

Донорное действие редкоземельных металлов в PbTe

© Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич*

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

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

(Получена 29 декабря 1997 г. Принята к печати 31 декабря 1997 г.)

В интервале температур (77–700) К исследованы коэффициенты Холла, термоэдс и электропроводности в PbTe, легированном La, Pr, Sm и Gd. Примесные атомы проявляют донорное действие, эффективность которого растет с температурой, при этом доля электроактивных атомов лантаноидов (Ln) достигает значений, близких либо слегка превышающих половину от их полного числа. Отмечается также уменьшение подвижности электронов и изменение термоэдс относительно соответствующих значений в PbTe(I). При низких температурах коэффициент термоэдс в PbTe(Ln) оказывается выше, а при высоких — ниже, чем в PbTe(I). Полученные данные интерпретируются с учетом полосы примесных резонансных состояний, энергетическое положение и число которых определяются составом и температурой. Из экспериментальных данных следует, что в PbTe с La и Pr заметна роль собственных дефектов донорного типа, образующихся при введении Ln в соотношение LnTe.

Обзор данных по легированию халькогенидов свинца показывает, что большинство примесей (галогены: I, Cl, Br, Na, Tl, In, Ti) проявляет максимум электрической активности при температурах $T \simeq 0$ К; с повышением температуры T эффективность электроактивного действия либо не изменяется (галогены) [1], либо падает [2–5]. Исключение из общего правила, возможно, составляют редкоземельные металлы (РЗМ) с преимущественной валентностью +3. В работе [6] путем анализа температурного поведения термоэдс в PbTe с примесью Sm показано, что концентрация электронов в легированных Sm образцах растет с ростом температуры. В настоящей работе путем измерений концентрации носителей заряда с помощью эффекта Холла этот результат не только подтвержден и дополнительно исследован для Sm, но и распространен на La, Pr и Gd, которые, как и Sm, вводились в PbTe в соотношении LnTe (Ln-лантаноид).

Исследования транспортных свойств проводились на поликристаллах в диапазоне (77–600) К, максимальная концентрация La и Pr составляла 1 ат%, Gd — 2 ат% и Sm — 5 ат%; по данным [6], растворимость последнего в PbTe составляет 10 ат%. Состав образцов, концентрация электронов n , величины подвижности и коэффициента термоэдс S при 77 и 300 К приведены в таблице. Сравнение данных для 77 К показывает, что концентрация электронов зависит от вида примеси и ее концентрации N : она растет с повышением уровня легирования, оставаясь при этом заметно ниже концентрации примесных ионов. Донорное действие Gd в сравнении с другими примесями той же концентрации наиболее слабое, невелико оно и у Sm при концентрации 0.5 ат%; гораздо значительнее отличаются по свойствам La и Pr, их донорное действие в PbTe можно считать одинаковым.

Увеличение концентрации электронов с повышением температуры T является общим свойством исследованных нами образцов (рис. 1 и 2). Как показали измерения эффекта Холла при 4.2 К, уменьшение концентрации с

понижением T продолжается и при $T < 77$ К, при этом эффекта полного вымораживания носителей при $T \rightarrow 0$ К не наблюдается, коэффициент Холла при понижении T от 77 до 4.2 К увеличивается не более чем в 2 раза. Скорость роста концентрации и соответствующий температурный интервал также определяются видом и концентрацией примеси. Относительный рост концентрации максимален в образцах, легированных Gd. В PbTe с 1 ат% Gd в диапазоне (77–600) К он достигает 5 раз, так что максимальная концентрация электронов ($\sim 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 600 К) становится близкой к величине, наблюдаемой для La и Pr при $T < 400$ К; более половины примесных атомов становится электроактивной. Во всех образцах температурная зависимость эффекта Холла наиболее резко проявляется при температурах не выше 400 К, затем для большинства образцов наблюдается насыщение, а в PbTe с Pr (1 ат%) и Sm (свыше 1 ат%) появляется даже слабый обратный эффект (рис. 1). При этом оказывается, что в PbTe с 3 ат% Sm начало температурного роста коэффициента Холла приходится на $T \simeq 480$ К, а с 5 ат% Sm — на $T \simeq 320$ К. В

