

Влияние рассеяния фононов на нейтральных и заряженных примесных центрах на теплопроводность решетки в PbTe: (Tl,Na)

© М.К. Житинская, С.А. Немов, Ю.И. Равич

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

(Поступила в Редакцию 11 ноября 1997 г.)

Получены экспериментальные данные по влиянию примесей таллия и натрия на теплопроводность решетки PbTe при комнатной температуре. Поскольку поляризация кристаллической решетки халькогенидов свинца вблизи заряженных примесей велика, влияние примесей на решеточную теплопроводность существенно зависит от их зарядового состояния. Это свойство исследуемого материала использовано для определения зарядового состояния примеси таллия в PbTe. Полученные результаты свидетельствуют в пользу модели квазилокальных примесных состояний таллия, предполагающей небольшую величину энергии корреляции электронов на примесном центре.

При легировании PbTe таллием на фоне спектра валентной зоны образуется полоса примесных резонансных состояний [1,2]. Введение в теллурид свинца наряду с таллием дополнительной электроактивной примеси, например акцептора — Na, позволяет в широких пределах изменять степень заполнения примесных состояний Tl; другими словами, их зарядовое состояние [2,3]. Из этих же опытов по двойному легированию PbTe следует, что в примесной полосе Tl имеются два состояния на атом примеси.

Однако вопрос о соотношении энергий одно- и двухэлектронных состояний на примесном центре Tl, т. е. о знаке и величине энергии корреляции, остается до сих пор дискуссионным [1,2,4]. В частности, в работах [2,3] для объяснения резкого снижения подвижности при 4.2 К в монокристаллах PbTe:Tl с уровнем Ферми, расположенным в пределах полосы примесных состояний, предполагается, что энергия корреляции электронов на примесном центре Tl весьма мала. В этом случае резонансное рассеяние дырок в одноэлектронные примесные состояния приводит к изменению энергетической

зависимости времени релаксации, к снижению подвижности и к изменению соотношения между кинетическими коэффициентами.

Дополнительную информацию о зарядовом состоянии примеси в PbTe можно получить из данных по ее влиянию на решеточную составляющую теплопроводности. Известно, что эффективное сечение рассеяния фононов Φ на заряженной примеси в теллуриде свинца в несколько раз превосходит сечение рассеяния на нейтральных примесях [5]. Это обстоятельство было использовано Кайдановым и др. [6] для изучения зарядового состояния примеси In в PbTe.

В настоящей работе приведены результаты исследования теплопроводности (κ) образцов PbTe, легированных Tl и Na, при комнатной температуре. Содержание примеси таллия N_{Tl} было постоянным и составляло 2 at.%, содержание примеси натрия N_{Na} изменялось в пределах от 0 до 2.5 at.%. Состав исследованных образцов и их электрофизические параметры приведены в таблице. Образцы были изготовлены по обычной металлокерамической технологии, включающей гомо-

Электрофизические параметры образцов

Состав основы	Концентрация введенной примеси, at.%	$p \cdot 10^{-19}, \text{cm}^{-3}$ (77 K)	$\sigma, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (300 K)	$\kappa, \text{mW}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ (300 K)	$\alpha, \mu\text{V}/\text{K}$ (300 K)
PbTe	Tl				
	0.3	2.0	210	16	
	1.0	7.74		20.6	
	2.0	10.0	460	17	103
Pb _{0.98} Tl _{0.02} Te	Na				
	0	10.0	460	17	103
	0.25	10.0	470	18.4	108
	0.60	9.1	406	18.9	—
	0.90	8.0	454	19.1	—
	1.20	6.7	412	19.3	—
	1.50	5.7	646	19.6	130
	2.0	7.8	730	20.0	122
	2.5	13.0	1250	20.2	113

генизирующий отжиг образцов при 650°C в течение 100 h. Состав образцов и однородность распределения примесей контролировались с помощью микрорентгеновского анализа.

