

# Число Лоренца и фактор Холла в вырожденных полупроводниках при резонансном рассеянии носителей тока

© Л.В. Прокофьева<sup>†</sup>, А.А. Шабалдин, В.А. Корчагин\*, С.А. Немов\*, Ю.И. Равич\*

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

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

(Получена 19 декабря 2007 г. Принята к печати 29 декабря 2007 г.)

В сильно вырожденных полупроводниках вследствие сильной зависимости времени релаксации от энергии при резонансном рассеянии носителей число Лоренца  $L$  и фактор Холла  $A_R$  существенно отличаются от универсальных постоянных  $\pi^2/3$  и 1 соответственно. Величины  $L$  и  $A_R$  вычисляются при различных значениях ширины резонансной примесной полосы, заполнения полосы носителями тока и относительного вклада резонансного рассеяния. Обсуждаются имеющиеся в литературе данные о ширине полосы примесных состояний таллия в теллуриде свинца, где наблюдалось сильное резонансное рассеяние дырок. Ранее полученные данные об энергии резонансных состояний Тl в РbТе корректируются с учетом вычисленного фактора Холла. Анализ экспериментальных данных по зависимости теплопроводности РbТе:Тl от температуры и содержания дополнительной примеси Na, во-первых, показывает, что рассеяние фононов на областях поляризации вокруг заряженных примесных атомов пренебрежимо мало, во-вторых, подтверждает результаты теоретических расчетов числа Лоренца при доминирующем резонансном рассеянии дырок.

PACS: 71.20.Nr, 72.10.Fk, 72.15.Jf

## 1. Введение

Обычно в вырожденных полупроводниках время релаксации (как и плотность состояний носителей тока) относительно слабо изменяется в пределах энергетического слоя толщиной  $\sim k_B T$  ( $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана) вблизи химического потенциала. Это дает возможность при вычислении кинетических коэффициентов производить разложение всех подынтегральных выражений, кроме  $-\partial f/\partial \varepsilon$ , по степеням  $(\varepsilon - \mu^*)$  (здесь  $\mu^*$  — приведенный химический потенциал,  $\varepsilon$  — энергия носителей,  $f$  — функция распределения Ферми–Дирака). При этом безразмерные величины  $A_R$  (фактор Холла) и  $L$  (число Лоренца в единицах  $(k_B/e)^2$ ,  $e$  — заряд электрона) оказываются равными универсальным постоянным:  $A_R = 1$  и  $L \equiv L_0 = \pi^2/3$  [1].

Резонансное рассеяние носителей тока обладает селективным характером: эффективно рассеиваются только носители с энергией, близкой к энергии резонансных состояний, время релаксации резко зависит от энергии и даже в относительно тонком слое  $k_B T$  может изменяться значительно. Это делает некорректным упомянутый выше обычный метод расчета и может, в частности, приводить к существенному отклонению числа Лоренца и фактора Холла от указанных универсальных констант.

Сильное резонансное рассеяние дырок наблюдалось и исследовалось при легировании РbТе таллием [2–5]. Между тем при определении положения резонансных примесных уровней Тl из холловской концентрации дырок фактор Холла принимался равным  $A_R = 1$  [5,6]. При разделении электронной и решеточной составляющих

теплопроводности РbТе:Тl (с целью определения зарядового состояния атомов Тl) число Лоренца считалось равным  $L_0$  [7].

В настоящей работе ставится задача выяснить, насколько велико влияние резонансного рассеяния на фактор Холла и число Лоренца в вырожденных образцах при различных значениях параметров резонансных состояний, и скорректировать результаты анализа экспериментальных данных для РbТе:Тl.

## 2. Основные соотношения

Вычисляя кинетические коэффициенты в вырожденных полупроводниках при наличии селективного резонансного рассеяния, в отличие от обычного метода Зоммерфельда, нельзя разлагать в степенной ряд не только функцию  $-\partial f/\partial \varepsilon$ , но и время релаксации. Выражения для некоторых кинетических коэффициентов, включая число Лоренца  $L$ , были выведены ранее [4]. В настоящей работе тем же методом получена формула для фактора Холла  $A_T$ , отличие которого от единицы обусловлено зависимостью времени релаксации от энергии; окончательное выражение для фактора Холла получается после учета многоэллипсоидного характера структуры валентной зоны в РbТе.

Мы предполагаем, что в соответствии с полученными ранее результатами [5,8] основной причиной уширения примесной полосы Тl в РbТе является гибридизация примесных и зонных состояний, или конечность времени жизни дырки в локализованном на атоме Тl состоянии. Этот процесс приводит к конечной ширине примесной полосы ( $\Gamma$ ) и к следующей зависимости времени резо-

<sup>†</sup> E-mail: l.prokofieva@mail.ioffe.ru  
l.prokofieva@gmail.com

нансного рассеяния от энергии:

$$\tau_{\text{res}} = a \left[ 1 + \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{\Gamma/2} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где  $\varepsilon_i$  — энергия, соответствующая середине полосы резонансных состояний,  $a$  — константа. Предполагаем, что кроме резонансного имеет место обычное рассеяние, например на акустических фонах, описываемое временем релаксации  $\tau_0$ , которое можно считать постоянным в пределах слоя  $k_B T$ . Число Лоренца  $L$  в единицах  $(k_B/e)^2$  и фактор Холла  $A_r$  выражаются через интегралы

$$I_{n,m} = \int_{-\mu^*}^{\infty} \left( -\frac{\partial f}{\partial x} \right) x^n \left[ 1 + \frac{A}{1 + \left( \frac{x}{\Gamma^*/2} + M \right)^2} \right]^{-m} dx, \quad (2)$$

где  $n, m$  — целые числа, следующим образом:

$$L = \frac{I_{2,1}}{I_{0,1}} - \left( \frac{I_{1,1} + I_{2,1}/\mu^*}{I_{0,1}} \right)^2, \quad (3)$$

$$A_r = \frac{I_{0,2}}{I_{0,1}^2}. \quad (4)$$

В формулах (2)–(4) введены следующие безразмерные величины:

$$x = \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}, \quad \Gamma^* = \frac{\Gamma}{k_B T},$$

$$A = \frac{\tau_0}{a}, \quad M = \frac{\mu - \varepsilon_i}{\Gamma/2}.$$

Константа  $A$  характеризует относительный вклад резонансного рассеяния при энергии  $\varepsilon = \varepsilon_i$ , параметр  $M$  — отступление химического потенциала от центра примесной полосы. Поскольку в области резонансного рассеяния химический потенциал  $\mu$  близок к  $\varepsilon_i$  (пиннинг химического потенциала), параметр  $M$  нельзя вычислять через независимо определенные величины  $\mu$  и  $\varepsilon_i$ , а следует связать с коэффициентом заполнения примесной полосы дырками

$$k_h = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg M, \quad (5)$$

который выражается через концентрации примеси таллия, дырок и дополнительных доноров и акцепторов (подробнее см., например, в [5]). В частности, без дополнительного легирования  $k_h \approx 0.3$  при высоких концентрациях таллия,  $N_{\text{Tl}} = 2 \text{ ат\%}$ .

