

ВЛИЯНИЕ РАССЕЯНИЯ ФОНОНОВ НА НЕЙТРАЛЬНЫХ
И ЗАРЯЖЕННЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРАХ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ
РЕШЕТКИ В $Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te \langle Na \rangle$

Г.ГАСАНОВ

Азербайджанский Государственный Педагогический Университет

Получены экспериментальные данные по влиянию примесей Sm и Na 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 самария. Полученные результаты свидетельствуют в пользу модели квазилокальных примесных состояний самария, предполагающей небольшую величину энергии корреляции электронов на примесном центре.

Введение. При легировании PbTe элементами III группы на фоне спектра валентной зоны образуется полоса примесных резонансных состояний [1,2]. Введение в халькогениды свинца наряду с элементами III группы, в частности, редкоземельными элементами (РЗЭ) дополнительной электроактивной примеси, например, акцептора- Na, позволяет в широких пределах изменять степень заполнения примесных состояний РЗЭ; другими словами, их зарядовые состояния [3,4]. Из этих же опытов по двойному легированию PbTe следует, что в примесной полосе РЗЭ, в частности, самария имеются два состояния на атом примеси.

Однако вопрос о соотношении энергий одно и двухэлектронных состояний на примесном центре Sm, т.е. о знаке и величине энергии корреляции, остается до сих пор неизвестным. В частности, в работах [5,6] для объяснения снижения подвижности при 77К в монокристаллах $Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te$ с уровнем Ферми, расположенным в пределах полосы примесных состояний, предполагается, что энергия корреляции электронов на примесном центре Sm 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. [3] для изучения зарядового состояния примеси In в PbTe.

Целью настоящей работы является исследование теплопроводности (χ) образцов PbTe, легированных Sm и Na, при комнатной температуре.

Эксперимент. Содержание примеси самария N_{Sm} в PbTe было постоянным и составляло 2at.%, содержание примеси натрия N_{Na} изменялось в пределах от 0 до 2.5at.%. Состав исследованных образцов и их электрофизические параметры приведены в таблице. Образцы были изготовлены по обычной металлокерамической технологии, включающей гомогенизирующий отжиг образцов при 650°C в течение 200ч. Состав образцов и однородность распределения примесей контролировались с помощью микрорентгеновского анализа.

Измерения теплопроводности проводились при комнатной температуре. Наряду с удельной теплопроводностью χ мы измеряли коэффициенты Холла R , Зеебека α и удельной электропроводности σ , значения которых использовались при расчете электронной составляющей теплопроводности $\chi_e = (k_0/e)^2 \cdot L \cdot \sigma \cdot T$, где L -число Лоренца.

Состав основы	Концентрация введенной примеси, at%	$p \cdot 10^{-19}, \text{cm}^{-3}$ (77K)	$\sigma, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (300K)	$\chi, \text{mW}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ (300K)	$\alpha, \mu\text{V}/\text{K}$ (300K)	
Pb _{0.98} Sm _{0.02} Te	Sm					
	0,3	2,0	210	16		
	1,0	7,74		20,6		
	2,0	10,0	460	17	103	
	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		

Точность измерения коэффициента удельной электропроводности была не хуже 5%. Контрольные измерения χ 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 [5] как величины теплопроводности, так и решеточного сопротивления W_l , определенного из вклада решетки в теплопроводность $W_l = \chi_l^{-1} = (\chi - \chi_e)^{-1}$. 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, $\chi_e \cong (0.5 \div 0.7) \cdot \chi$. При расчете χ_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 ис-

следуемых образцах была большой ($p = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), во-вторых, по данным [4], при расчете χ_e вклад в нее от зоны тяжелых дырок.

Обсуждение полученных результатов. Рассмотрим полученные результаты. Из рис. 1 (кривая 1) видно, что полная теплопроводность образцов χ $\text{Pb}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{Te}$ при изменении количества введенных атомов самария от 0 до 2at.% практически остается постоянной и составляет $20 \text{ mW}/(\text{см}\cdot\text{K})$, как и в $\text{PbTe}\langle\text{In}\rangle$ [3]. Практически постоянной оказалась полная теплопроводность образцов $\text{Pb}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{Te}$, легированных дополнительно атомами натрия $0 < N_{\text{Na}} < 2.0 \text{ at.}\%$.

Наибольший интерес представляют данные по дополнительному сопротивлению решетки. Во всем интервале изменения концентрации самария (кривая 2 на рис. 1) зависимость $\Delta W_l = f(N_{\text{Sm}})$ носит линейный характер. При дополнительном легировании натрием образцов PbTe , содержащих 2 at.% Sm (кривая 2 на рис. 2), наблюдались следующие особенности.