Ln	N, ат%	77 К			300 К		
		S, мкВ/К	μ , см ² /В·с	n , см ⁻³	S, мкВ/К	μ , см ² /В·с	n , см ⁻³
La	0.5	20	3400	$2.5 \cdot 10^{19}$	58	520	$4.2 \cdot 10^{19}$
La	1.0	13	2100	$4.0 \cdot 10^{19}$	38	330	$8.7 \cdot 10^{19}$
Pr	0.5	—	3800	$2.3 \cdot 10^{19}$	59	450	$5.4 \cdot 10^{19}$
Pr	1.0	17	1900	$4.5 \cdot 10^{19}$	40	320	$1.0 \cdot 10^{20}$
Sm	0.5	—	—	$1.3 \cdot 10^{19}$	100	340	$1.5 \cdot 10^{19}$
Sm	1.0	24	3500	$2.1 \cdot 10^{19}$	44	530	$5.8 \cdot 10^{19}$
Sm	3.0	12	1200	$5.3 \cdot 10^{19}$	23	140	$1.9 \cdot 10^{20}$
Sm	5.0	13	300	$1.3 \cdot 10^{20}$	24	80	$2.8 \cdot 10^{20}$
Gd	0.5	33	6300	$5.5 \cdot 10^{18}$	68	540	$2.4 \cdot 10^{19}$
Gd	1.0	27	6600	$9.3 \cdot 10^{18}$	54	320	$5.1 \cdot 10^{19}$
Gd	2.0	13	1500	$4.3 \cdot 10^{19}$	29	200	$1.5 \cdot 10^{20}$

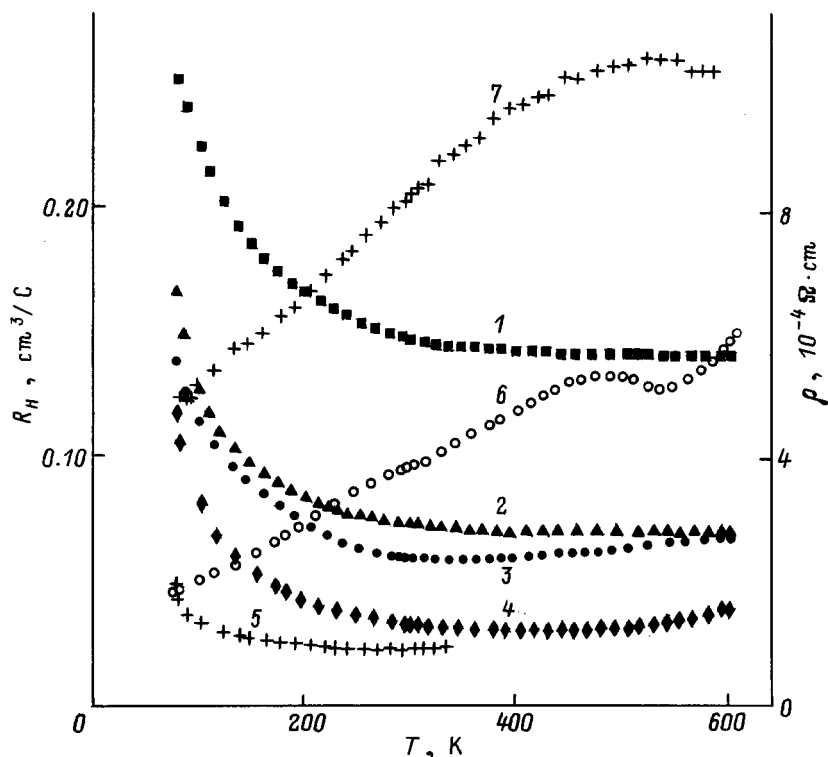


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла R_H (1–5) и удельного сопротивления ρ (6, 7) для PbTe, легированного La, Pr и Sm; типа примеси и концентрация N , ат%: 1 — La, 0.5; 2 — La, 1.0; 3 — Pr, 1.0; 4, 6 — Sm, 3.0; 5, 7 — Sm, 5.0.

последнем образце электронная концентрация достигает максимальных для образцов PbTe(Sm) значений, совпадающих с данными [6] ($2.8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при 300 К). По данным [6], при дальнейшем увеличении концентрации примеси комнатные значения холловской концентрации становятся ниже.

