

# Электронный спектр и рассеяние носителей тока в $\text{PbTe}(\text{Na} + \text{Te})$

© Л.В. Прокофьева<sup>¶</sup>, Д.А. Пшеная-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин

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

(Получена 30 декабря 2008 г. Принята к печати 16 марта 2009 г.)

В рамках двузонной модели с учетом межзонного рассеяния проведены расчеты концентрационных зависимостей кинетических коэффициентов в  $\text{PbTe}(\text{Na} + \text{Te})$  в диапазоне 100–300 К. Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных для температур  $\sim 100$  К имеют противоречивый характер. Преодолеть эти трудности позволяет предположение о существовании в энергетическом спектре дырок квазилокальных состояний, связанных с введением  $\text{Na} + \text{Te}$ . Резонансное рассеяние носителей тока в эти состояния вносит как количественные (электропроводность), так и качественные (термоэдс, число Лоренца) изменения в температурное и концентрационное поведение транспортных свойств. На основании анализа результатов делается вывод, что роль резонансного рассеяния при низких температурах является основной. Предложен механизм образования квазилокальных состояний в валентной зоне материалов данной группы.

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

Сложная структура валентной зоны в халькогенидах свинца с акцепторной примесью Na уже много лет обсуждается в литературе, однако однозначного набора параметров двузонной модели ни для  $\text{PbTe}$ , ни для  $\text{PbSe}$  до сих пор не получено [1–3]. Встает вопрос о развитии новых подходов к проблеме электронного спектра в данных материалах, тем более что о таких попытках уже сообщалось в литературе [4].

Нашу задачу мы видели в следующем:

— выделить и обобщить те особенности в свойствах теллурида свинца с примесью Na, которые невозможно ограничить рамками указанной модели;

— для этого провести количественные оценки кинетических эффектов в зависимости от концентрации дырок и температуры, варьируя параметры двузонной модели и межзонного рассеяния (МР);

— применить полученные результаты к комплексу экспериментальных данных по термоэдс, электропроводности и электронной теплопроводности в  $\text{PbTe}(\text{Na} + \text{Te})$ , дополняя его необходимыми экспериментальными исследованиями;

— в заключение обсудить, какие дополнительные особенности можно выделить в энергетическом спектре дырок в данных образцах.

Проявление сложной структуры энергетического спектра дырок в  $\text{PbTe}:\text{Na}$  наглядно иллюстрируют концентрационные зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  и коэффициента термоэдс  $\alpha$  при температуре  $T \approx 80$  К, представленные на рис. 1 вместе с аналогичными данными для  $n\text{-PbTe}$ . Электронный спектр в  $n\text{-PbTe}$  удовлетворительно описывается однозонной непараболической моделью [1]. Низкотемпературные аномалии в концентрационных зависимостях свойств в области сильного легирования с повышением  $T$  постепенно исчезают, при 300 К влияние концентрации дырок на свойства подчиняется обычным закономерностям. Немонотонный ход кривых для образцов  $p$ -типа проводимости

не находит объяснения в однозонной модели спектра с учетом действующих и хорошо изученных механизмов рассеяния дырок [1]. Прекращение роста и последующее уменьшение  $\sigma$  в области высоких концентраций можно объяснить лишь появлением нового механизма рассеяния, роль которого при низких температурах является определяющей. В рамках двузонной модели таким механизмом может быть межзонное рассеяние (МР). Чтобы получить количественные оценки влияния МР различной интенсивности на кинетические коэффициенты, мы использовали выражения для энергетической зависимости обратных времен релаксации  $\tau_i^{-1}(\epsilon)$  ( $i = 1, 2$ ) из [5]. При этом межзонное рассеяние, например, для легких дырок учитывается слагаемым

$$\tau_{12}^{-1}(\epsilon) = \tau_{01}^{-1} w_{12}^2 (m_2/m_1)^{3/2} \sqrt{d - \epsilon}, \quad \epsilon > d, \quad (1)$$