### 3. Ширина примесной полосы и другие исходные параметры

Выбор параметров, необходимых для расчета интегралов (2), является существенной частью работы. В частности, ширина примесной полосы  $\Gamma$  не может быть получена без привлечения имеющихся в литературе экспериментальных данных, которые не вполне

**Таблица 1.** Исходные параметры и результаты численных расчетов для PbTe:P

Параметры	$N_{\text{Tl}} < 0.5 \text{ ат\%}$		$N_{\text{Tl}} \approx 2 \text{ ат\%}$	
	$\sim 100 \text{ K}$	$\sim 300 \text{ K}$	$\sim 100 \text{ K}$	$\sim 300 \text{ K}$
$\Gamma^*/2$	1	1	2.5	2.5
$A$	22	6	10	3
$L_{\text{max}}$	6.5	5.1	4.8	4.2
$A_r (-1 \leq M \leq 1)$	1.7	1.3	1.2	1.1

полны и точны. К счастью, вычисляемые нами величины относительно слабо зависят от параметра  $\Gamma$ , так что нам достаточно знать его приближенное значение для каждой области температур и концентраций таллия.

Наиболее надежные оценки величины  $\Gamma$  были получены при температурах  $\sim (80-120) \text{ K}$  и относительно низких (0.5 ат% и ниже) содержаниях примеси Tl путем анализа зависимости термоэдс от концентрации дырок [9].<sup>1</sup> Этот анализ дал значение  $\Gamma \approx 0.02 \text{ эВ}$  при 120 K, что соответствует  $\Gamma^*/2 = 1$ . При высоких содержаниях Tl (1.5–2 ат%) величина  $\Gamma$  повышается в 2–3 раза, т.е.  $\Gamma^* = (2.5 \pm 0.5)$  в согласии с полученными позднее результатами [10]. Значения  $\Gamma$ , полученные из измерений низкотемпературной теплоемкости [11] и температуры перехода в сверхпроводящее состояние [12], также находятся в соответствии с приведенными выше величинами, хотя были найдены при существенно более низких температурах,  $\sim 1 \text{ K}$ .

Для высокотемпературных значений  $\Gamma$  имеются только оптические данные. Согласно анализу измерений оптического поглощения, проведенных на образцах с относительно низким содержанием Tl [13], при повышении температуры от 120 до 300 K величина  $\Gamma$  увеличивается приблизительно в 3 раза, т.е. параметр  $\Gamma^*$  слабо зависит от температуры и можно считать  $\Gamma^*/2 \approx 1$  во всем диапазоне температур 100–300 K. За неимением экспериментальных данных для высоких концентраций и температур примем в расчетах, что  $\Gamma^*$  слабо зависит от температуры и при высоких содержаниях Tl,  $\Gamma^*/2 \approx 2.5$  (табл. 1).

Обсудим возможные причины существенной зависимости ширины примесной полосы от температуры и концентрации Tl. Пользуясь выражением для вероятности перехода электрона из примесного состояния в зонное ( $W$ ), можно написать формулу для оценки  $\Gamma$  (см., например, [14]):

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau_1} = \hbar W = 2\pi |\Delta|^2 g(\varepsilon_i), \quad (6)$$

где  $\tau_1$  — время жизни электрона в примесном состоянии,  $g(\varepsilon_i)$  — плотность блоховских состояний в

<sup>1</sup> В обзорах [3,5] ошибочно указано, что эти оценки  $\Gamma$  при  $T \approx 100 \text{ K}$  получены из опубликованных в той же статье [9] данных по оптическому поглощению, которые в действительности анализировались при комнатной температуре.

разрешенной зоне при энергии  $\varepsilon = \varepsilon_i$ ,  $\Delta$  — матричный элемент перехода из примесного в зонное состояние. Основанием к использованию формулы (6) для оценки  $\Gamma$  является сделанный авторами [8] вывод, что уширение примесного уровня  $\Gamma$  в РbТе обусловлено главным образом гибридизацией примесных и зонных состояний, т. е. конечностью времени жизни  $\tau_1$ .

Из пропорциональности  $\Gamma \propto g(\varepsilon_i)$  следует, во-первых, что  $\Gamma \propto (m_d^*)^{3/2}$ , где эффективная масса плотности состояний  $m_d^*$  заметно растет с температурой, в РbТе  $m_d^* \propto T^{0.5}$  [15]. Эти зависимости удовлетворительно объясняют наблюдаемое температурное изменение  $\Gamma$ . Во-вторых, с ростом температуры край второй валентной зоны приближается к главному экстремуму, что приводит к увеличению вероятности переходов с примесного состояния в зону тяжелых дырок с большой плотностью состояний.

Ростом плотности состояний можно объяснить также увеличение  $\Gamma$  с ростом содержания Тl: при повышении  $N_{\text{Tl}}$  примесная полоса погружается в глубь валентной зоны [6]. О том, что при больших содержаниях Тl резонансная полоса проникает в зону тяжелых дырок, свидетельствует не только рост  $\varepsilon_i$  при увеличении  $N_{\text{Tl}}$ , но и несимметричная форма зависимости плотности примесных состояний от энергии [10,11]: при энергиях дырок выше максимума плотности состояний склон пика значительно более пологий, чем при энергиях меньше  $\varepsilon_i$ , что качественно объясняется увеличением  $\Gamma$  по мере углубления примесных уровней в зону тяжелых дырок.

С помощью формулы (6) можно более детально, чем это делалось ранее [3], обсудить большое различие в свойствах примесей In и Тl в РbТе. Матричный элемент  $\Delta$  существенно зависит от симметрии примесного потенциала, вызывающего электронный переход, и симметрии волновых функций примесных и зонных состояний. Обе примеси III группы замещают свинец в решетке РbТе, и их потенциал обладает кубической симметрией, если за центр симметрии, как обычно, принять катионный узел.

Примесный уровень Тl расположен вблизи вершины валентной зоны, где зонные волновые функции являются функциями  $s$ -типа около узла Рb. Уровень In, напротив, близок к дну зоны проводимости, блоховские функции рядом с атомом Рb имеют вид нечетных  $p$ -функций. Если примесные состояния являются состояниями  $s$ -типа, матричный элемент перехода между примесным состоянием и дном зоны проводимости мал, поэтому мало и уширение уровня In за счет гибридизации, отсутствует также резонансное рассеяние электронов на атомах In при низких температурах. Матричный элемент перехода между примесным состоянием Тl и валентной зоной не содержит малости, обусловленной симметрией, происходит интенсивный обмен электронами между примесным и зонным состояниями, что способствует увеличению ширины полосы  $\Gamma$ , резонансному рассеянию и сверхпроводимости, особенно когда примесные уровни углубляются в валентную зону.