Коэффициент термоэдс в интервале (77–300) К слабо зависит от температуры, что дополнительно подтверждает температурный рост концентрации электронов в легированных Ln образцах: увеличение термоэдс с температурой за счет явной зависимости $S(T)$ компенсируется ее убыванием вследствие повышения n . Что касается величин коэффициента термоэдс, то было проведено сопоставление их со значениями S для PbTe, легированного галогеном, с той же концентрацией электронов. Общая закономерность такова: при достаточно высокой концентрации электронов величина S в PbTe с редкоземельными элементами при низких T оказывается выше, а при высоких температурах ниже, чем в PbTe с галогеном. На рис. 3, а этот эффект иллюстрируют соответствующие кривые для образцов разного легирования: PbTe с 1 ат% Pr и PbTe с варьируемой концентрацией йода, обеспечивающей равенство электронных концентраций в обоих материалах при любой температуре из выбранного диапазона. На рис. 3, б дано относительное (S_{Ln}/S_I) изменение коэффициента термоэдс в зависимости от T для образцов PbTe разного состава. Видно, что количественные характеристики относительного изменения

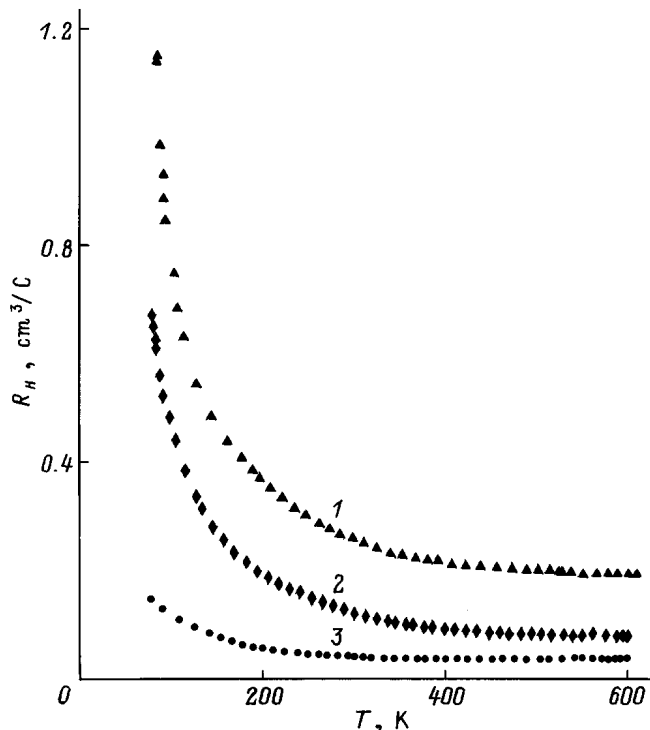


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла R_H для PbTe, легированного Gd. Концентрация гадолиния N , ат%: 1 — 0.5, 2 — 1.0, 3 — 2.0.