в котором параметр  $w_{12}$  равен отношению матричных элементов межзонного и внутрizonного рассе-

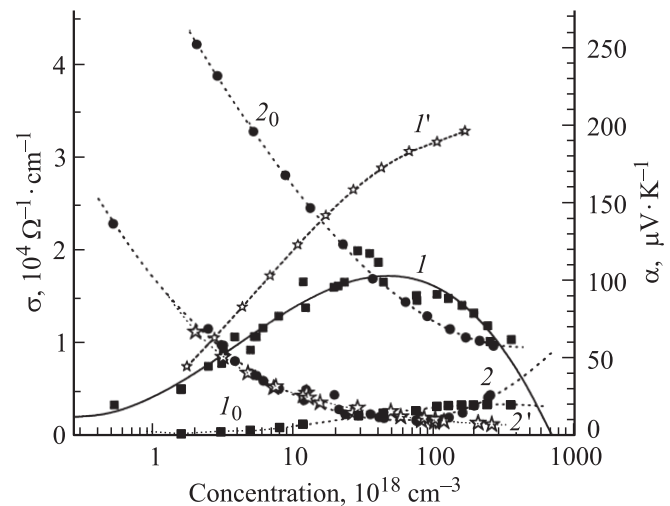
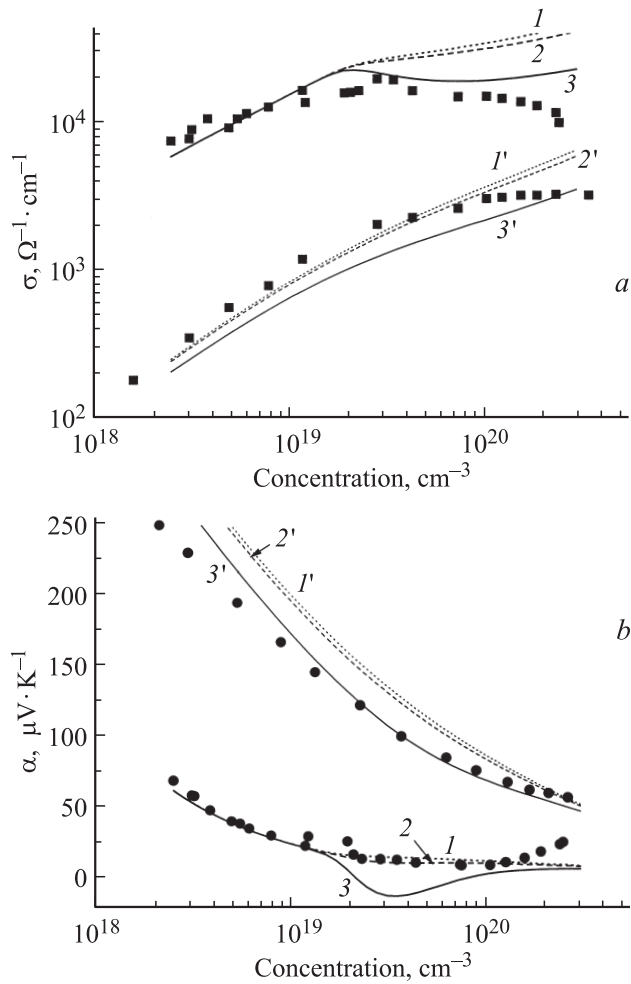


Рис. 1. Концентрационные зависимости электропроводности ( $I, I', I_0$ ) и коэффициента термоэдс ( $2, 2', 2_0$ ):  $I, 2$  —  $p\text{-PbTe}$  при 80 К;  $I', 2'$  —  $n\text{-PbTe}$  при 80 К;  $I_0, 2_0$  —  $p\text{-PbTe}$  при 300 К.