Благодаря обсуждаемой разнице между примесями In и Тl эти примеси различным образом должны поляризовать окружающую кристаллическую решетку. Оценка обратного времени жизни для примесного состояния Тl  $\tau_1^{-1} = \Gamma/\hbar$  по приведенным выше экспериментальным значениям  $\Gamma$  дает величины, в несколько раз превышающие частоту продольных оптических фононов. Это означает, что за время жизни электрона в примесном состоянии ионы Тl не успевают переполаризовать решетку в окрестности Тl и величина диэлектрической поляризации определяется средним по времени ионным зарядом, который по абсолютной величине меньше электронного заряда  $e$ .

В случае примеси In значение  $\Gamma$  по порядку величины меньше, чем для Тl, время жизни  $\tau_1$  примесного состояния In на порядки больше, и за время жизни решетка успевает поляризоваться или деполаризоваться в соответствии с зарядом примесного атома ( $+e$ , 0 или  $-e$  относительно подрешетки Рb). Поляризация решетки вокруг примеси может способствовать автолокализации электрона на примеси In, что еще больше увеличивает  $\tau_1$  и подавляет уширение уровня In, которое не было обнаружено ни в каких экспериментах.

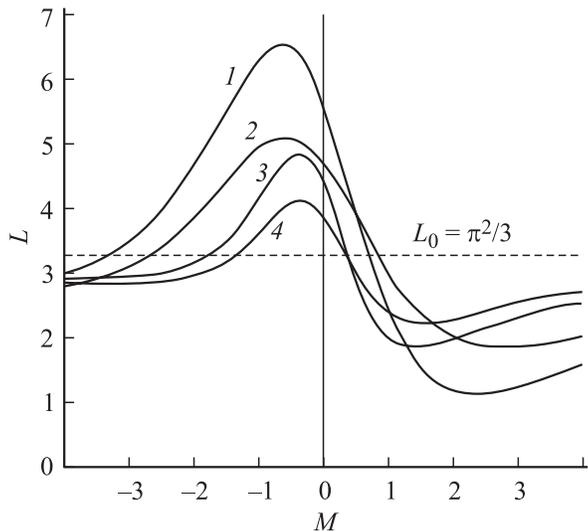
Остановимся теперь на подборе других исходных параметров для расчетов по формулам (2)–(4). Параметр  $A$ , определяющий относительный вклад резонансного рассеяния, в каждом случае подбирался так, чтобы получить соответствующую эксперименту величину  $I_{0,1}$ , определяющую, на сколько падает электропроводность благодаря резонансному рассеянию. Полученные таким путем значения  $A$  приведены в табл. 1.

Параметр  $M$  может изменяться в широких пределах, хотя нас интересует область  $|M| \approx 1-2$ , где следует ожидать эффектов, являющихся целью наших расчетов. Расчеты производились для набора параметров  $M$ , а при сравнении с экспериментом для определения  $M$  использовалась формула (5).

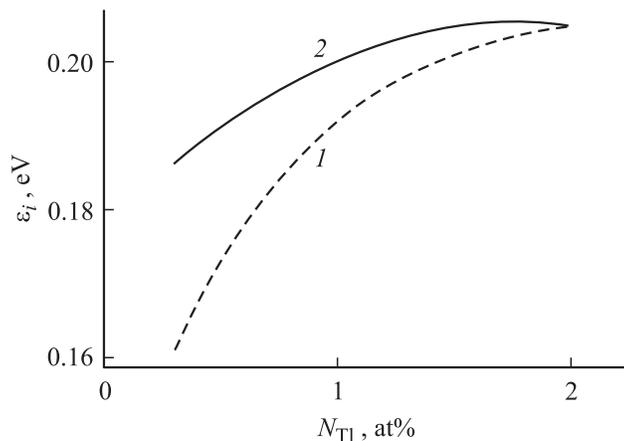
#### 4. Результаты численных расчетов

Были произведены численные расчеты числа Лоренца  $L$  и фактора Холла  $A_T$  по формулам (2)–(4) для различных наборов параметров включая приведенные в табл. 1. Приведенный химический потенциал дырок  $\mu^*$  во всех исследованных образцах РbТе:Тl оказывается не ниже 4–5. Расчеты показали, что вычисляемые величины  $L$  и  $A_T$  в области, где имеется сильное вырождение, почти не зависят от  $\mu^*$ , поэтому основная часть вычислений была выполнена при фиксированном значении  $\mu^* = 6$ .

На рис. 1 изображены зависимости расчетных величин  $L$  от параметра  $M$  при значениях параметров  $A$  и  $\Gamma^*/2$ , соответствующих относительно большому и малому содержаниям Тl и температурам  $\sim 100$  и  $\sim 300$  К (табл. 1). Кривые имеют максимум в области  $M$  между 0 и  $-1$ . Эти значения  $M$  соответствуют заполнению



**Рис. 1.** Расчетные результаты для числа Лоренца как функции параметра заполнения примесной полосы  $M$ .  $\Gamma^*/2 = 1$  (1, 2), 2.5 (3, 4);  $A = 22$  (1), 6 (2), 10 (3), 3 (4).



**Рис. 2.** Глубина залегания резонансного уровня Тl в РbТе при  $T = 77$  К как функция содержания примеси Тl: 1 — при  $A_R = 1$  [6], 2 — при  $A_R$ , полученном с учетом влияния резонансного рассеяния.

примесной полосы дырками при отсутствии дополнительных активных примесей или при их небольших концентрациях. Значение  $L$  вблизи максимума относительно слабо зависит от  $M$  и в 1.5–2 раза выше постоянной  $\pi^2/3$ , т.е. в этой области число Лоренца благодаря резонансному рассеянию заметно выше обычного значения для вырожденных полупроводников. Значения  $L_{\max}$  в максимуме функции  $L(M)$  приведены в табл. 1. Вычисленная зависимость  $L$  от  $\Gamma^*$  имеет пологий максимум в области  $\Gamma^*/2 \approx 1$ , т.е. полученный результат мало чувствителен к погрешностям в оценках  $\Gamma^*$ .

При больших заполнениях примесной полосы дырками,  $M > 0.5$ , число Лоренца меньше  $\pi^2/3$ ; эта область  $M$  соответствует дополнительному легированию

образцов РbТе:Тl акцепторами, например Na, в достаточной концентрации.

Вычисленные значения фактора Холла  $A_T$ , обусловленного резонансным рассеянием, заметно превышают единицу, когда уровень Ферми расположен внутри примесной полосы ( $M$  в пределах от  $-1$  до  $2$ ). В этой области величина  $A_T$  слабо зависит от  $M$ ; соответствующие числа  $A_T$  приведены в табл. 1. Они, как и  $L$ , слабо зависят от  $\Gamma^*/2$ , если  $\Gamma^*/2$  по порядку величины не сильно отличается от единицы.

