого повышения плотности зонных состояний по мере углубления во вторую валентную зону.

Другим эффектом, который определялся зависимостью времени релаксации от энергии, является попечерный эффект Нернста—Эттингсгаузена (ПЭНЭ) Q , который также измерялся в PbTe<Tl> [71]. Как и при легировании Na, коэффициент ПЭНЭ отрицателен, причем абсолютная величина нернстовской подвижности $|Q(k_0/e)^{-1}|$ при легировании Tl оказалась значительно меньше, чем в образцах с той же холловской концентрацией, содержащих Na, что подтверждает наличие резонансного рассеяния на примеси Tl. В то же время оценка эффективного параметра рассеяния

$$r_{\text{эфф}} = \frac{Q}{|R\sigma|} \frac{e}{k_0} \frac{3}{\pi^2} \frac{\mu}{k_0 T} \quad (13)$$

показала, что при коэффициентах заполнения резонансной полосы дырками k порядка $1/4$ величина $|r_{\text{эфф}}|$ аномально велика [$r_{\text{эфф}} \sim -(17 \div 18)$], что можно объяснить быстрым усилением резонансного рассеяния при перемещении уровня Ферми к середине резонансной полосы. При дальнейшем увеличении k величина $r_{\text{эфф}}$ уменьшается по абсолютной величине, однако не изменяет знака даже при $k \sim 3/4$, где время релаксации для резонансного рассеяния должно расти с энергией. Эту особенность ПЭНЭ трудно объяснить лишь одним резонансным рассеянием, и следует принять во внимание, что наблюдаемая картина ПЭНЭ может быть существенно усложнена наличием пространственных микронеоднородностей распределения примесей как создающих резонансные состояния, так и изменяющих степень их заполнения носителями.

Проявление неоднородностей в условиях сильного резонансного рассеяния носит довольно специфический характер. Как упоминалось выше, пиннинг химического потенциала резонансными уровнями приводит к исключительной однородности образцов по концентрации носителей, несмотря на неоднородность по концентрации примесей. Для качественного объяснения аномалий ПЭНЭ Равич и др. [71] привлекли ранее не встречавшийся тип неоднородности — флуктуации параметра рассеяния r , определяемого формулой (5). Неоднородность параметра рассеяния, возникающая благодаря флуктуациям коэффициента заполнения резонансной полосы, должна оказывать сильное влияние на ПЭНЭ,



который существенно искажается вызванными неоднородностью вихревыми токами, особенно в случае малости среднего локального коэффициента ПЭНЭ.

Расчет эффективного коэффициента ПЭНЭ потребовал бы упрощающих предположений, которые вряд ли количественно согласуются с экспериментальной ситуацией, поэтому возможны лишь качественные оценки. В частности, в случае малых изотропных неоднородностей методом Херринга [79] была получена [71] формула, содержащая ряд слагаемых, пропорциональных средней квадратичной флуктуации коэффициента заполнения. Качественное рассмотрение связанных с неоднородностью членов показало [71], что их зависимость от среднего коэффициента заполнения резонансной полосы носит сложный немонотонный характер, они могут неоднократно изменять знак. Таким образом, неоднородность параметра рассеяния r в условиях сильного резонансного рассеяния может быть одной из вероятных причин наблюдаемых аномалий ПЭНЭ в $\text{PbTe}\langle\text{Tl}, \text{Na}\rangle$.

Флуктуации концентраций примесей в условиях резонансного рассеяния приводят также к неоднородности подвижности носителей. Микронеоднородности подвижности, как следует из расчета [79], не оказывают влияния на измеряемые эффективные кинетические коэффициенты, но крупномасштабные неоднородности подвижности могут проявляться в зависимостях кинетических коэффициентов от размеров образца. В частности, авторы [80] наблюдали зависимость удельного сопротивления от диаметра нитевидных кристаллов PbTe , легированных Tl .

Из других сообщений о резонанском рассеянии в PbTe на атомах Tl отметим также работы [81] о пленках и [82] о $\text{PbTe}\langle\text{Tl}\rangle$ с добавками сверхстехиометрического свинца.

Влияние резонансного рассеяния на термоэдс наблюдалось и в других халькогенидах свинца, легированных таллием: PbSe [83], PbS [37], $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$ [84] и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [41].

Заканчивая обсуждение резонансного рассеяния в халькогенидах свинца, легированных Tl , обсудим корреляцию между резонанским рассеянием и сверхпроводимостью, наблюданную в полупроводниках этого типа. Изменяя в широких пределах положение уровня Ферми в $\text{PbTe}\langle\text{Tl}\rangle$ с помощью дополнительного легирования акцепторной примесью Na , авторы [73] показали, что форма кривой, описывающей интенсивность резонансного рассеяния как функцию концентрации Na , коррелирует с соответствующими зависимостями параметров, характеризующих сверхпроводящий переход: критической температуры, второго критического магнитного поля и его температурной производной. Подобная корреляция наблюдается также при дополнительном легировании $\text{PbTe}\langle\text{Tl}\rangle$ литием и при изменении состава твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{Tl}\rangle$ и $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x\langle\text{Tl}\rangle$ [85]. В PbSe и PbS , где резонансное рассеяние на атомах Tl слабее, чем в PbTe , сверхпроводимость при легировании таллием не обнаружена [86]. Наконец, далее мы увидим, что при легировании индием переход от долговременной релаксации в PbTe к резонансному рассеянию в SnTe сопровождается появлением сверхпроводимости.