При изменении концентрации Na от 0 до 1.2 at.% сопротивление решетки W_l практически не изменялось, а по абсолютной величине при $N_{\text{Na}} = 0$ соответствовало значению W_l для PbTe , легированного 2 at.% Sm. При увеличении содержания натрия $N_{\text{Na}} > 1.2 \text{ at.}\%$ величина W_l резко возрастала, причем этот рост заметно превышает погрешности эксперимента. Проанализируем полученную зависимость $W_l = f(N_{\text{Na}})$. Будем считать, что изменение W_l связано с особенностями рассеяния фононов в PbTe при

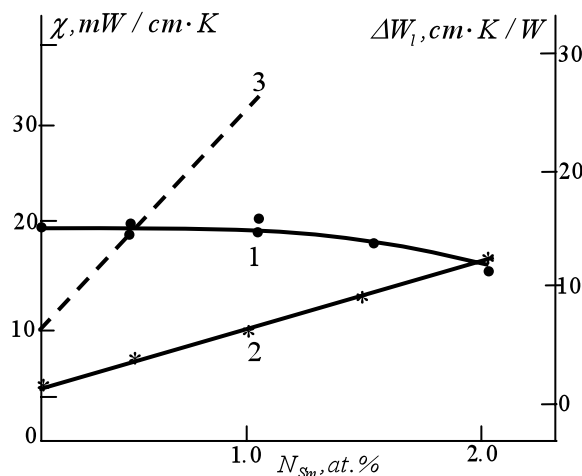


Рис.1. Зависимость теплопроводности χ (1) и дополнительного сопротивления решетки ΔW_l (2,3) от количества введенной примеси самария N_{Sm} в PbTe при 300K 2-

ΔW_l рассчитанное по формуле $\Delta W_l = \left(\chi_{\text{Pb}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{Te}}^l \right)^{-1} - \left(\chi_{\text{PbTe}}^l \right)^{-1}$, 3 – ΔW_l , вносимое заряженной примесью [3].

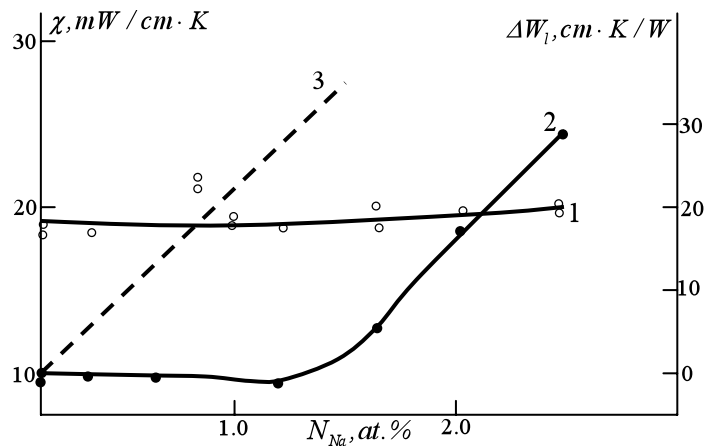


Рис.2. Зависимость теплопроводности χ (1) и дополнительного сопротивления решетки ΔW_l (2,3) от количества введенной примеси натрия N_{Na} в $Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te$: при 300К. $N_{Sm} = 2at\%$ во всех образцах. 2- $\Delta W_l = \left(\chi_{Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te(Na)}^l\right)^{-1} - \left(\chi_{Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te}^l\right)^{-1}$, 3- ΔW_l , вносимое заряженной примесью [3].

одновременном легировании его Sm и Na. Тогда из данных по теплопроводности с помощью формулы Иоффе [5] можно оценить сечение рассеяния фононов Φ

$$\chi / \chi_0 = W_l / W_0 = 1 + (N / N_0) \Phi (l_0 / a), \quad (1)$$

где N - концентрация примесей, N_0 - число атомов вещества в $1cm^3$, 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), χ и χ_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 самария сечение рассеяния фононов Φ уменьшается при увеличении содержания Sm в PbTe. Это уменьшение невелико и можно считать $\Phi_{Sm} \cong 1.9$. Зависимость же сечения рассеяния от содержания натрия для образцов $Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te$ с $N_{Na} > 2 at\%$ имеет немонотонный характер (кривая 2 на рис.3). При введении в $Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te$ натрия Φ сначала уменьшается, а затем, начиная с $N_{Na} > 1.2 at\%$, растет.