### 5. Глубина залегания резонансных уровней Тl в РbТе

Величина  $\epsilon_i$  для примесной резонансной полосы таллия обычно считалась [5,6] близкой к величине химического потенциала дырок, которая определялась по холловской концентрации при факторе Холла, равном единице. Произведем коррекцию полученных из экспериментальных данных значений  $\epsilon_i$ , используя фактор Холла, вычисленный с учетом резонансного рассеяния.

Фактор Холла  $A_R$  можно представить в виде произведения  $A_R = A_K A_T$ , где  $A_K$  — фактор, обусловленный сложной многоэллипсоидной структурой валентной зоны РbТе, а  $A_T$  — вычисленный выше фактор. При коэффициенте анизотропии эффективной массы в РbТе  $K \approx 10$

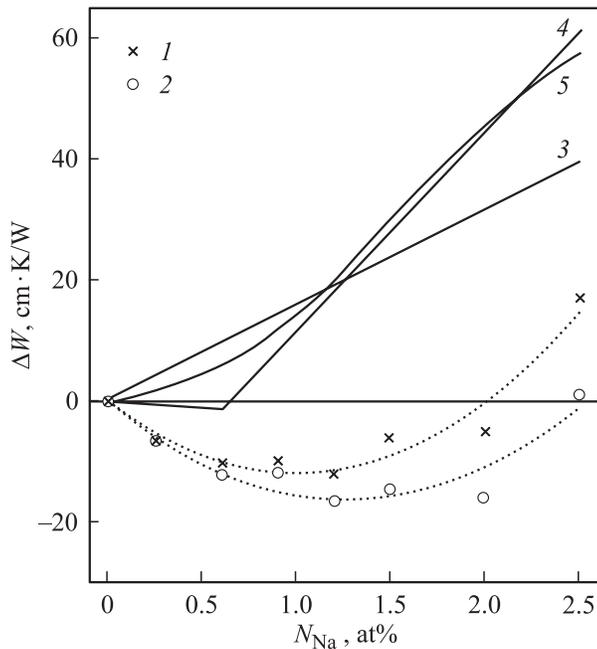
$$A_K = \frac{3K(K+2)}{(2K+1)^2} \approx 0.8. \tag{7}$$

Умножая полученное число на вычисленные нами величины  $A_T$  (табл. 1), можно видеть, что полный фактор Холла  $A_R$  заметно отличен от 1 только при относительно низких содержаниях Тl и температурах  $\sim 100$  К. В этом случае  $A_R = 1.4$  и полученные ранее величины  $\epsilon_i$  требуют уточнения. Результат этой коррекции изображен на рис. 2. При расчете уточненных значений  $\epsilon_i$  из холловской концентрации учитывалась непараболичность валентной зоны, что привело к уменьшению искомой поправки. Из рис. 2 видно, что учет отличия  $A_R$  от единицы уменьшает зависимость глубины залегания от содержания таллия более чем вдвое и делает эту зависимость слабой.

Поскольку производить коррекцию  $\epsilon_i$  при комнатной температуре не нужно, несколько изменяется температурная зависимость глубины залегания:  $\partial \epsilon_i / \partial T \approx -4 \cdot 10^{-4}$  эВ/К вместо полученной ранее величины  $-(2-3) \cdot 10^{-4}$  эВ/К [6].

### 6. Фононная теплопроводность в РbТе:Тl при дополнительном легировании натрием

Рассеяние фононов при двойном легировании РbТе таллием и натрием изучалось ранее [7] с целью определения зарядового состояния атомов Тl, по которому



**Рис. 3.** Изменение решеточного теплового сопротивления  $\Delta W$  при дополнительном легировании натрием PbTe, содержащего 2 ат% Tl. Точки — значения, полученные из экспериментальных данных, при  $L = \pi^2/3$  (1) и при значениях  $L$ , вычисленных с учетом резонансного рассеяния (2), (3–5) — теоретические кривые для различных типов взаимодействия между носителями на примесном центре: 3 — притяжение, 4 — отталкивание, 5 — отсутствие взаимодействия.

можно судить о характере эффективного взаимодействия носителей заряда, находящихся на одном атоме Tl. Примененный метод был основан на представлении [15,16], что каждый положительно или отрицательно заряженный примесный атом рассеивает фононы независимо от других примесей благодаря протяженной области поляризации, возникающей вокруг заряженного центра. Разделение измеряемой полной теплопроводности на электронную и фононную составляющие требует использования числа Лоренца. В вырожденных образцах PbTe:(Tl,Na) число Лоренца в работе [7] принималось равным  $L_0 = \pi^2/3 = 3.29$ , однако, как показано выше, резонансное рассеяние требует коррекции этого числа.

Мы произвели перерасчет полученных в [7] величин, используя кривую 4 на рис. 1, так как измерения теплопроводности проводились при комнатной температуре и содержании таллия 2 ат%. Результаты перерасчета представлены на рис. 3. Значения дополнительного теплового сопротивления решетки  $\Delta W$ , вносимого примесью натрия, оказываются различными, если использовать число Лоренца  $L = L_0$  [7] (точки 1) и вычисленные нами числа  $L$  (точки 2). Однако характер зависимости  $\Delta W$  от содержания дополнительной примеси Na ( $N_{Na}$ ) при указанной коррекции  $L$  не изменяется. В частности, обе кривые, изображенные пунктиром, имеют протяженные участки падения  $\Delta W$  при содержаниях Na до 1–2 ат%.

Эти зависимости сравнивались с расчетными кривыми, полученными при различных предположениях относительно характера взаимодействия между электронами в примесных состояниях.

Кривая 3 на рис. 3 соответствует предположению об эффективном притяжении (энергия взаимодействия  $U < 0$ ) между электронами, локализованными на одной примеси III группы [17]. В этой модели электроны располагаются на примесях Tl попарно и все примесные атомы оказываются обладающими положительным или отрицательным зарядом. При добавлении Na полная концентрация заряженных примесей Tl остается постоянной, и если считать, что дополнительное тепловое сопротивление  $\Delta W$  пропорционально концентрации заряженных центров, то  $\Delta W$  пропорционально концентрации натрия, все атомы которого заряжены отрицательно. Коэффициент пропорциональности между  $\Delta W$  и  $N_{Na}$  был взят из работы [16]. Полученная кривая 3 находится в противоречии с экспериментальными кривыми 1 и 2, как в работе [7] и в аналогичном исследовании теплопроводности PbTe, легированного одновременно индием и йодом [18].