Измерения теплопроводности проводились при комнатной температуре. Наряду с удельной теплопроводностью мы измеряли коэффициенты Холла R , Зеебека α и удельной электропроводности σ , значения которых использовались при расчете электронной составляющей теплопроводности $\kappa_e = (k_0/e)^2 L \sigma T$, где L — число Лоренца. Точность измерения коэффициента удельной электропроводности была не хуже 5%. Контрольные измерения κ образцов PbTe:Na с концентрациями дырок $p = 1.25 \cdot 10^{20}$ и $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ показали хорошее согласие с литературными данными [7] как величины теплопроводности, так и решеточного сопротивления W_l , определенного из вклада решетки в теплопроводность $W_l = \kappa_l^{-1} = (\kappa - \kappa_e)^{-1}$. Погрешность в определении W_l может быть несколько выше из-за неточности в определении удельной электропроводности и в расчете числа Лоренца, но не превышает, по нашим оценкам, 10–15% для большинства исследованных образцов и 20% для образцов с высокой концентрацией дырок и с большим вкладом электронной составляющей в полную теплопроводность, $\kappa_e \cong (0.5-0.7)\kappa$. При расчете κ_e число Лоренца принималось равным своему значению для вырожденной статистики $L = \pi^2/3 = 3.29$. При этом мы опирались на следующие соображения: во-первых, концентрация свободных носителей тока дырок в исследуемых образцах была большой ($p = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$); во-вторых, по данным [8], при расчете κ_e вклад в нее от зоны легких дырок является преобладающим по сравнению с вкладом от зоны тяжелых дырок.

Рассмотрим полученные результаты. Из рис. 1 (кривая 1) видно, что полная теплопроводность образцов PbTe:Тl при изменении количества введенных атомов таллия от 0 до 2 ат.% практически остается постоянной

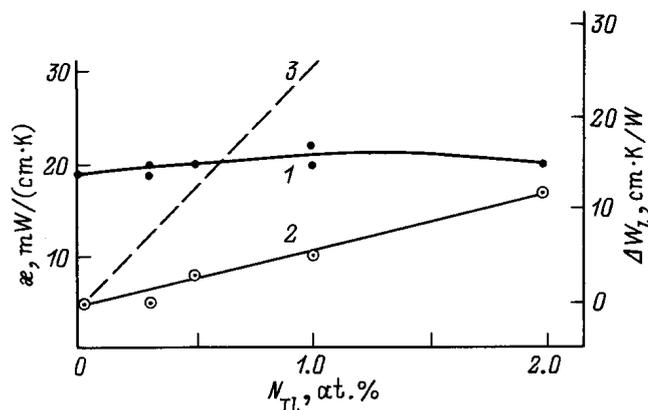


Рис. 1. Зависимости теплопроводности κ (1) и дополнительного сопротивления решетки ΔW_l (2, 3) от количества введенной примеси таллия N_{Tl} в PbTe при 300 K. 2 — ΔW_l , рассчитанное по формуле $\Delta W_l = (\kappa'_{PbTe: Tl})^{-1} - (\kappa'_{PbTe})^{-1}$, 3 — ΔW_l , вносимое заряженной примесью I [5].

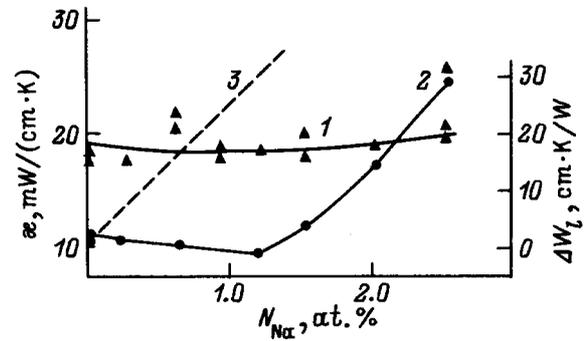


Рис. 2. Зависимости теплопроводности κ (1) и дополнительного сопротивления решетки ΔW_l (2, 3) от количества введенной примеси натрия N_{Na} в PbTe: Tl при 300 K. $N_{Tl} = 2 \text{ at.}\%$ во всех образцах. 2 — $\Delta W_l = (\kappa'_{PbTe: Tl: Na})^{-1} - (\kappa'_{PbTe: Tl})^{-1}$, 3 — ΔW_l , вносимое заряженной примесью I [5].

и составляет 20 mW/(cm · K), как и в PbTe:In [6]. Практически постоянной оказалась полная теплопроводность образцов PbTe: Tl, легированных дополнительно атомами натрия $0 < N_{Na} < 2.0 \text{ at.}\%$.