3. Резонансное рассеяние на примеси индия

Примесные состояния индия расположены выше дна зоны проводимости, и можно было ожидать, что это приведет к резонансному рассеянию электронов, но оказалось, что оно не всегда наблюдается. В частности, его практически нет в $\text{PbTe}\langle\text{In}\rangle$ при низких температурах ($T < 20$ К) [5]. При более высоких температурах рассеяние электронов на атомах индия существенно сильнее, чем в образцах, легированных иодом [5, 87], что может быть объяснено резонансным рассеянием. При дополнительном легировании иодом образцов с индием подвижность увеличивается [88], что понятно с точки зрения резонансного рассея-

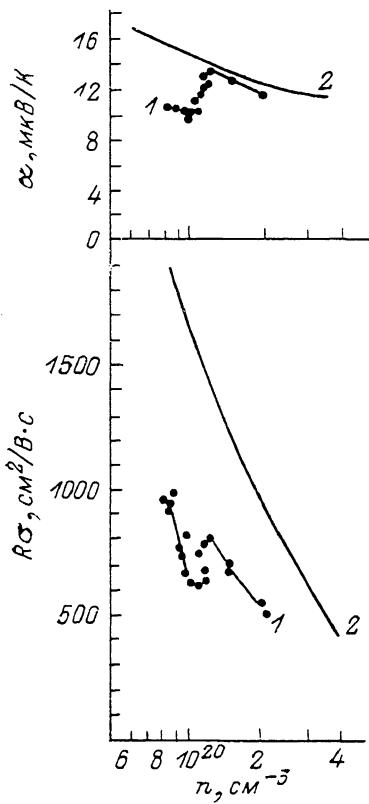


Рис. 6. Подвижность и термоэдс в $\text{PbSe}\langle\text{In}, \text{Cl}\rangle$ (1) как функция концентрации электронов при $T = 77 \text{ K}$ [8].

2 — $\text{PbSe}(\text{Cl})$.

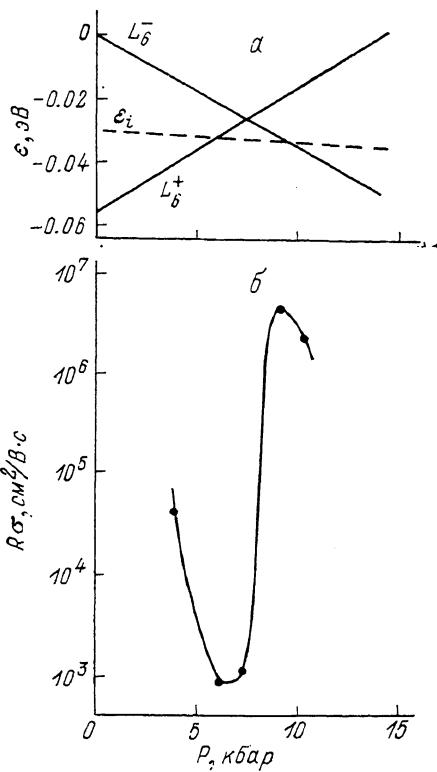


Рис. 7. Барические зависимости положения примесного уровня In (а) и подвижности дырок (б) в твердом растворе $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ при 4.2 K [8].

ния: уровень Ферми при дополнительном легировании донором повышается выше середины примесной полосы, плотность состояний снижается и подвижность, ограничиваемая резонансным рассеянием, растет.

В твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ энергия примесных состояний In понижается с ростом x и в SnTe примесная полоса In оказывается в валентной зоне, что сопровождается уширением полосы и появлением ярко выраженного резонансного рассеяния дырок [10, 11], подобно наблюдаемому в $\text{PbTe}\langle\text{Tl}\rangle$. Роль дополнительных акцепторов, изменяющих степень заполнения примесной полосы дырками, при исследовании $\text{SnTe}\langle\text{In}\rangle$ [10, 11] играли избыточные сверхстехиометрии атомы Te. При значительной степени заполнения, когда, согласно формуле (5), следует ожидать максимальных и положительных значений параметра рассеяния r_p , наблюдалась максимумы коэффициентов термоэдс [10] и Нернста—Эттингсгаузена [11], причем знак коэффициента ПЭНЭ изменялся с отрицательного на положительный. Резонансное рассеяние в работе [10] обсуждалось в рамках модели примесных состояний с отрицательной корреляционной энергией. Как и в $\text{PbTe}\langle\text{Tl}\rangle$, наблюдалась корреляция резонансного рассеяния в $\text{SnTe}\langle\text{In}\rangle$ со сверхпроводимостью [33].

Резонансное рассеяние электронов на атомах индия наблюдалось в PbSe [8], что хорошо видно по ходу зависимости подвижности и термоэдс от холловской концентрации электронов, которая изменяется путем дополнительного

легирования хлором (рис. 6). Особенностью примесных состояний в этом материале является отсутствие резонансного рассеяния при больших концентрациях хлора, который не только обеспечивает заполнение примесных состояний индия электронами, но и уменьшает, по-видимому, числа примесных состояний индия вплоть до их исчезновения при концентрации $\text{Cl} \sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

В описанных выше работах пик резонансного рассеяния наблюдался при измерениях, производимых на сериях образцов, легированных различными концентрациями дополнительной примеси. Кучеренко и др. [89] получили резкий максимум резонансного рассеяния на одном образце $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ при изменении давления. В твердом растворе указанного состава при нормальном давлении уровень In находится вблизи середины запрещенной зоны и резонансное рассеяние отсутствует. Под давлением уровень приближается к краю валентной зоны, образованному состояниями L_6^+ , и при $P \approx 5.5$ кбар входит в валентную зону (рис. 7), что сопровождается резким (более чем на порядок) падением подвижности дырок, которое авторы [89] объяснили резонансным рассеянием.