Далее, как и в упомянутой выше работе [7], мы произвели расчет  $\Delta W$ , предполагая, что при добавлении акцепторной примеси Na по мере увеличения концентрации дырок в валентной зоне количество отрицательно заряженных ионов Tl сначала уменьшается, пока все атомы Tl не станут нейтральными, что соответствует локализации одного электрона на каждом атоме Tl. После этого дальнейшее увеличение содержания Na приводит к повышению концентрации положительно заряженных ионов Tl и величина  $\Delta W$  благодаря рассеянию фононов на них увеличивается. При качественных рассуждениях кажется, что такой подход позволяет объяснить существование минимума на кривой  $\Delta W(N_{Na})$ , однако соответствующая расчетная кривая 4 (с изломом) так же далека от экспериментальных кривых, как и кривая 3 для модели с притяжением.

Кроме того, представление о том, что атомы Tl при увеличении  $N_{Na}$  сначала заполняются в среднем одной дыркой на атом, а после перехода химического потенциала через середину примесной полосы теряют еще один электрон, соответствует не отсутствию взаимодействия между электронами на примесях, а отталкиванию между ними ( $U > 0$ ). При отсутствии взаимодействия ( $U = 0$ ) распределение электронов между атомами Tl при данном значении химического потенциала можно описать функцией распределения Гиббса. При этом, в частности, при половинном заполнении примесной полосы ( $\mu = \epsilon_i$ ) лишь 50% атомов Tl оказываются нейтральными, а 25% заряжены положительно и столько же — отрицательно. Мы не приводим здесь результатов расчетов  $\Delta W$  в этой модели, так как они находятся в таком же противоречии с экспериментом, как и описанные выше результаты.

Наконец, мы применили еще одну модель зарядовых состояний атомов Tl, основанную на представлении о сильной гибридизации зонных и примесных состояний

Таблица 2. Параметры исследованных образцов PbTe и PbTe:Тl *p*-типа проводимости

№ образца	Состав	Концентрация дырок $p, 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (77 К)	Подвижность, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (77 К)	Число Лоренца (100 К)
1	Стехиометрический	1.0	30750	
2	—"	1.6	30860	
3	—"	2.3	21440	
4	—"	5.7	10740	
5	С примесью Тl	90	79	
6	—"	63.5	143	5
7	—"	58	172	
8	—"	52.6	320	6.7
9	—"	41	476	
10	—"	30	1040	
11	—"	23	1220	
12	—"	23	1090	
13	—"	9	6950	

в области резонансной полосы. Как было показано в разд. 3 настоящей статьи, время жизни носителей заряда в примесном состоянии  $\hbar/\Gamma$  мал по сравнению с обратной частотой продольных оптических фононов  $\omega_0^{-1}$ , поэтому за время жизни данного зарядового состояния диэлектрическая поляризация окрестности атома Тl не успевает измениться и величина поляризации зависит от среднего по времени ионного заряда примесного атома  $Z_e$ . Это особенно относится к поляризации при содержании таллия  $\sim 2$  ат% и  $T = 300$  К, т.е. к условиям, в которых получены обсуждаемые здесь экспериментальные данные: величина  $\hbar/\Gamma$  на порядок меньше, чем  $\omega_0^{-1}$  ( $\omega_0 = 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$  в PbTe).

Нетрудно показать, что средний заряд, одинаковый для всех атомов Тl, выражается через коэффициент заполнения примесной полосы дырками  $k_h$ . При  $U = 0$

$$Z = 2k_h - 1 = \frac{N_{\text{Na}} - p}{N_{\text{Tl}}}, \quad (8)$$

где  $p$  — концентрация дырок в валентной зоне. В этой модели сечение рассеяния фононов областями поляризации вокруг атомов Тl пропорционально  $Z^2$ , и в результате расчета  $\Delta W$  получаем кривую 5 на рис. 3, также противоречащую экспериментальным данным.

Не получив согласия теории с экспериментом для всех использованных моделей зарядового состояния атомов Тl, мы пересчитали аналогичные кривые для добавочного теплового сопротивления решетки в PbTe:(In,I) [18]. Расхождение теории с экспериментом для всех использованных моделей зарядового состояния атомов In оказалось таким же существенным, как и для Тl. Приходится сделать вывод, что предложенный авторами [19] и использованный впоследствии [7,18] метод определения зарядового состояния атомов III группы в PbTe не подтверждается количественной проверкой.

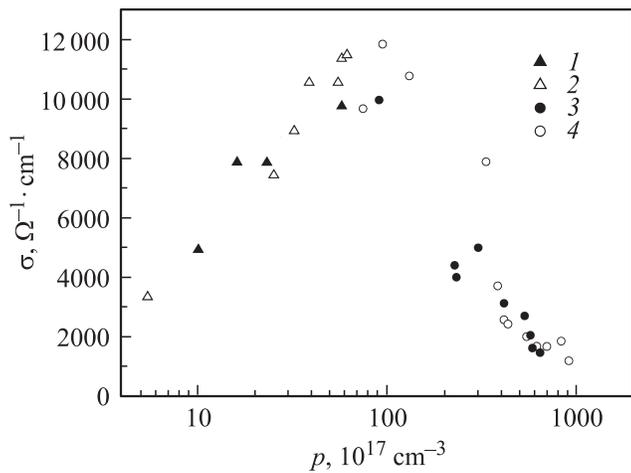
Одним из недостатков метода является предположение, что примесное тепловое сопротивление пропорцио-

нально полному числу однократно заряженных ионов, как положительных, так и отрицательных. Между тем близко расположенные ионы разного знака не усиливают, а взаимно ослабляют поляризацию окрестности ионов. Этот эффект должен существенно проявляться благодаря корреляции в расположении положительных и отрицательных ионов, причем для создания корреляции не требуется диффузии атомов, достаточно перераспределения электронов между ионами одного и того же элемента III группы. Более того, анализ экспериментальных данных для PbTe:Тl без дополнительной примеси, описанный далее в разд. 7, заставил усомниться в существенной роли рассеяния фононов на заряженных примесях в халькогенидах свинца.