Наибольший интерес представляют данные по дополнительному сопротивлению решетки. Во всем интервале изменения концентрации таллия (кривая 2 на рис. 1) зависимость $\Delta W_l = f(N_{Tl})$ носит линейный характер. При дополнительном легировании натрием образцов PbTe, содержащих 2 ат.% Tl (кривая 2 на рис. 2), наблюдались следующие особенности. При изменении концентрации Na от 0 до 1.2 ат.% сопротивление решетки W_l практически не изменялось, а по абсолютной величине при $N_{Na} = 0$ соответствовало значению W_l для PbTe, легированного 2 ат.% Tl. При увеличении содержания натрия $N_{Na} > 1.2 \text{ at.}\%$ величина W_l резко возрастала, причем этот рост заметно превышает погрешности эксперимента.

Проанализируем полученную зависимость $W_l = f(N_{Na})$. Будем считать, что изменение W_l связано с особенностями рассеяния фононов в PbTe при одновременном легировании его Tl и Na. Тогда из данных по теплопроводности с помощью формулы Иоффе [5] можно оценить сечение рассеяния фононов Φ

$$\kappa/\kappa_0 = W_l/W_0 = 1 + (N/N_0)\Phi(l_0/a), \quad (1)$$

где N — концентрация примесей, N_0 — число атомов вещества в 1 cm^{-3} , a — расстояние между соседними атомами, l_0 — средняя длина свободного пробега фонона в кристалле без примесей, Φ — коэффициент в формуле $S = \Phi a^2$ (S — сечение рассеяния фонона на примеси), κ и κ_0 , W_l и W_0 — решеточная теплопроводность и тепловое сопротивление решетки в кристалле с примесью и без нее соответственно.

Оказалось, что при введении одной примеси таллия сечение рассеяния фононов Φ уменьшается при увеличении содержания Tl в PbTe. Это уменьшение невелико, и можно считать $\Phi_{Tl} \cong 1.9$. Зависимость же сечения

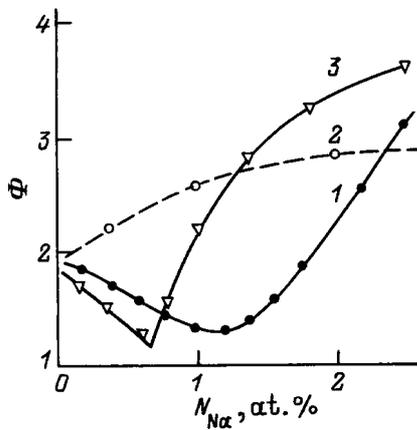


Рис. 3. Зависимость сечения рассеяния фононов Φ от концентрации примесных атомов натрия в $\text{PbTe}:(\text{Tl},\text{Na})$. 1 — расчет Φ по формуле Иоффе [5], 2, 3 — усредненное значение $\bar{\Phi}$, рассчитанное по формулам (2) и (3) соответственно.

рассеяния от содержания натрия для образцов $\text{PbTe}:\text{Tl}$ с $N_{\text{Na}} = 2 \text{ at.}\%$ имеет немонотонный характер (кривая 1 на рис. 3). При введении в $\text{PbTe}:\text{Tl}$ натрия Φ сначала уменьшается, а затем, начиная с $N_{\text{Na}} = 1.2 \text{ at.}\%$, растет.

Как уже отмечалось выше при обсуждении результатов будем основываться на гипотезе о доминирующем вкладе в сечение рассеяния фононов поляризационного искажения кристаллической решетки заряженной примесью [5]. Если рассчитать усредненное сечение рассеяния фононов в системе $\text{PbTe}:(\text{Tl},\text{Na})$ по формуле

$$\bar{\Phi} = (\Phi_{\text{Tl}}N_{\text{Tl}} + \Phi_{\text{Na}}N_{\text{Na}})/(N_{\text{Tl}} + N_{\text{Na}}), \quad (2)$$

то при не зависящих от концентрации N_{Na} сечениях рассеяния фононов на атомах таллия Φ_{Tl} получается монотонно растущая зависимость $\bar{\Phi}$ от N_{Na} . В частности, на рис. 3 (кривая 2) изображена зависимость $\bar{\Phi}(N_{\text{Na}})$ для значений $\Phi_{\text{Na}} = 4$, близких к сечению рассеяния фононов любой заряженной примесью в PbTe [5], и $\Phi_{\text{Tl}} = 1.9$ (величина, подобранная нами). Таким образом, необходимо предположить, что сечение рассеяния атомами таллия зависит от концентрации натрия вследствие изменения отношения содержания заряженных и нейтральных атомов Tl при дополнительном легировании.