При дальнейшем повышении давления (после перехода через бесщелевое состояние при $P \approx 7$ кбар) уровень In при $P \approx 10$ кбар снова выходит из валентной зоны, резонансное рассеяние исчезает, что сопровождается ростом подвижности дырок на 3 порядка. Интересно, что прекращение резонансного рассеяния происходит сразу после перехода через бесщелевое состояние, когда уровень In находится еще в валентной зоне, край которой при $P > 7$ кбар образуется состояниями L_6^- , подобно краю зоны проводимости в PbTe. Таким образом, экспериментально подтверждается предположение [3], что интенсивность резонансного рассеяния существенно зависит от симметрии блоховских волновых функций.

Полученный результат не противоречит сильному резонансному рассеянию дырок в $\text{SnTe}\langle\text{In}\rangle$, так как в SnTe уровень In находится глубоко в валентной зоне, где волновая функция не преобразуется по представлению L_6^- , а является суперпозицией функций с различной симметрией.

4. Резонансное рассеяние на других примесях и дефектах

Резонансное рассеяние в полупроводниках типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ наблюдалось не только при легировании элементами III группы. Имеется сообщение об обнаружении резонансного рассеяния электронов в PbTe, легированном титаном [90]. При введении изовалентной примеси замещения Sn в PbSe подвижность дырок при 77 К снижается в несколько раз, причем влияние олова увеличивается с ростом концентрации дырок, в то время как на подвижность электронов добавка олова почти не влияет [91, 92]. Учитывая, что примесь Sn создает примесную полосу в валентной зоне PbSe, авторы [91, 92] объяснили снижение подвижности дырок их резонансным рассеянием на атомах Sn, хотя в этом случае резонансное рассеяние не имело порогового характера при изменении концентрации дырок.

Глубокий провал холловской подвижности наблюдался [62] в образцах $n\text{-PbTe}$, закаленных от температуры 600—700 °C, при концентрациях электронов, при которых методом низкотемпературной калориметрической спектроскопии был получен пик плотности состояний. При холловской концентрации электронов $n \approx 3.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ подвижность относительно фона снижалась в 40 раз при 4.2 К, в 17 раз при 77 К и 14 раз при 300 К. Этот провал подвижности (пик удельного сопротивления) был приписан резонансному рассеянию электронов на вакансиях Te. Ширина основания пика составляла 0.035 ± 0.040 эВ. Эксперименты, выполненные авторами [62], являются пока единственными прямыми свидетельствами о резонансных уровнях и резонансном рассеянии, связанных

с вакансиями в $A^{IV}B^{VI}$. Имея в виду сходство поведения исследованных [62] образцов с $PbTe\langle Tl \rangle$ и $SnTe\langle In \rangle$ и корреляцию между резонансным рассеянием и сверхпроводимостью, можно ожидать сверхпроводимости в n - $PbTe$ с большим числом вакансий Tl , однако пока сверхпроводимости в этом материале обнаружено не было.

5. Возможность повышения термоэлектрической эффективности полупроводников с помощью резонансного рассеяния

Резонансное рассеяние, обладающее значительной селективностью по энергии носителей, может быть использовано для повышения термоэлектрической эффективности. При расположении уровня Ферми на величину порядка k_0T выше резонансного уровня носители с относительно низкой энергией ($\epsilon - \mu < 0$) рассеиваются значительно сильнее, чем с высокой ($\epsilon - \mu > 0$), что приводит к увеличению термоэдс. Если подвижность вследствие резонансного рассеяния снижается не слишком сильно, может повыситься и величина термоэлектрической добротности $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ (κ — теплопроводность). Расчеты, выполненные Равичем и др. [93, 94], показали, насколько большим может быть выигрыш в термоэлектрической эффективности, и дали оптимальные параметры резонансного рассеяния, обеспечивающие максимальный выигрыш.

Поскольку отношение γ/Γ обычно неизвестно, удобно записать выражение для времени релаксации (1) с учетом (2) в виде

$$\tau_p = a \left[1 + \left(\frac{\epsilon - \epsilon_i}{\Gamma/2} \right)^2 \right]. \quad (14)$$

При $\gamma/\Gamma = 1$, когда уширение уровня целиком обусловлено нестационарностью примесных состояний, формула (14) обоснована, и из (1) и (2) легко найти параметр a . В более сложном случае $\gamma < \Gamma$, когда существенны и другие механизмы уширения, формула (14) может быть рассмотрена как простое приближение, которое описывает сильное рассеяние в интервале энергий шириной порядка Γ вблизи $\epsilon = \epsilon_i$. Параметр a , характеризующий интенсивность резонансного рассеяния, при этом является неопределенным и подлежит подгонке с использованием экспериментальных данных.

Для случая, когда одновременно имеют место резонансное рассеяние и обычное рассеяние на акустических фононах, описываемое временем релаксации τ_0 , в работах [93, 94] были вычислены кинетические коэффициенты, определяющие термоэлектрическую эффективность, электропроводность σ , термоэдс α и электронная теплопроводность κ_{el} (также самим числом Лоренца L). Расчет производился при величинах приведенного химического потенциала μ^* от 0 до 24, но наибольший интерес представляет, как будет видно далее, случай сильного вырождения $\mu^* \gg 1$, $\mu^* \gg \Gamma^*$ ($\Gamma^* = \Gamma/k_0T$), поэтому для простоты здесь приводятся формулы для этого случая.