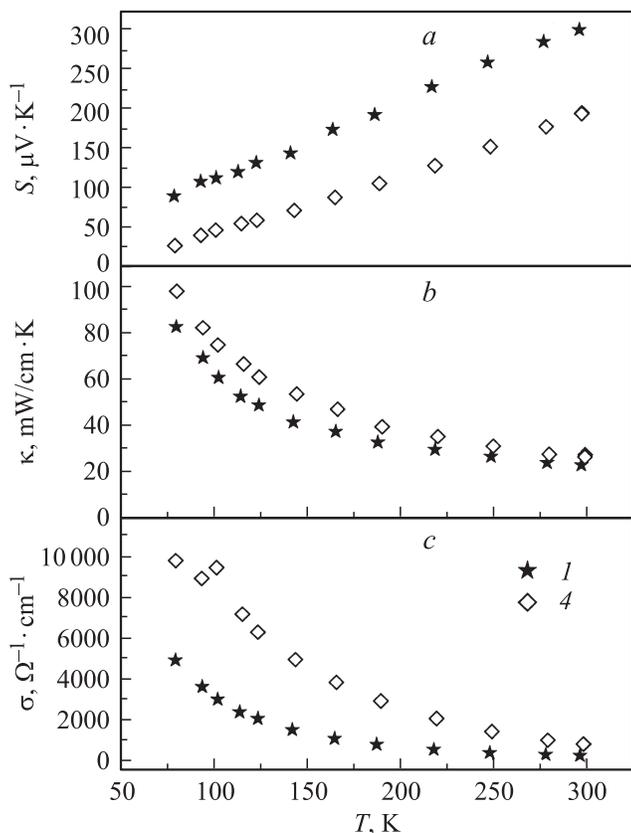
Вывод о несостоятельности метода, использованного в настоящем разделе, не позволил нам получить информацию о числе Лоренца для сравнения с его расчетными значениями. Эту информацию удалось получить при анализе экспериментальных данных по температурной зависимости теплопроводности в кристаллах PbTe:Тl к изложению которого мы переходим.

## 7. Определение числа Лоренца из анализа температурной зависимости теплопроводности PbTe:Тl

Для исследования использовались кристаллические образцы PbTe, выращенные методом Бриджмена. Холловская концентрация дырок  $p$  в не легированных таллием образцах составляла  $(1-5.7) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а при легировании таллием с концентрацией в шихте  $(1-4) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  изменялась в диапазоне  $(0.9-9) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при 77 К (табл. 2). Качество образцов контролировалось путем сопоставления экспериментальных значений электропроводности  $\sigma$  при 77 К



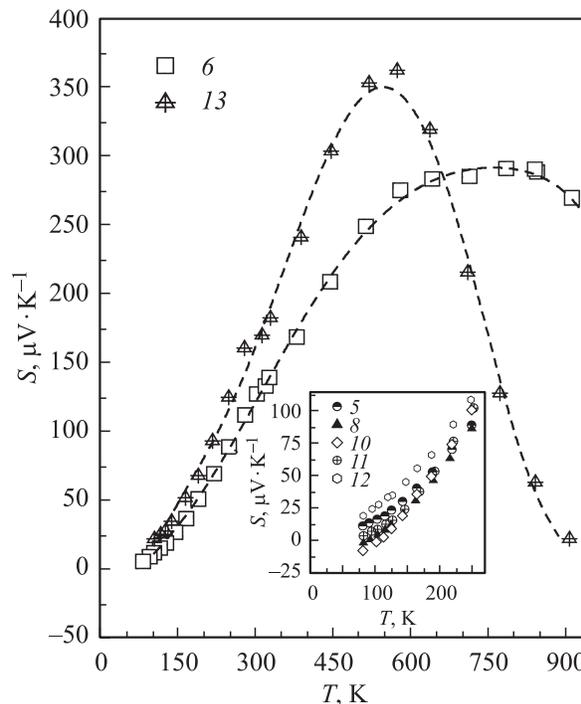
**Рис. 4.** Сопоставление экспериментальных значений  $\sigma$  для исследованных образцов с литературными данными при 77 К: 1, 3 — наши данные; 2 — данные [20] для слабо легированного  $p$ -PbTe; 4 — данные [5] для PbTe:Тl.



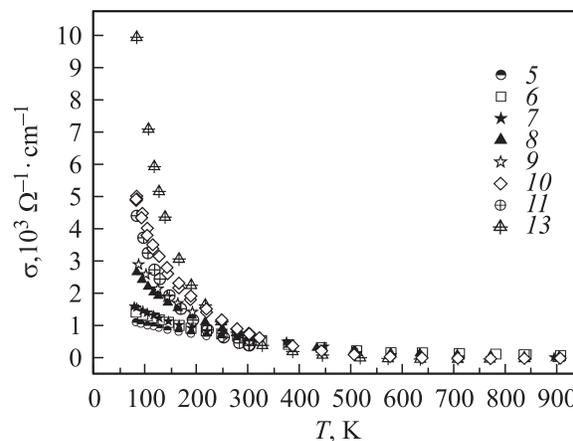
**Рис. 5.** Температурные зависимости кинетических коэффициентов для нелегированных образцов  $p$ -PbTe. Нумерация данных соответствует нумерации образцов в табл. 2.

с литературными данными [4,20]. Величины  $\sigma$  лежали в области значений, характерных для кристаллов PbTe соответствующего состава (рис. 4). На всех образцах были измерены электропроводность ( $\sigma$ ), коэффициенты

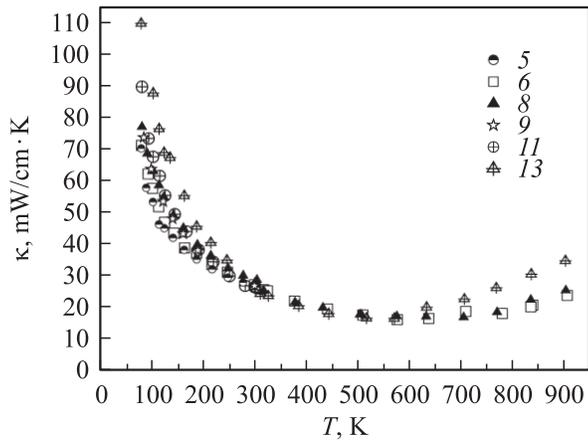
термоэдс ( $S$ ) и теплопроводности ( $\kappa$ ) в интервале  $T = 80\text{--}305$  К; на ряде легированных образцов проведены дополнительные измерения указанных параметров при температурах 300–900 К. Температурное изменение кинетических коэффициентов в нелегированных образцах 1 и 4 с крайними значениями концентрации дырок иллюстрирует рис. 5. На рис. 6–8 представлены температурные зависимости кинетических коэффициентов в легированных образцах PbTe:Тl с разной концентрацией дырок. Как было обнаружено ранее [9], резонансное рас-



**Рис. 6.** Температурные зависимости коэффициента термоэдс  $S$  для образцов PbTe:Тl. На вставке — значения  $S$  в низкотемпературном диапазоне. Нумерация данных соответствует нумерации образцов в табл. 2.



**Рис. 7.** Температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  для образцов PbTe:Тl с разными концентрациями дырок. Нумерация данных соответствует нумерации образцов в табл. 2.