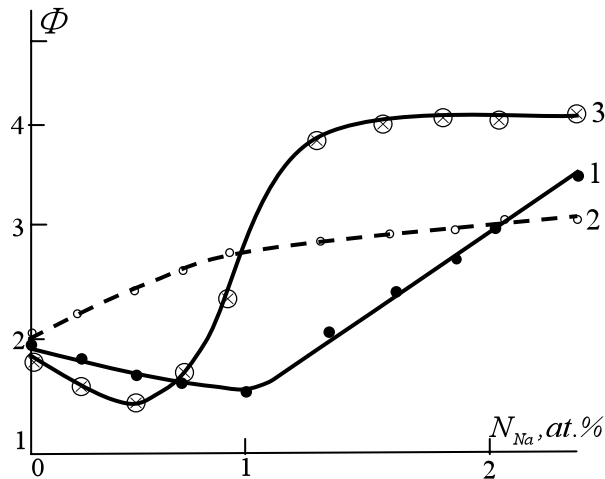


Рис.3. Зависимость сечения рассеяния фононов Φ от концентрации примесных атомов натрия в $\text{Pb}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{Te} \langle \text{Na} \rangle$. 1-расчет Φ по формуле Иоффе [5], 2,3-усредненное значение $\bar{\Phi}$, рассчитанное по формулам (2) и (3), соответственно.

Как 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 $\text{Pb}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{Te} \langle \text{Na} \rangle$ по формуле

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

то при не зависящих от концентрации N_{Na} сечениях рассеяния фононов на атомах самария Φ_{Sm} 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 $\Phi_{\text{Sm}}=1.9$ (величина, подобранная нами). Таким образом, необходимо предположить, что сечение рассеяния атомами самария зависит от концентрации натрия вследствие изменения отношения содержания заряженных и нейтральных атомов самария при дополнительном легировании.

Для объяснения этой особенности привлечем модель квазилокальных примесных состояний. Как отмечалось выше, согласно [1,2,6], легирование элементами III-й группы, 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 $Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te$, большинство атомов Sm нейтрально, отрицательно заряжена часть примесных атомов, равная концентрации дырок p в валентной зоне. Введение малого количества дополнительной примеси Na ($N_{Na} > p$) уменьшает долю заряженных атомов. При больших содержаниях дополнительной примеси ($N_{Na} > p$) атомы Sm заряжаются положительно.

Иными словами, благодаря амфотерности свойств примесных состояний самария в $Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te$ при дополнительном легировании донорной или акцепторной примесью изменяется степень заполнения квазилокальных состояний Sm (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

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

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

Заключение. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные по теплопроводности в $Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te$ (Na) удается объяснить на основе предположения, что часть атомов Sm, зависящая от концентрации дополнительной примеси Na, находится в нейтральном состоянии. Это означает, что к примеси Sm в PbTe не применима модель с отрицательной хаббардовской энергией [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кайданов В.И., Равич Ю.И. УФН 145, 1985, с.51.
2. Гуриева Е.А., Константинов П.П., Прокофьева Л.В. и др. 2006, ФТП 40, 7. 783.
3. Кайданов В.И., Немов С.А., Зайцев А.М. 1985, ФТП 19, 2, 268.
4. Гамарц А.Е., Канагеева Ю.М., Мошников В.М. 2005, ФТП 39, 6, 667.
5. Житинская М.К., Кайданов В.И., Немов С.А., Нуромский А.Б. 1991, 33, 5, 1597.
6. Гасанов Г.А. Вопросы специальной радиоэлектроники. 2008, в. 2, с.114.

**NEYTRAL VƏ YÜKLƏNMİŞ AŞQAR MƏRKƏZLƏRİNDƏN
FONON SƏPİLMƏLƏRİNİN $Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te$ (Na)
QƏFƏSİNİN İSTİLİK KEÇİRİCİLİYİNƏ TƏSİRİ**

H.HƏSƏNOV

XÜLASƏ

Otaq temperaturunda Sm və Na aşqarlarının PbTe qəfəsinin istilik keçiriciliyinə təsirinin tədqiqinin eksperimental nəticələri təqdim olunmuşdur. Qurğusun halqogenidlərinin kristallik qəfəslərinin yüklənmiş aşqarlar yaxınlığında polyarlaşması güclü olduğundan, aşqarların qəfəsin istilik keçiriciliyinə təsiri onların yükündən asılı olur. Samarium aşqarının yük halının müəyyənləşdirilməsi üçün tədqiq olunmuş materialın məhz bu xassəsindən istifadə edilmişdir. Alınmış nəticələr samariumda aşqar mərkəzindəki elektronların korrelyasiya enerjisinin azlığını qəbul edən aşqar hallarının kvazilokal model çərçivəsində təsvirini məqsədəuyğun edir.

**DIFFUSING EFFECT OF PHONONS ON NEUTRAL α CHARGED
IMPURITY CENTRES ON THE THERMOCONDUCTIVITY
OF A LATTICE IN $Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te$ (Na)**

H.HASANOV

SUMMARY

Experimental data about the influence of impurities Sm and Na on a thermoconductivity of the lattice PbTe are gained at ambient temperature. As the polarisation of crystalline lattices of chalcogenide lead near the charged impurities is great, the influence of impurities on a lattice heat conductivity essentially depends on their charge state. This property of an investigated material is used for the definition of the charge state of samarium impurity. The gained results testify in favour of quasilocal model of samarium impurity state, admitting the small quantity of the correlation energy of electrons in the impurity center.