Для описания времени релаксации τ в случае двух механизмов рассеяния удобно ввести следующие безразмерные функции и параметры:

$$\psi = \frac{\tau}{\tau_0} = \left(1 + \frac{\tau_0}{\tau_p} \right)^{-1} = \left[1 + \frac{A}{1 + \left(\frac{\alpha}{\Gamma^*/2} + M \right)^2} \right]^{-1}, \quad (15)$$

$$A = \tau_0/a, \quad (16)$$

$$M = \frac{\mu - \epsilon_i}{\Gamma/2}. \quad (17)$$

$$x = (\epsilon - \mu)/k_0T. \quad (18)$$

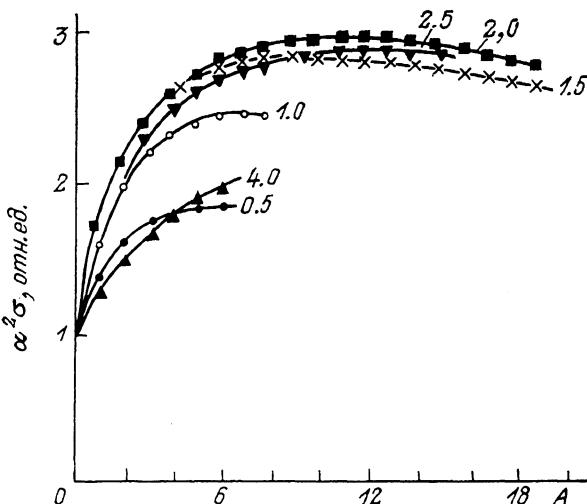


Рис. 8. Зависимость термоэлектрической мощности $\alpha^2 \sigma$ от параметра A , характеризующего интенсивность резонансного рассеяния.

Числа на графике соответствуют различным значениям M , $\Gamma^*/2=1$, $\mu^*=6$.

Параметр A характеризует относительный вклад резонансного рассеяния при энергии $\epsilon=\epsilon_i$, параметр M — отступление химического потенциала от центра примесной полосы. Величина M может быть выражена через однозначно с ней связанную величину k :

$$k = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} M, \quad (19)$$

которая в пределе сильного вырождения равна коэффициенту заполнения примесной полосы носителями.

Функция $\psi(x)$ при наличии заметного резонансного рассеяния быстро изменяется в области примесной полосы. При вычислении кинетических коэффициентов, выполняя интегрирование по энергии, можно вынести из-под знака интеграла медленно меняющиеся функции. Под знаком интеграла остаются функции $\psi(x)$, а также x , x^2 и $(-\partial f_0/\partial x)$, где $f_0=(1+e^x)^{-1}$ — функция Ферми—Дирака. В результате использования этой аппроксимации были получены следующие выражения для величин, определяющих термоэлектрическую эффективность полупроводникового материала:

$$\sigma = \sigma_0 I_0, \quad (20)$$

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \frac{I_1 + \mu^{*-1} I_2}{I_0}, \quad (21)$$

$$L = \frac{\gamma_{\text{эл}}}{\sigma T} = \left(\frac{k_0}{e} \right)^2 \frac{I_2}{I_0} - \alpha^2. \quad (22)$$

Здесь σ_0 — электропроводность при отсутствии резонансного рассеяния ($A=0$, $\psi=1$). Влияние резонансного рассеяния на термоэлектрические свойства проявляется через интегралы:

$$I_n = \int_{-\mu^*}^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) \psi(x) x^n dx \quad (n = 0, 1, 2), \quad (23)$$

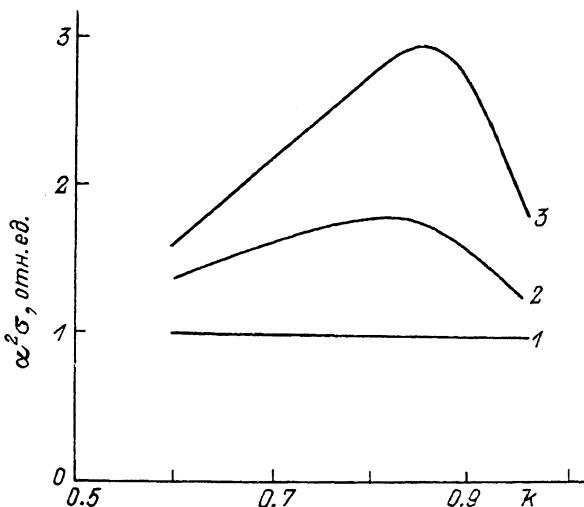


Рис. 9. Влияние степени заполнения k примесной полосы на $\alpha^2 \sigma$.
 $A: 1 = 0, 2 = 1, 3 = 10; \Gamma^*/2 = 1, \mu^* = 6.$

которые зависят от трех параметров, входящих в выражение для $\phi(x)$: A , M , $\Gamma^*/2$. Расчет этих интегралов производился численно. Аналогично, хотя и несколько сложнее, выглядит схема численных расчетов при отсутствии сильного вырождения.

Если теплопроводность полупроводника осуществляется в основном фононами, влияние резонансного рассеяния на термоэлектрическую добротность Z определяется его влиянием на удельную термоэлектрическую мощность $\alpha^2 \sigma$. Рассмотрение результатов расчета $\alpha^2 \sigma$ как функции параметров A , M и $\Gamma^*/2$ начнем со случая, когда приведенный химический потенциал фиксирован и соответствует умеренно сильному вырождению $\mu^* = 6$. Пусть также сначала $\Gamma^*/2 = 1$, т. е. полширина примесной полосы равна $k_0 T$.