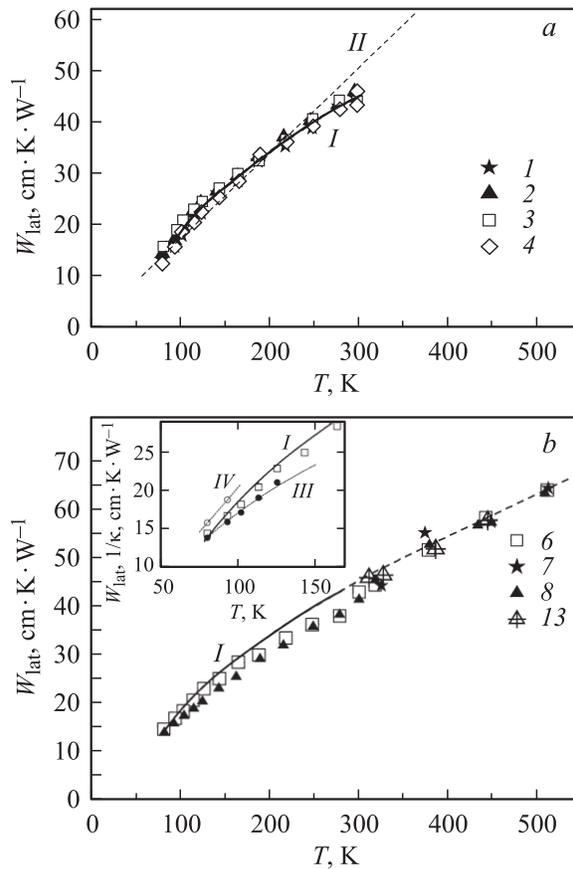


**Рис. 8.** Температурные зависимости теплопроводности в образцах PbTe:P1. Нумерация данных соответствует нумерации образцов в табл. 2.

сеяние при низких температурах приводит к появлению минимума в концентрационной зависимости термоэдс, при этом знак эффекта в окрестностях минимума при температурах, близких к 77 К, изменяется на обратный. Вставка на рис. 6 позволяет наблюдать эту особенность в поведении термоэдс на исследованных образцах.

Приведенные данные по кинетическим коэффициентам были использованы для оценки вкладов фононов и носителей заряда в полную теплопроводность образцов в рамках однозонной параболической модели спектра и акустического механизма рассеяния. На рис. 9, а представлено температурное изменение теплового сопротивления решетки  $W_{lat}$ , полученное для образцов, выращенных из шихты стехиометрического состава. Кривая I соответствует усредненным результатам по данным для исследованных образцов. Здесь же приведена линейная зависимость этого параметра, полученная аналогичным путем в [16] для не легированного примесью PbTe. Если при температурах  $T \leq 250$  К различия в кривых I и II находятся в пределах разброса экспериментальных данных, то при более высоких температурах, особенно при  $T$  значительно выше комнатной, становятся очень существенными. Как будет видно из дальнейшего, использование линейной зависимости II для интерпретации экспериментальных данных для легированных образцов в диапазоне  $T > 300$  К не приводит к положительным результатам. Расхождение в данных по  $W_{lat}$ , по-видимому, связано с большим влиянием межэлектронных столкновений на перенос тепла электронами, чем то, которое было определено в [21]. По экспериментальным данным [21], оно было достаточно велико при низких температурах в чистых образцах  $n$ -PbTe. С повышением температуры и плотности носителей тока роль неупругого рассеяния заметно падала и при комнатных температурах становилась несущественной фактически во всех образцах: рассеяние электронов за счет их соударений не выдерживало конкуренции с

гораздо более интенсивным в этих случаях рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки. Более позднее исследование влияния этого механизма на перенос тепла электронами в PbSe [22] показало, что оно оказывается достаточно большим как при более высоких температурах, так и при более высоких концентрациях носителей заряда. Поэтому можно полагать, что занижение вклада межэлектронных столкновений, уменьшающих число Лоренца  $L_0$  для акустического механизма рассеяния, могло приводить к увеличению расчетных значений теплового сопротивления решетки в чистых образцах при повышенных температурах, а также к переоценке вклада электроактивных примесей галогенов в рассеяние фононов в данном материале [16]. Заметим, что в PbSe рассеяние фононов на атомах галогенов



**Рис. 9.** Тепловое сопротивление решетки как функция температуры. а — экспериментальные данные для образцов PbTe (точки) и усредненная зависимость (I) в сравнении с результатами [16] (II). б — экспериментальные данные для образцов PbTe:P1 (точки) в сравнении с кривой I (см. а), экстраполированной в область высоких температур (штриховой участок). Нумерация данных (точки) соответствует нумерации образцов в табл. 2. На вставке (б) — кривая I (приведена для сравнения) и данные для образца б: точки б — тепловое сопротивление решетки, эксперимент; III — полное тепловое сопротивление  $1/\kappa$ , эксперимент; IV — расчетные значения теплового сопротивления решетки, полученные при использовании числа Лоренца  $L = 10$ , заведомо превосходящего реальную величину.

не обнаружено [22]. Поскольку подвижности дырок в РbТе заметно ниже, чем электронов, роль межэлектронных столкновений в образцах *p*-типа проводимости оказывается меньше. По этой причине выбор образцов *p*-типа для определения фононного вклада в решеточное тепловое сопротивление является предпочтительней.<sup>2</sup>

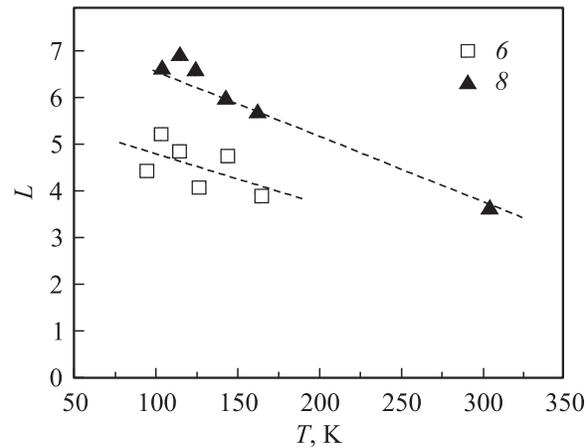
Полученная в настоящей работе кривая *I* показывает, что начиная с температуры  $\sim 160$  К (температура Дебая для продольных оптических фононов в РbТе) скорость возрастания  $W_{\text{lat}}$  с температурой уменьшается, показатель степени *a* в зависимости теплопроводности решетки от температуры  $\kappa_{\text{ph}} \propto T^{-a}$  понижается до величины  $\sim 0.8$ . Это является свидетельством того, что в переносе тепла начинают участвовать оптические фононы. Ранее этот эффект был обнаружен в [23] для РbSe и РbS.