<sup>¶</sup> E-mail: lprokofieva496@gmail.com



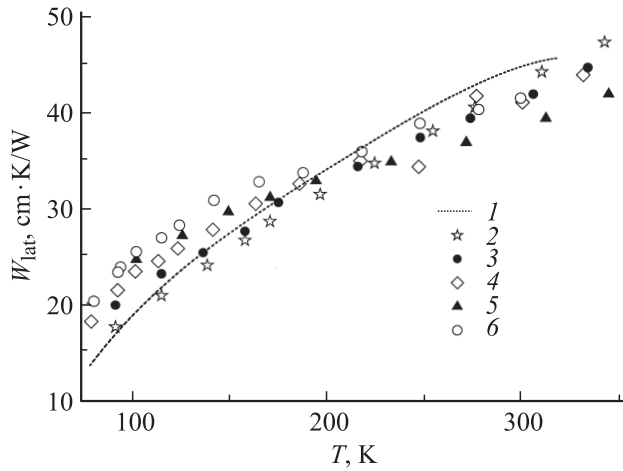
**Рис. 2.** Концентрационные зависимости электропроводности (а) и коэффициента термоэдс (б) при 80 К (1, 2, 3) и 300 К (1', 2', 3'). Точки — результаты измерений, кривые — расчет при  $w_{12} = 0.01$  (1, 1'), 0.1 (2, 2'), 0.3 (3, 3').

яния и характеризует относительную интенсивность МР. Эффективная масса легких дырок выбрана равной  $m_1 = 0.27m_0$  при 300 К, что учитывает температурную зависимость и непараболичность зоны легких дырок, а также позволяет получить значения  $\alpha$ , близкие к экспериментальным. Масса тяжелых дырок лежит в интервале  $m_2 = (1-3)m_0$  [3], для оценки выбрано значение  $m_2 = 1.5m_0$ . Энергетическое расстояние между экстремумами валентных зон равно  $d[\text{эВ}] = (0.17-4.0) \cdot 10^{-4}T$  [3]. Кинетические коэффициенты вычисляли, используя (1), по обычным формулам.

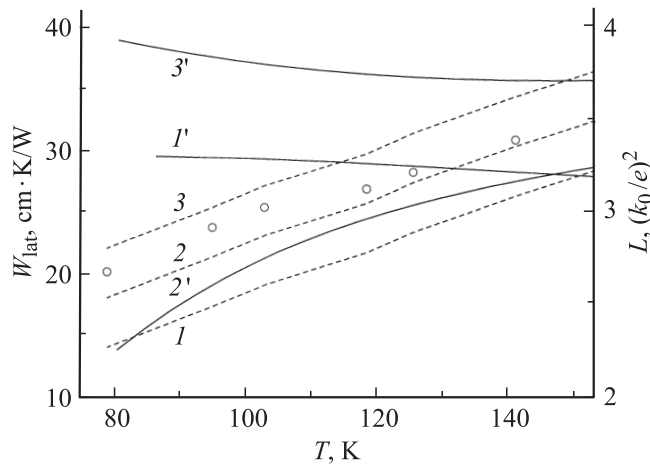
На рис. 2 представлены концентрационные зависимости электропроводности и термоэдс для температур 80 и 300 К и значений константы  $w_{12} = 0.3$ , 0.1 и 0.01. Видно, что количественное согласие расчета и эксперимента для  $\sigma$  при 80 К можно получить, только допуская сильное МР ( $w_{12} \approx 0.3$ ). В то же время при таком большом вкладе межзонного рассеяния расчетные кривые для  $\alpha$  при 80 К содержат особенности, не наблюдающиеся в эксперименте: смена знака эффекта с