На рис. 8 представлены зависимости $\alpha^2 \sigma$ от параметра A , характеризующего относительную интенсивность резонансного рассеяния, при различных значениях M . Наиболее высокое значение $\alpha^2 \sigma$, превышающее соответствующую величину при отсутствии резонансного рассеяния в 3 раза, достигается при $A=10$, $M=2$. Таким образом, с помощью резонансного рассеяния можно существенно повысить величину $\alpha^2 \sigma$ при том же химическом потенциале. Пологий характер кривых дает основание сделать вывод, что существенный выигрыш в $\alpha^2 \sigma$ достигается в широкой области значений A (от 1 до нескольких десятков) и M (от 0.5 до нескольких единиц).

Оптимальное значение M соответствует довольно высокому коэффициенту заполнения примесной полосы носителями. Зависимость $\alpha^2 \sigma$ от k изображена на рис. 9. Из качественных соображений ясно, что селективное рассеяние преимущественно высокоэнергичных носителей возможно лишь при $M > 0$ ($k > 0.5$). Максимум термодэс должен наблюдаться при тех же степенях заполнения, что и максимум параметра рассеяния r_p , определяемого формулой (5а), т. е. при $M=1$, $k=0.75$. Поскольку при $M > 0$ электропроводность увеличивается с ростом $\mu - \epsilon_i$, максимум $\alpha^2 \sigma$ находится при несколько более высоких значениях M и k ($M=2$, $k=0.85$).

Расчет показал, что при уменьшении параметра Γ^* , характеризующего ширину примесной полосы, максимальная величина $\alpha^2 \sigma$ несколько увеличивается, однако это повышение достигается при довольно сильном увеличении

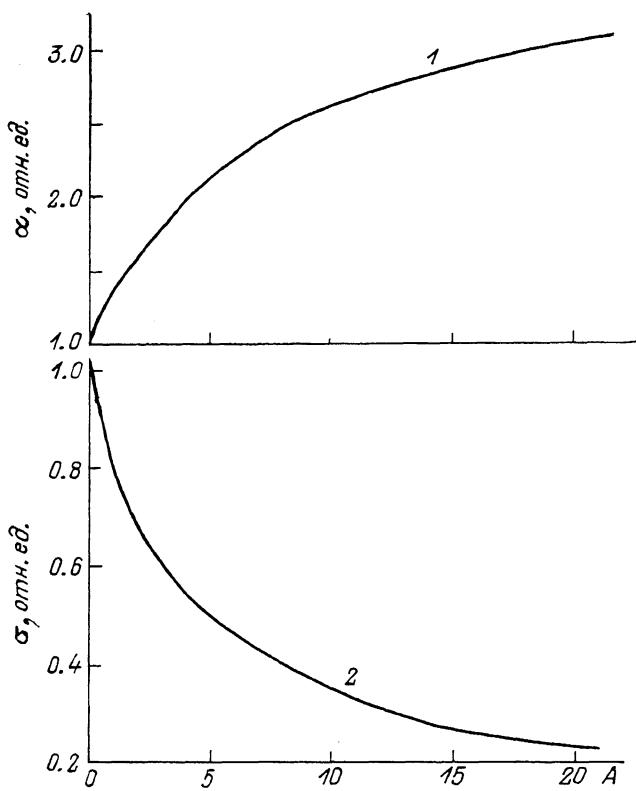


Рис. 10. Зависимость термоэдс (1) и электропроводности (2) от A при $M=2$, $\Gamma^*/2=1$, $\mu^*=6$ [94].

оптимальных значений параметров A и M , которые, по-видимому, было бы трудно практически реализовать. При фиксированных значениях A и M уменьшение $\Gamma^*/2$ ниже определенного предела приводит к быстрому спаду $\alpha^2\sigma$. Поэтому большинство расчетов в [94] выполнены при $\Gamma^*/2$ порядка 1 (в основном $\Gamma^*/2=0.75$).

На рис. 10 показаны изменения α и σ по отдельности вследствие резонансного рассеяния. Электропроводность падает с ростом A примерно во столько же раз, во сколько растет термоэдс, поэтому $\alpha^2\sigma$ увеличивается. Рост термоэдс благодаря резонансному рассеянию представляет самостоятельный интерес с точки зрения применения материалов с резонансным рассеянием в термоэлектрических устройствах, в которых требуется повышенное напряжение при малом токе.

Рассмотрим зависимость термоэлектрической мощности $\alpha^2\sigma$ от степени вырождения μ^* .

Селективное рассеяние существенно изменяет характер зависимости термоэдс и, следовательно, $\alpha^2\sigma$ от μ^* . Расчеты термоэлектрических параметров [93, 94] были выполнены в широком интервале значений μ^* от 0 до 24 при несколько меньшей, чем приведено выше, полуширине полосы $\Gamma^*/2=0.75$. В области сильного вырождения $\mu^* \geq 6$ наибольший выигрыш в $\alpha^2\sigma$ достигался при значениях A и M , не зависящих от μ^* ($A=16$, $M=2.5$).

На рис. 11 представлена зависимость $\alpha^2\sigma$ от μ^* при оптимальных значениях A и M , а также соответствующая кривая при отсутствии резонансного рассеяния ($A=0$). Если в обычном случае акустического рассеяния $\alpha^2\sigma$ при $\mu^* > 0$ падает с ростом химического потенциала и концентрации носителей n (в случае сильного вырождения $\alpha^2\sigma \sim \mu^{-1} \sim n^{-2/3}$), то при селективном рассеянии с увеличе-

Рис. 11. Зависимость $\alpha^2 \sigma$ от приведенного химического потенциала.

1 — при отсутствии резонансного рассеяния ($A=0$), 2 — при оптимальных значениях параметров A и M ; $\Gamma^*/2=0.75$ [⁹³].

нием μ и n при сохранении оптимальных значений A и M термоэдс имеет постоянное значение ~ 100 мкВ/К, и $\alpha^2 \sigma$ растет с ростом μ и n ($\alpha^2 \sigma \sim \sigma \sim \mu \sim n^{1/3}$).