Такая же процедура расчета  $W_{\text{lat}}$  была использована нами и для легированных образцов 6 и 8 с концентрациями дырок, достаточными, чтобы уровень Ферми при 77 К оказался в примесной полосе, а с другой стороны, не слишком высокими, чтобы влиянием зоны тяжелых дырок в первом приближении можно было пренебречь. Результаты расчета для этих образцов представлены на рис. 9, *b* вместе с усредненной кривой *I* для нелегированного *p*-РbТе. Первое, что следует отметить, это более низкие значения  $W_{\text{lat}}$  для легированных образцов в диапазоне 80–250 К. Эта особенность наблюдается для всех исследованных образцов РbТе:Тl: чем ниже концентрация дырок (при этом соответственно выше электропроводность), тем ниже при  $T \leq 200$  К идет кривая  $W_{\text{lat}}(T)$ . Эффект небольшой, но выявляется надежно.<sup>3</sup> При приближении температуры к комнатному значению различия в расчетных данных для образцов с разной концентрацией таллия постепенно исчезают.

Второй эффект, который иллюстрирует рис. 9, *b*, состоит в том, что при  $T > 300$  К значения  $W_{\text{lat}}(T)$  для всех образцов РbТе:Тl ложатся на продолжение кривой *I*, характеризующей РbТе без примесей. Это дает основание полагать, что рассеяние фононов на атомах Тl не дает заметного вклада в тепловое сопротивление решетки. Сделанное заключение находит дополнительное подтверждение в результатах сравнения для образца 6 полного теплового сопротивления (величина, обратная полной теплопроводности образца,  $1/\kappa$ ) (кривая III на вставке к рис. 9, *b*) и величины  $W_{\text{lat}}$ , полученной при использовании для числа Лоренца в диапазоне 80–95 К произвольного значения  $L = 10$  (отрезок IV), очевидно, значительно превосходящего реальную величину *L* для данного случая. Истинное тепловое сопротивление решетки в образце 6 лежит между этими крайними значениями и практически совпадает с его величиной для нелегированного образца.

<sup>2</sup> В [16] образцы имели слишком низкую концентрацию, чтобы можно было пренебрегать вкладом собственных носителей тока при повышенных температурах.

<sup>3</sup> Чтобы не потерять четкости рисунка, приводятся результаты только для двух образцов.



**Рис. 10.** Число Лоренца в РbТе:Тl, полученное из анализа температурной зависимости теплопроводности, описанного в тексте. Нумерация данных соответствует нумерации образцов в табл. 2.

Последний результат позволил использовать кривую *I* для нахождения решеточной составляющей теплопроводности и последующей оценки числа Лоренца в образцах РbТе с доминирующей ролью резонансного рассеяния дырок. Число Лоренца *L* подбиралось таким, чтобы его использование для разделения электронной и фононной составляющих теплопроводности в образцах с таллием давало кривую *I* для решеточного теплового сопротивления. Результаты оценки величины *L* для образцов 6 и 8 в диапазоне 95–160 К, когда влияние дополнительного экстремума в валентной зоне еще относительно невелико при не слишком высоких концентрациях дырок в образцах, представлены на рис. 10. Значения числа Лоренца при низких температурах приблизительно вдвое превышают константу  $L_0 = \pi^2/3$ , в согласии с результатами расчета для резонансного рассеяния, приведенными выше (на рис. 1 и в табл. 1), для относительно малого заполнения примесной полосы Тl дырками ( $M \approx -(0.5-1.0)$ ).

Таким образом, анализ экспериментальной температурной зависимости теплопроводности РbТе:Тl подтвердил расчетные значения числа Лоренца в вырожденных полупроводниках при резонансном рассеянии носителей тока.

## Список литературы

- [1] А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников* (М., Наука, 1978).
- [2] В.И. Кайданов, С.А. Немов. ФТП, **15**, 542 (1981).
- [3] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [4] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **26**, 201 (1992).
- [5] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН, **168**, 817 (1998).
- [6] Т.Р. Машкова, С.А. Немов. ФТП, **19**, 1864 (1985).
- [7] М.К. Житинская, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТТ, **40**, 1206 (1998).

- [8] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич, А.М. Зайцев. ФТП, **17**, 1613 (1983).
- [9] А.Н. Вейс, С.А. Немов. ФТП, **15**, 1237 (1981).
- [10] С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **22**, 1370 (1988).
- [11] П.П. Константинов, С.Н. Лыков, Ю.И. Равич, И.А. Черник. ФТТ, **24**, 3530 (1982).
- [12] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур. Письма ЖЭТФ, **35**, 517 (1982).
- [13] А.Н. Вейс, С.А. Немов. ФТП, **13**, 2384 (1979).
- [14] У. Харрисон. *Теория твердого тела* (М., Мир, 1970) [Пер. с англ.: W.A. Harrison. *Solid State Theory* (N.Y., McGraw-Hill, 1970)].
- [15] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., Наука, 1968) [Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov. *Semiconducting Lead Chalcogenides* (N.Y.-London, Plenum Press, 1970)].
- [16] Е.Д. Девяткова, И.А. Смирнов. ФТТ, **3**, 2298 (1961).
- [17] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. ФТП, **15**, 625 (1981).
- [18] М.К. Житинская, В.И. Кайданов, С.А. Немов, А.Б. Нуромский. ФТТ, **33**, 1597 (1991).
- [19] В.И. Кайданов, А.Б. Нуромский. ФТП, **16**, 554 (1982).
- [20] И.Н. Дубровская, Е.Д. Ненсберг, Г.В. Никитина, Ю.И. Равич. ФТТ, **8**, 2247 (1966).
- [21] Ю.И. Равич, И.А. Смирнов, В.В. Тихонов. ФТП, **1**, 206 (1967).
- [22] Х.Р. Майлина, Ю.А. Никулин, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич. ФТТ, **32**, 493 (1990).
- [23] Г.Т. Алексеева, Е.Т. Крылов. ФТТ, **25**, 3713 (1983).

Редактор Л.В. Шаронова

## Lorenz number and Hall factor in degenerate semiconductors at resonance scattering of current carriers

L.V. Prokofieva, A.A. Shabaldin, V.A. Korchagin\*, S.A. Nemov\*, Yu.I. Ravich\*

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

\* Saint-Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Due to the strong energy dependence of the relaxation time at resonance scattering of carriers, the Lorenz number  $L$  and the Hall factor  $A_R$  essentially differ from the universal constants  $\pi^2/3$  and 1 accordingly in strongly degenerate semiconductors. The values  $L$  and  $A_R$  have been calculated at different widths of the resonance impurity band, extents of filling of the band by carriers and relative contributions of resonance scattering. Data on the band width available are discussed for impurity states of thallium in lead telluride, where the intense resonance scattering of holes had been observed. The data obtained earlier on the resonance states energy for Tl in PbTe were corrected taking into account the calculated Hall factor. An analysis of the experimental data on dependences of thermal conductivity of PbTe:Tl on the temperature and the density of additional dopant Na, first, demonstrates that the scattering of phonons by polarized regions around charged impurities is negligible, secondly, corroborates the results of theoretical calculations of the Lorenz number at dominant resonance scattering of holes.