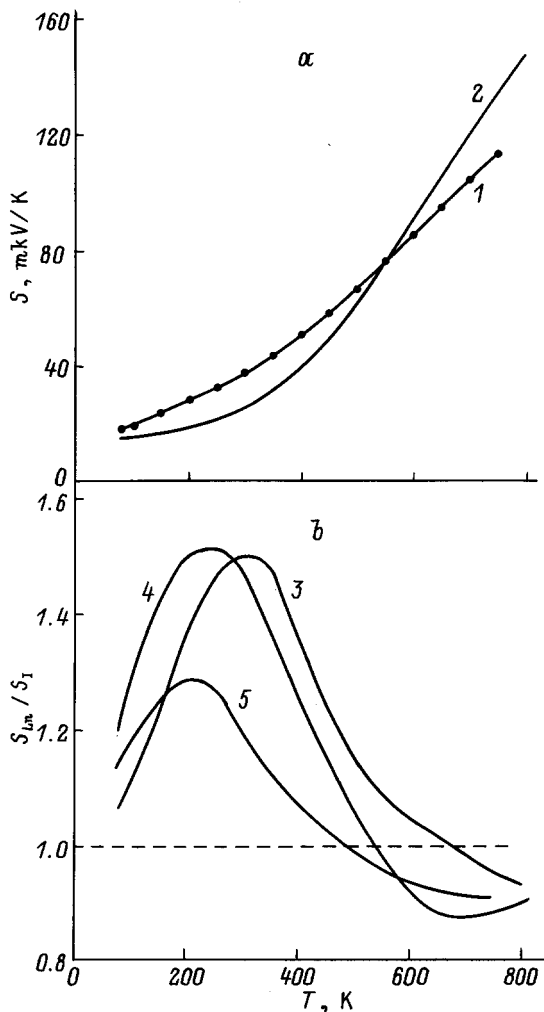


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента термоэдс S (а) и отношения коэффициентов термоэдс S_{Ln}/S_I при легировании РbТе редкоземельными металлами и йодом (б). Тип и концентрация примеси N , ат%: 1 — Pr, 1.0; 2 — I, (1.0–0.8); 3 — Gd, 1.0; 4 — Pr, 1.0; 5 — La, 5.0.

термоэдс в РbТе(Ln) определяются видом и концентрацией примеси. В зависимости от температуры эффект ведет себя немонотонно. Максимальное увеличение S во всех образцах наблюдается при T , близких к комнатной; при высоких T зависимости достигают минимума либо стремятся к нему, при этом отклонение от 1 заметно меньше. При 85 К относительное изменение термоэдс в РbТе с Gd меньше по сравнению с другими образцами. В этом эффекте, по-видимому, находит отражение более слабое донорное действие этого элемента при низких температурах.

Полученную совокупность экспериментальных данных можно интерпретировать в рамках модели примесных резонансных состояний, энергетическое положение которых относительно дна зоны проводимости зависит от вида и концентрации примеси, и от температуры. Первые два фактора определяют положение примесной полосы

при 0 К: тот факт, что начальная концентрация электронов существенно меньше концентрации атомов РЗМ, указывает на то, что уровень Ферми стабилизирован примесной полосой, заполнение последней электронами составляет $0 < (1 - n/N) < 1$. Увеличение N смещает примесную полосу вверх, так что начальная концентрация электронов в зоне проводимости, равная числу дырок в примесной полосе, увеличивается. Однако, коэффициент заполнения примесных состояний при этом может остаться и на прежнем уровне: так, в образцах с 0.5 и 1.0 ат% Gd коэффициент заполнения примесных состояний даже при 77 К близок к 1 и практически одинаков (0.93).

При повышении температуры расстояние между примесной полосой и дном зоны проводимости увеличивается, что приводит к росту энергии Ферми E_F и концентрации электронов. Расчет положения примесной полосы E_i (без учета ее уширения) производился с помощью уравнения нейтральности:

$$n = \frac{N}{\exp[(E_F - E_i)/kT] + 1}. \quad (1)$$

Расчет E_F в зависимости от n был выполнен в рамках двухзонной (кейновской) модели непараболичности в предположении отсутствия влияния легирования на ее параметры. После подстановки E_F в формулу (1) были получены температурные зависимости E_i , представленные на рис. 4. Отступление от линейности при T , близкой к комнатной, связано с прекращением роста концентрации свободных электронов в сильно легированных образцах, что может быть вызвано уменьшением емкости примесной полосы вследствие перехода части примесных атомов в иные структурные позиции под влиянием роста T . Величина скорости температурного смещения E_i , соответствующая линейным участкам кривых, изменяется в пределах $(1-4.5) \cdot 10^{-4}$ эВ/К в зависимости от состава образцов, т.е. имеет тот же порядок, что и скорость температурного изменения ширины запрещенной зоны E_g . Исключением является

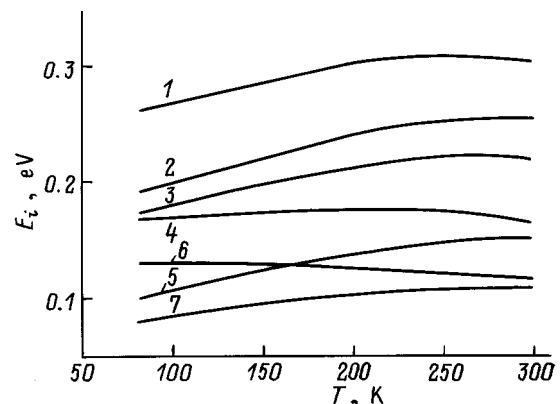


Рис. 4. Энергия примесных состояний в зависимости от температуры в РbТе, легированном редкоземельными металлами. Тип и концентрация примеси, N , ат%: 1 — Sm, 5.0, 2 — Sm, 3.0, 3 — Gd, 2.0, 4 — Pr, 1.0, 5 — Gd, 1.0, 6 — La, 0.5, 7 — Gd, 0.5.