Из рис. 11 видно, что по мере уменьшения μ^* выигрыш в $\alpha^2 \sigma$ за счет резонансного рассеяния уменьшается и практически исчезает при малых значениях μ^* , которые являются оптимальными в обычном случае отсутствия резонансного рассеяния. Из полученных результатов следует, что резонансное рассеяние существенно повышает оптимальные концентрации носителей, которые при достаточно сильном резонанском рассеянии соответствуют случаю сильного вырождения.

Кроме $\alpha^2 \sigma$, рассматривалось [⁹⁴] влияние резонансного рассеяния на термоэлектрическую эффективность через теплопроводность. Поскольку электронная теплопроводность пропорциональна электропроводности, падение σ в 2—4 раза при оптимальных значениях параметров резонансного рассеяния приводит к соответствующему уменьшению теплопроводности и повышает термоэлектрическую эффективность, если электронная составляющая составляет заметную часть теплопроводности.

Благодаря резонансному рассеянию, как показал расчет по формуле (22), уменьшается также число Лоренца L главным образом вследствие роста по абсолютной величине второго члена в (22). Например, при $\Gamma^*/2=1$, $\mu^*=6$ величина $L/(k_0/e)^2$ равна 2.86 при $A=0$ и 1.73 при $A=10$, $M=2$, т. е. резонансное рассеяние уменьшает L в 1.65 раза.

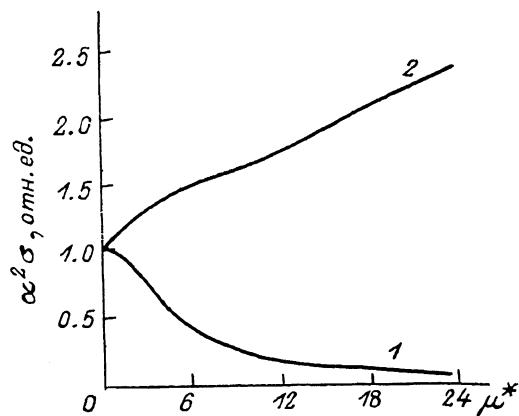
Уменьшение числа Лоренца особенно велико для образцов с высокими концентрациями носителей, которые, как отмечалось выше, при наличии сильного селективного рассеяния являются оптимальными. При больших концентрациях носителей электронная составляющая теплопроводности может быть основной, и термоэлектрическая эффективность, равная

$$Z \approx \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi_{\text{вн}}} = \frac{\alpha^2}{LT}, \quad (24)$$

благодаря резонансному рассеянию растет за счет как α^2 , так и L , а падение σ не имеет значения.

Обсуждаемые закономерности могут быть проиллюстрированы экспериментальными данными, полученными на образцах PbTe, легированных одновременно таллием и натрием [⁹³, ⁹⁴]. Как излагалось в предыдущих разделах, примесь таллия создает примесную полосу, стабилизирующую химический потенциал и обеспечивающую резонансное рассеяние дырок, а акцепторная примесь натрия, не создающая примесных состояний в области энергий вблизи химического потенциала, обеспечивает высокое заполнение примесной полосы таллия дырками и тем самым выполнение условий существенного повышения термоэдс и термоэлектрической эффективности.

В частности, в образце PbTe с 1 ат % Tl и 1 ат % Na химический потенциал при 300 К находится вблизи $\mu=0.16$ эВ ($\mu^*=6$), холловская концентрация



дырок равна $8.25 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Образцы с такой концентрацией дырок, но не содержащие таллия, имеют максимум термоэлектрической эффективности вблизи $T=750$ К, а при снижении температуры до комнатной их термоэлектрическая эффективность резко падает. Резонансное рассеяние позволяет значительно уменьшить это падение и тем самым повысить средние значения $\alpha^2 \sigma$ и Z .

Оценка параметров резонансного рассеяния для рассматриваемого образца при 300 К дает для A и M величины порядка единицы. Хотя эти величины и не вполне оптимальны, резонансное рассеяние все же дает возможность увеличить величину термоэдс с 56 мкВ/К в образцах, легированных натрием, до 140 мкВ/К при одновременном легировании таллием и натрием. Несмотря на падение σ в 2–3 раза при двойном легировании, величины $\alpha^2 \sigma$ и Z при комнатной температуре оказываются значительно выше, чем в образцах с той же концентрацией дырок, полученных легированием одной примесью (Tl или Na).

Изложенные выше результаты расчетов и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с помощью резонансного рассеяния можно существенно повысить термоэлектрическую эффективность. Подчеркнем, что добиться положительного эффекта резонансного рассеяния можно лишь при двойном легировании, не только создающем значительное количество резонансных состояний, но и обеспечивающем большую степень их заполнения носителями заряда.