последующим опусканием  $\alpha$  до больших отрицательных значений в точке минимума. При всех температурах и концентрациях дырок экспериментальная термоэдс остается положительной и, более того, при  $T < 200$  К растет с повышением уровня легирования, что обычно связывается с возрастанием вклада тяжелых дырок (рис. 1). Как следует из рис. 2, расчет  $\alpha$  при 80 К и слабом МР ( $w_{12} = 0.01$ ) смены знака не показывает, но и наблюдаемый рост до 26 мкВ/К при концентрации дырок  $p_H > 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  отражения в расчете не получает. Расчетные значения коэффициента термоэдс для 80 К в области сильного легирования очень мало отличаются от своей минимальной величины  $\sim 10$  мкВ/К и только при 300 К достигают значений, близких к экспериментальным. Таким образом, в рамках двузонной модели с учетом МР, вероятность которого не зависит от температуры и наблюдаемого эффекта, объяснить все особенности в концентрационных зависимостях  $\alpha$  и  $\sigma$  не удастся. При более высокой температуре (300 К), когда отклонения в свойствах  $\alpha$  и  $\sigma$  становятся малыми, расчет при допущении малой эффективности МР лучше согласуется с экспериментальными данными. Особо подчеркнем, что более сильное расхождение расчета с экспериментом имеет место для низкотемпературной термоэдс: ни при каких значениях  $w_{12}$  рассматриваемая модель поведение  $\alpha$  не описывает.

Обратимся теперь к экспериментальным данным по теплопроводности  $\kappa$ . Ранее теплопроводность образцов РbТе, сильно легированных Na, исследовалась в [6]. Электронная теплопроводность и число Лоренца  $L$  в зависимости от концентрации дырок определялись путем выделения из полной теплопроводности решеточной составляющей. При оценке последней авторы допускали сильное рассеяние фононов в халькогенидах свинца атомами электрически активной примеси, что не подтвердили последующие эксперименты [7,8]. В результате число Лоренца в сильно легированных образцах РbТе оказалось завышенным. В связи с этим мы обратились к этому вопросу вновь и провели серию измерений при температурах 85–850 К. Для исследования использовались кристаллические образцы РbТе, выращенные методом Бриджмена и приготовленные металлокерамическим способом. Максимальная концентрация Na составляла 2.5 ат%. На всех образцах были измерены удельная электропроводность, коэффициент термоэдс и теплопроводность ( $\kappa$ ) в интервале  $T = 85-325$  К, на ряде легированных образцов проведены дополнительные измерения указанных параметров при температурах 300–850 К. Как и в [6], температурное поведение  $\kappa$  при разных концентрациях дырок повторяет поведение  $\sigma$ : при сильном легировании полная теплопроводность при низких температурах уменьшается; чем выше концентрация, тем ниже  $\sigma$  и  $\kappa$ . Лишь в районе комнатных температур перестройка кривых в семействе  $\kappa(T)$  заканчивается и восстанавливается обычный порядок их следования. Оценка теплового сопротивления решетки  $W_{\text{lat}}$  в РbТе с разным содержанием Na проводилась в рамках однозонной параболической модели спектра и акустического



**Рис. 3.** Температурные зависимости решеточного теплосопротивления при концентрациях дырок  $p_H$ ,  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 1.6, 2 — 73, 3 — 160, (4,5) — 250, 6 — 290.



**Рис. 4.** Температурные зависимости теплового сопротивления решетки ( $1, 2, 3$ ) и соответствующего числа Лоренца ( $1', 2', 3'$ ) при различных вкладах примесного рассеяния  $\Delta W$ ,  $\text{см} \cdot \text{К}/\text{Вт}$ :  $1, 1' — 0$  (нелегированный образец);  $2, 2' — 4$ ;  $3, 3' — 8$ . Точки — результаты измерений для образца с концентрацией  $2.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

механизма рассеяния (с использованием числа Лоренца  $L_0$ ), полученные результаты представлены на рис. 3, 4. При концентрациях дырок  $p_H < 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  отклонений  $W_{\text{lat}}$  от значений теплового сопротивления  $W_0$  в нелегированных образцах [8] не обнаружено, только в области более сильного легирования появляются значения  $W_{\text{lat}} > W_0$ , сначала в области до 100 К, затем по мере увеличения концентрации дырок и соответственно величины  $W_{\text{lat}}$  в более широком интервале температур. Для образца с наибольшей концентрацией дырок,  $p_H \approx 2.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , значения  $W_{\text{lat}} > W_0$  отмечаются при температурах 77–150 К. Наблюдаемые затем смена знака в этом соотношении и тенденция к увеличению  $|W_{\text{lat}} - W_0|$  с ростом температуры, по всей видимости, указывают на то, что оценка  $W_{\text{lat}}$  при высоких температу-