Для объяснения этой особенности привлечем модель квазилокальных примесных состояний. Как отмечалось выше, согласно [1,2], легирование таллием, замещающим свинец, приводит к образованию примесного уровня ниже потолка валентной зоны, существенно уширенного благодаря главным образом резонансному рассеянию. Экспериментально установлено [3], что примесная полоса содержит два электронных состояния на каждый атом примеси.

В образцах PbTe , легированных только примесью Tl, большинство атомов Tl нейтрально; отрицательно заряжена часть примесных атомов, равная концентрации дырок p в валентной зоне. Введение малого количества

дополнительной примеси Na ($N_{\text{Na}} < p$) уменьшает долю заряженных атомов. При больших содержаниях дополнительной примеси ($N_{\text{Na}} > p$) атомы Tl заряжаются положительно.

Иными словами, благодаря амфотерности свойств примесных состояний таллия в PbTe при дополнительном легировании донорной или акцепторной примесью изменяется степень заполнения квазилокальных состояний Tl (вплоть до полного опустошения или заполнения полосы электронами). При этом изменяется соотношение между заряженными и нейтральными примесными центрами. Усредненное сечение рассеяния $\bar{\Phi}$ при этом будет иметь вид

$$\bar{\Phi} = [\Phi_{\text{Tl}}^0 N_{\text{Tl}} \pm \Phi_{\text{Tl}}(N_{\text{Na}} - p) \pm \Phi_{\text{Tl}}^{\text{ch}}(p - N_{\text{Na}}) + \Phi_{\text{Na}}^{\text{ch}} N_{\text{Na}}] / (N_{\text{Tl}} + N_{\text{Na}}), \quad (3)$$

причем знак $+$ ($-$) берется при $N_{\text{Na}} < p$ (при $N_{\text{Na}} > p$), где p — концентрация дырок в валентной зоне, Φ_{Tl}^0 — сечение рассеяния фононов на нейтральной примеси Tl, $\Phi_{\text{Tl}}^{\text{ch}}$ — сечение рассеяния фононов на заряженной примеси Tl. Вычисленное по формуле (3) из данных рис. 3 сечение рассеяния на нейтральных атомах таллия оказалось равным $\Phi_{\text{Tl}}^0 \cong 0.74$, а на заряженных $\Phi_{\text{Tl}}^{\text{ch}} \cong 4.7$, что хорошо согласуется с гипотезой о доминирующем вкладе в сечение рассеяния фононов поляризационного искажения решетки заряженной примесью. Используя полученные значения Φ_{Tl}^0 , $\Phi_{\text{Tl}}^{\text{ch}}$ и считая $\Phi_{\text{Na}}^{\text{ch}} = 3.7$, мы рассчитали зависимость $\Phi = f(N_{\text{Na}})$ (кривая 3 на рис. 3). Наблюдается качественное согласие с экспериментом.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные по теплопроводности в $\text{PbTe}:(\text{Tl},\text{Na})$ удается объяснить на основе предположения, что часть атомов Tl, зависящая от концентрации дополнительной примеси Na, находится в нейтральном состоянии. Это означает, что к примеси Tl в PbTe неприменима модель с отрицательной хаббардовской энергией [4].

Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН **145**, 51 (1985).
- [2] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП **26**, 2, 201 (1992).
- [3] В.И. Кайданов, С.А. Немов, А.М. Зайцев. ФТП **19**, 2, 268 (1985).
- [4] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. ФТП **15**, 4, 625 (1981).
- [5] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe , PbS . Наука, М. (1968).
- [6] М.К. Житинская, В.И. Кайданов, С.А. Немов, А.Б. Нуромский. ФТТ **33**, 5, 1597 (1991).
- [7] Е.Д. Девяткова, И.А. Смирнов. ФТТ **3**, 8, 2298 (1961).
- [8] И.А. Смирнов, М.Н. Виноградова, Н.В. Коломоец, Л.М. Сысоева. ФТТ **9**, 9, 2638 (1967).