Список литературы

- [1] Мастеров В. Ф., Захаренков Л. Ф. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 4. С. 610–630.
- [2] Цидильковский И. М. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 4. С. 593–609.
- [3] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 51–86.
- [4] Аверкин А. А., Кайданов В. И., Мельник Р. Б. // ФТП. 1971. Т. 5. В. 1. С. 91–95.
- [5] Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Черник И. А. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 4. С. 759–762.
- [6] Лыков С. Н., Черник И. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 1. С. 47–54.
- [7] Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Германас Н. В. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 4. С. 726–728.
- [8] Прохофьева Л. В., Гуриева Е. А., Жумаксов Ш. М., Константинов П. П., Майлина Х. Р., Равич Ю. И., Стильбанс Л. С. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 10. С. 1778–1782.
- [9] Акимов Б. А., Рябова Л. И., Яценко О. Б., Чудинов С. М. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 4. С. 752–759.
- [10] Бушмарина Г. С., Грузинов Б. Ф., Драбкин И. А., Лев Е. Я., Юнеев В. М. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 12. С. 2203–2208.
- [11] Бушмарина Г. С., Грузинов Б. Ф., Драбкин И. А. // Тез. докл. II Всес. семинара «Материалы для термоэлектрических преобразователей». Л., 1987. С. 13.
- [12] Вейс А. Н., Ерасова Н. А., Захарюгина Г. Ф., Кайданов В. И., Уханов Ю. И. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 9. С. 1798–1800.
- [13] Бочарова Т. В., Вейс А. Н., Ерасова Н. А., Кайданов В. И. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 8. С. 1462–1465.
- [14] Драбкин И. А., Ефимова Б. А., Захарюгина Г. Ф., Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Нельсон И. В. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 4. С. 794–797.
- [15] Драбкин И. А., Елисеева Ю. Я., Захарюгина Г. Ф., Нельсон И. В., Равич Ю. И. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 10. С. 1947–1951.
- [16] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Равич Ю. И., Рябцева И. А., Уханов Ю. И. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 1. С. 104–110.
- [17] Глобус Т. Р., Дийков Л. К., Малькова Н. Д., Николаева Т. Г. // Тр. V Всес. симп. «Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы». Львов, 1980. Т. 1. С. 197.
- [18] Беспалова Н. С., Вейс А. Н., Прохофьева Л. В., Майлина Х. Р. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 11. С. 2091–2094.
- [19] Авдronик К. И. // Автореф. канд. дис. Кишинев, 1990.
- [20] Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Богословский С. А., Рябова Л. И., Чудинов С. М. // Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. В. 1. С. 11–14.
- [21] Вул Б. М., Воронова И. Д., Калюжная Г. А., Мамедов Т. С., Рагимова Т. Ш. // Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. В. 1. С. 21–25.
- [22] Martinez A., Abbundi R. J., Houston B., Davis J. L., Allgaier R. S. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 4. P. 1165–1170.
- [23] Кайданов В. И., Рыков С. А., Рыкова М. А., Сюрис О. В. // ФТП. 1980. Т. 20. В. 1. С. 144–151.
- [24] Волков Б. А., Осипов В. В., Панкратов О. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 7. С. 1387–1389.
- [25] Волков Б. А., Панкратов О. А. // ДАН СССР. 1980. Т. 255. В. 1. С. 93–97.

- [26] Каган Ю., Кикоин К. А. // Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 31. В. 6. С. 367—371.
- [27] Андреев Ю. В., Гейман К. И., Драбкин И. А., Матвеенко А. В., Можаев Е. А., Мойжес Б. Я. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 10. С. 1873—1878.
- [28] Мойжес Б. Я., Драбкин И. А. // Проблемы современной физики. Л., 1980. С. 128—145.
- [29] Драбкин И. А., Мойжес Б. Я. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 4. С. 625—648.
- [30] Драбкин И. А., Квантов М. А., Компаниец В. В. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 10. С. 2064—2066.
- [31] Лыков С. Н., Черник И. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 9. С. 1861—1863.
- [32] Волжков Б. А., Панкратов О. А. // Тр. Всес. конф. по физике полупроводников. Баку, 1982. Т. 2. С. 119.
- [33] Бушмарина Г. С., Драбкин И. А., Компаниец В. В., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В., Шахов М. А. // ФТП. 1986. Т. 28. В. 4. С. 1094—1099.
- [34] Вейс А. Н., Немов С. А., Половинкин В. А., Уханов Ю. И. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 5. С. 995—997.
- [35] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Немов С. А. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 8. С. 1599—1608.
- [36] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Немов С. А., Емелин С. Н., Ксендззов А. Я., Шалабутов Ю. К. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 1. С. 185—187.
- [37] Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов С. А. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 5. С. 1011—1013.
- [38] Вейс А. Н., Немов С. А. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 12. С. 2384—2388.
- [39] Кайданов В. И., Немов С. А., Зайцев А. М. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 2. С. 268—271.
- [40] Машкова Т. Р., Немов С. А. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 10. С. 1864—1867.
- [41] Немов С. А., Богатыренко Н. Г., Прошик В. И. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 8. С. 1391—1396.
- [42] Кайданов В. И., Рыков С. А., Рыкова М. А. // ФТП. 1989. Т. 31. В. 8. С. 68—76.
- [43] Андроник К. И., Бойко М. П., Лужковский А. В. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 10. С. 1878—1880.
- [44] Черник И. А., Лыков С. Н. // Письма ЖТФ. 1981. Т. 7. В. 2. С. 94—96.
- [45] Черник И. А., Лыков С. Н. // ФТП. 1981. Т. 23. В. 5. С. 1400—1406; В. 10. С. 2956—2961; В. 12. С. 3548—3553.
- [46] Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. В. 12. С. 517—519.
- [47] Черник И. А., Лыков С. Н., Гречко Н. И. // ФТП. 1982. Т. 24. В. 10. С. 2931—2937.
- [48] Прокофьева Л. В., Виноградова М. Н., Зарубо С. В. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 11. С. 2201—2204.
- [49] Прокофьева Л. В., Зарубо С. В., Насрединов Ф. С., Серегин П. П. // Письма ЖЭТФ. 1981. Т. 33. В. 1. С. 14—16.
- [50] Parada N. J., Pratt G. W. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. N 5. P. 180—182.
- [51] Parada N. J. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 6. P. 2042—2055.
- [52] Hemstreet L. A. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 6. P. 2260—2268; V. 12. N 4. P. 1212—1216.
- [53] Волжков Б. А., Панкратов О. А. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. В. 1. С. 280—293.
- [54] Heinrich H. // Lect. Not. Phys. 1980. V. 133. P. 407—426.
- [55] Браташевский Ю. А., Прозоровский В. Д., Хариновский Ю. С. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 1. С. 195—197.
- [56] Gresslehner K. H., Palmetshofer L. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 9. P. 4735—4738.
- [57] Palmetshofer L. // Appl. Phys. A. 1984. V. A34. N 3. P. 139—153.
- [58] Сизов Ф. Ф., Орлецкий В. Б., Радченко М. В. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 11. С. 2117—2122.
- [59] Кучеренко И. В., Свистов А. Е., Шотов А. П. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 6. С. 1108—1111.
- [60] Кучеренко И. В., Панкратов О. А., Свистов А. Е., Чижевский Е. Г., Шотов А. П. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 9. С. 1583—1587.
- [61] Беспалова Н. С., Вейс А. Н., Дащевский З. М. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 946—948.
- [62] Черник И. А., Березин А. В., Лыков С. Н., Сабо Е. П., Титаренко Ю. Д. // ФТП. 1989. Т. 31. В. 11. С. 1—8.
- [63] Брандт Н. Б., Дубков В. П., Зломанов В. П., Иванова Г. В., Ладыгин Е. А., Скипетров Е. П. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 12. С. 2136—2141.
- [64] Брандт Н. Б., Доропей В. Н., Дубков В. П., Скипетров Е. П. // ФТП. 1989. Т. 22. В. 8. С. 1462—1473.
- [65] Брандт Н. Б., Скипетров Е. П., Слынько Е. И., Хорош А. Г., Штанов В. И. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 1. С. 51—58.
- [66] Дубков В. П., Скипетров Е. П. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 1. С. 104—108.
- [67] Ковалев Б. Б., Скипетров Е. П. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 8. С. 1379—1383.
- [68] Ицкевич Е. С., Каширская Л. М., Кучеренко И. В., Панкратов О. А., Свистов А. Е., Шотов А. П. // Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43. В. 6. С. 303—306.
- [69] Копыловский Б. Д., Кучеренко И. В., Свистов А. Е. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 11. С. 2049—2055.
- [70] Кайданов В. И., Немов С. А. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 3. С. 542—550.
- [71] Немов С. А., Равич Ю. И., Зайцев А. М. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 4. С. 636—641.
- [72] Кайданов В. И., Немов С. А., Равич Ю. И., Зайцев А. М. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 9. С. 1613—1617.