рах требует учитывать перенос тепла за счет межзонных переходов. С учетом этого вклада в полную  $\kappa$  можно полагать, что некоторое превышение  $W_{\text{lat}}$  над  $W_0$  в сильно легированных образцах будет иметь место в указанном диапазоне.

Принимая во внимание, что вклад атомов Na в рассеяние фононов, как и других электрически активных примесей в PbTe, невелик, о чем сообщалось выше, мы сделали оценки, как будет меняться число Лоренца в сильно легированном образце 6 при температурах 85–150 К (рис. 4), если примесное тепловое сопротивление, вносимое Na, будет принимать значения  $\Delta W = 4.8 \text{ см} \cdot \text{К}/\text{Вт}$ , не зависящие от температуры (рис. 4). Оценки показали, что во втором случае число Лоренца  $L$  не слишком сильно превышает использованные ранее величины  $L_0$ , с ростом  $T$  превышение уменьшается. При данной концентрации химический потенциал лежит глубоко в зоне тяжелых дырок и межзонное рассеяние почти не влияет на величину числа Лоренца. Учет МР с константой  $w_{12} \approx 0.3$  дает значения, близкие к  $L_0$ . Если  $\Delta W$  заметно меньше, например, как в первом случае, чего исключить нельзя, имея в виду результаты для PbSe:Na [7] и PbTe:Ti [8], получаем качественно иную ситуацию: число Лоренца возрастет с температурой от значений, меньших  $\pi^2/3$  (в единицах  $(k_0/e)^2$ ) при 77 К, до значений, близких к  $L_0$ .

Суммируя все полученные результаты, можно заключить, что в рамках двузонной модели с учетом слабого межзонного рассеяния удастся описать кинетические эффекты в PbTe:Na при температурах  $T \geq 300 \text{ К}$ . Принципиальные трудности возникают при низких температурах. Результаты для термоэдс, числа Лоренца и электропроводности оказываются противоречивыми. Для интерпретации экспериментальных данных по  $\sigma$  достаточно допустить МР высокой интенсивности, при описании числа  $L$  в лучшем случае МР надо полагать слабым, а объяснить поведение термоэдс рассматриваемая модель вообще не может. Согласовать эти результаты позволяет предположение о существовании в энергетическом спектре дырок квазилокальных состояний, связанных с введением Na+Te. Резонансное рассеяние носителей тока в эти состояния при низких температурах суммируется с МР, и мы наблюдаем резкое снижение электропроводности в сильно легированных образцах с более высокой плотностью состояний в примесной зоне. Изменение термоэдс при резонансном рассеянии зависит от заполнения примесной зоны [9] и может быть в противофазе с изменением, вносимым МР. Результат суммирования этих двух механизмов зависит от параметров примесного спектра и положения химического потенциала. Это же относится и к числу Лоренца [8]. Тот факт, что учет только МР в двузонной модели никоим образом не объясняет рост термоэдс с концентрацией, позволяет допустить, что роль резонансного рассеяния при низких температурах является основной. Рост  $\alpha$  при резонансном рассеянии имеет место, когда коэффициент заполнения примесных состояний превышает 0.5. Число

Лоренца в этом случае, согласно [8], уменьшается и становится меньше постоянной  $\pi^2/3$ . Именно такие значения  $L$  мы получаем, когда полагаем, что вклад акцепторной примеси в тепловое сопротивление решетке того же порядка, что и нейтральной примеси в разбавленном твердом растворе на основе PbTe [10]. При комнатной температуре резонансное рассеяние мало и не меняет качественной картины транспортных эффектов.