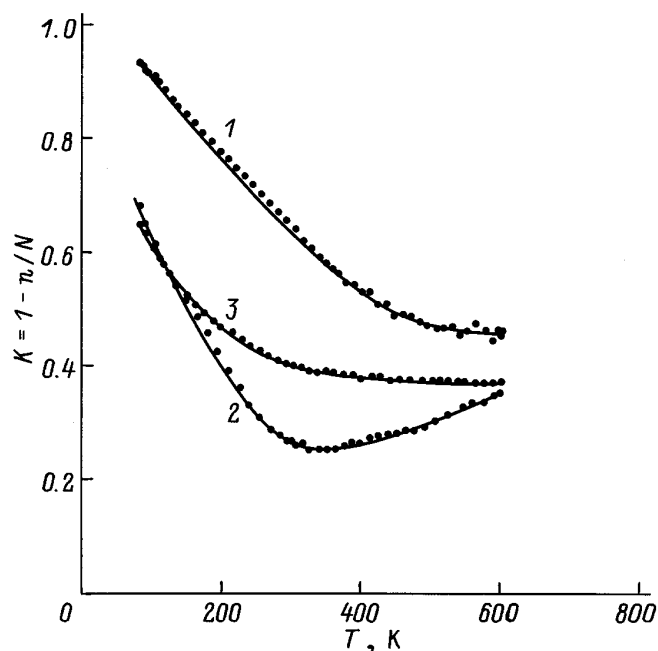


Рис. 5. Температурное изменение коэффициента заполнения (K) примесной полосы электронами в PbTe, легированном редкоземельными металлами. Тип и концентрация примеси N , ат%: 1 — Gd, 1.0; 2 — Pr, 1.0; 3 — La, 0.5.

PbTe(La), возможная причина уменьшения E_i с T в этом образце будет обсуждена дальше. Разброс данных для dE_i/dT может быть следствием того, что, во-первых, не принимаются в расчет возможные изменения параметров непараболичности при легировании и, во-вторых, допускается, что все примесные атомы формируют примесную полосу.

Наличие квазилокальных примесных состояний в электронном спектре образцов, легированных РЗМ, которые стабилизируют уровень Ферми, приводит к появлению дополнительного, резонансного рассеяния электронов. При 77 К электронная подвижность оказывается в 2–4 раза ниже подвижности в соответствующих образцах PbTe с галогеном [7], при комнатной T это различие не превышает 2.5 раз (исключение составляет образец с 0.5 ат% Sm), но даже и при $T \approx 800$ К заметное различие сохраняется.

Как упомянуто выше в связи с обсуждением экспериментальных данных по холловской концентрации, при высоких температурах емкость примесной полосы, возможно, уменьшается. Это должно приводить к уменьшению резонансного рассеяния. Действительно, на температурных зависимостях сопротивления, представленных на рис. 1 для PbTe, сильно легированного Sm, наблюдаются участки насыщения и даже падения сопротивления при $T \approx 500 \div 600$ К.

Появление при легировании РЗМ резонансного рассеяния ярко демонстрируют и данные по термоэдс. Если коэффициент заполнения примесной полосы электронами $K = 1 - n/N$ больше 0.5, то уровень Ферми расположен