- [73] Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. В. 12. С. 517—519.
- [74] Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // ФТП. 1987. Т. 29. В. 6. С. 1886—1887.
- [75] Немов С. А., Зайцев А. М. // Тез. докл. II Всес. сем. «Материалы для термоэлектрических преобразователей». Л., 1987. С. 7.
- [76] Немов С. А., Равич Ю. И. // Тез. докл. II Всес. сем. «Материалы для термоэлектрических преобразователей». Л., 1987. С. 5.
- [77] Вейс А. Н., Немов С. А. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 6. С. 1237—1240.
- [78] Немов С. А., Равич Ю. И. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 8. С. 1370—1374.
- [79] Herring C. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. N 11. P. 1939—1953.
- [80] Бойко М. П., Гицу Д. В., Засавицкий Е. А., Сидоренко А. С. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 7. С. 1303—1305.
- [81] Кайданов В. И., Казьмин С. А., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В., Шох В. Ф. // ФТГ. 1986. Т. 28. В. 4. С. 1058—1062.
- [82] Кайданов В. И., Немов С. А., Мельник Р. В., Зайцев А. М., Жуков О. В. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 5. С. 859—863.
- [83] Кайданов В. И., Немов С. А., Новичков А. И., Нуромский А. Б. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 6. С. 1187—1189.
- [84] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Немов С. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 6. С. 1054—1058.
- [85] Кайданов В. И., Немов С. А., Равич Ю. И., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В., // Тез. докл. X Всес. конф. по физике полупроводников. Минск, 1985. С. 166—167.
- [86] Житинская М. К., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // ФТП. 1990. Т. 32. В. 1. С. 122—126.
- [87] Черник И. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 1. С. 80—83.
- [88] Боровикова Р. П., Ефимова Б. А., Казанская О. А., Косолапова Э. Ф. // Изв. АН СССР. Неогр. матер. 1976. Т. 12. В. 10. С. 1749—1751.
- [89] Кучеренко И. В., Каширская Л. М., Мейлман К. П., Ицкевич Е. С. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 10. С. 1784—1790.
- [90] Боноградова М. Н., Гуриева Е. А., Жарский В. И., Зарубо С. В., Прокофьева Л. В., Дедегаев Т. Т., Крюков И. И. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 4. С. 663—668.
- [91] Гуриева Е. А., Прокофьева Л. В., Равич Ю. И., Зарубо С. В., Гарцман К. Г. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 10. С. 1746—1749.
- [92] Прокофьева Л. В., Жумаксаков Ш. М., Майлина Х. Р. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 2. С. 310—313.
- [93] Кайданов В. И., Иорданишвили Е. К., Наумов В. Н., Немов С. А., Равич Ю. И. // Тез. докл. Всес. сем. «Полупроводниковые материалы для термоэлектрических преобразователей». Л., 1985. С. 34.
- [94] Кайданов В. И., Иорданишвили Е. К., Наумов В. Н., Немов С. А., Равич Ю. И. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 6. С. 1102—1103.

Государственный
технический университет
Санкт-Петербург
Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Получен 20.07.1991
Принят к печати 18.07.1991