Описанная выше ситуация с влиянием резонансного рассеяния на явления переноса будет иметь место, если полагать, что с введением акцепторной добавки в количестве двух атомов Na + Te связано появление одной свободной дырки и двух наполовину заполненных примесных состояний. Пока механизм растворения акцепторной добавки не меняется, увеличение ее количества приводит к пропорциональному росту концентрации свободных дырок (по числу атомов Na) и возрастанию плотности примесных состояний в соотношении 2 состояния на атом Te; одно из этих состояний занимает электрон, с которым связано появление свободной дырки в валентной зоне. Уровень химического потенциала при этом опускается в глубь валентной зоны, увлекая за собой наполовину заполненную примесную полосу. Начиная с некоторой концентрации акцепторных пар появляется новый, дополнительный механизм их растворения в решетке. Структурная перестройка акцепторных атомов приводит к возрастанию числа дырок в примесной зоне и соответственно отставанию концентрации свободных дырок от концентрации Na. Полное число примесных состояний растет в той же пропорции, а коэффициент заполнения примесной зоны при этом уже превышает 1/2.

В пользу высказанного предположения говорит ранее обнаруженный эффект стабилизации уровня Ферми при добавлении в PbTe(Na + Te) примеси олова в количестве 0.5–1.0 ат% [11]. Отличие лишь в том, что в данном случае появление нового механизма вхождения акцепторных атомов в решетку не исключает старого, поэтому, когда повышается уровень легирования вплоть до его предельного значения, растет как концентрация свободных дырок, так и концентрация дырок в примесной зоне, а их суммарная плотность по-прежнему равна удвоенной концентрации Na.

Вопрос о второй валентной зоне и участии тяжелых носителей в явлениях переноса остается открытым.

## Список литературы

- [1] 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)].
- [2] М.Н. Виноградова, В.И. Тамарченко, Л.В. Прокофьева. *ФТП*, **9**, 483 (1975).
- [3] Б.Ф. Грузинов, И.А. Драбкин, Ю.И. Равич. *ФТП*, **13**, 535 (1979).
- [4] Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, Х.Р. Майлина. *ФТП*, **20**, 1823 (1986).
- [5] Н.В. Коломоец. *ФТТ*, **8**, 997 (1966).
- [6] И.А. Смирнов, М.Н. Виноградова, Н.В. Коломоец, Л.М. Сысоева. *ФТТ*, **9**, 2639 (1967).
- [7] Х.Р. Майлина, Ю.А. Никулин, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич. *ФТТ*, **32**, 493 (1990).
- [8] Л.В. Прокофьева, А.А. Шабалдин, В.А. Корчагин, С.А. Немов, Ю.И. Равич. *ФТП*, **42**, 1180 (2008).
- [9] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. *ФТП*, **26**, 201 (1992).
- [10] Е.Д. Девяткова, И.А. Смирнов. *ФТТ*, **3**, 2298 (1961).
- [11] Г.Т. Алексеева, Б.Г. Земсков, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, К.Т. Уразбаева. *ФТП*, **26**, 358 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

## Electron spectrum and charge carrier scattering in PbTe(Na + Te)

L.V. Prokofieva, D.A. Pshenay-Severin,  
P.P. Konstantinov, A.A. Shabaldin

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

**Abstract** Calculations of concentration dependencies of kinetic coefficients for PbTe(Na + Te) have been carried out for temperature range 100–300 K using two-band model and taking into account interband hole scattering. The calculation results and experimental data for the temperatures  $\sim 100$  K had contradictory character. To overcome the discrepancies an assumption was made about existence of quasi-local states in the hole energy spectrum, associated with the sodium and tellurium introduction. The resonance current carrier scattering in these states made both the quantitative (electrical conductivity) and qualitative (thermopower, Lorentz number) changes in the temperature and concentration behavior of transport properties. On the basis of the analysis of the results, a conclusion was drawn that the resonance scattering role is basic at low temperatures. A formation mechanism has been proposed for quasi-local states in the valence band of the given group materials.