выше середины полосы и электроны с энергиями $E < E_F$ рассеиваются сильнее, чем электроны с относительно высокими энергиями. В этом случае резонансное рассеяние приводит к увеличению абсолютного значения термоэдс S [8]. При значениях коэффициента заполнения $K < 0.5$ рассеиваются преимущественно электроны с $E > E_F$, и S уменьшается благодаря резонансному рассеянию. Влияние резонансного рассеяния на термоэдс максимально при значениях K в областях значений 0.7–0.8 и 0.2–0.3. Как видно из рис. 5, при низких температурах $K > 0.5$, и термоэдс в образцах, легированных РЗМ, благодаря резонансному рассеянию по абсолютной величине выше, чем в образцах с галогенами. При этом в случае почти заполненной электронами полосы (0.5 и 1.0 ат% Gd при 77 К) увеличение S по сравнению с PbTe(I) и PbTe(Pr) (где коэффициент заполнения заметно ниже) — сильнее. При повышении T до 200 ÷ 300 К, вызывающем интенсивную ионизацию примесей, влияние резонансного рассеяния на термоэдс становится максимальным. При еще более высоких T вклад резонансного рассеяния в термоэдс постепенно уменьшается, меняет знак и снова возрастает, но уже до гораздо меньшей величины из-за существенно возросшей доли рассеяния на фонах. Таким образом, хотя точного количественного согласия эксперимента с расчетом достичь не удастся, качественно немонотонные температурные зависимости относительных величин S , представленные на рис. 3, b, вполне коррелируют с зависимостью $K(T)$.

В PbTe с 1 ат% Gd равенство $S_{Gd} = S_I$ наблюдается при коэффициенте заполнения, близком к 1/2, в то время как в PbTe с La и Pr это соответствие нарушено, коэффициент заполнения оказывается ниже 1/2. Учитывая это обстоятельство, а также то, что начальная концентрация электронов в образцах с этими примесями оказывается гораздо выше, чем в PbTe с Gd, а температурный рост n слабее, что обуславливает слабо растущую, а в PbTe с La даже падающую зависимость $E_i(T)$, можно полагать, что при легировании PbTe данными элементами в заметной концентрации образуются собственные дефекты донорного типа, влияние которых особенно возрастает при понижении T и концентрации РЗМ. Их присутствием можно объяснить и наблюдаемое уменьшение наклона прямых $E_i(T)$ при уменьшении концентрации Gd от 2 до 0.5 ат% (кривые 3, 5, 7 на рис. 4).

Работа поддержана программой "Интеграция", проект № 75.

Список литературы

- [1] Г.Т. Алексеева, Л.В. Прокофьева, Т.С. Ставицкая. ФТТ, **8**, 2819 (1966).
- [2] Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич. ФТП, **31**, 528 (1997).
- [3] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, С.А. Немов, С.Н. Емелин, А.Я. Ксендзов, Ю.К. Шалабутов. ФТП, **13**, 185 (1979).

- [4] Л.В. Прокофьева, Е.А. Гуриева, Ш.И. Жумаксанов, П.П. Константинов, Х.Р. Майлина, Ю.И. Равич, Л.С. Стильбанс. ФТП, **21**, 1778 (1987).
- [5] Т.Н. Виноградова, Е.А. Гуриева, В.И. Жарский, С.В. Зарубо, Л.В. Прокофьева, Т.Т. Дедегкаев, И.И. Крюков. ФТП, **12**, 663 (1978).
- [6] Р.С. Ерофеев, О.В. Соломатникова. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **10**, 423 (1974).
- [7] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, Л.В. Прокофьева, И.Н. Дубровская. ФТП, **4**, 230 (1970) (аннотация), рукопись деп. в ВИНТИ № 930/69.
- [8] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **26**, 201 (1992).

Редактор Т.А. Полянская

Donor action of rare-earth metals in PbTe

G.T. Alekseeva, M.V. Vedernikov, E.A. Gurieva,
P.P. Konstantinov, L.V. Prokof'eva, Yu.I. Ravich*

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

* State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Hall coefficient, thermoelectric power and electroconductivity within temperature range 77–700 K have been studied in PbTe doped with La, Pr, Sm, and Gd. The impurity atoms display the donor action depending on temperature T . The share of the electroactive impurity atoms grows with increasing temperature and reaches the values which are close or a little over a half of their total concentration. It has been also observed a decrease of the electron mobility alongside with changes in the thermopower as compared with appropriate values in PbTe(I). The absolute values of thermopower in PbTe with rare-earth metal atoms appear to be higher at low T and lower at high T than those in PbTe(I). The data obtained are interpreted taking into account a band of resonance impurity states, their energy and density being determined by the material composition and temperature. From the experimental data follows that in PbTe with La and Pr, introduced as LaTe and PrTe, the intrinsic donor-type defects play a significant role.