

Явления переноса в твердом растворе $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ в области прыжковой проводимости

© С.А. Немов, Ю.И. Равич, В.И. Прошин, Т.Г. Абайдулина

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

(Получена 15 октября 1997 г. Принята к печати 20 октября 1997 г.)

Представлены данные по электропроводности, термоэдс, а также эффектов Холла и Нернста–Эттингсгаузена в интервале температур от 77 до 400 К для твердого раствора PbTe-SnTe с большим содержанием In (3 ат%) при дополнительном легировании хлором и таллием. В частности, коэффициент Нернста–Эттингсгаузена обладает необычными для полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ свойствами: имеет положительный знак и быстро падает с ростом температуры. Экспериментальные данные обсуждаются на основе модели, в которой основным механизмом переноса является прыжковая проводимость по сильно локализованным электронным состояниям примеси In . Проводимость по делокализованным состояниям зоны проводимости вносит существенный вклад в эффекты, наблюдаемые в поперечном магнитном поле. Используемая модель дает удовлетворительное согласие с экспериментом, включая знак, величину и температурную зависимость коэффициента Нернста–Эттингсгаузена.

В теллуриде свинца и его твердых растворах при большом содержании примеси индия наблюдалась прыжковая проводимость по сильно локализованным состояниям In [1–4], расположенным вблизи края запрещенной зоны. Для более детального изучения закономерностей прыжковой проводимости и плотности локализованных состояний в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ использовался метод двойного легирования [5,6]. В методе двойного легирования благодаря одной примеси, в данном случае In , возникают локализованные или резонансные уровни, а другая дополнительная примесь, не создавая энергетических уровней вблизи химического потенциала, позволяет изменить его положение и тем самым зондировать имеющийся энергетический спектр электронов. В работе [5] роль дополнительной примеси играли Cl , обладающий донорными свойствами и повышающий химический потенциал, и акцепторная примесь Tl , не создающая уровней в зоне проводимости и верхней части запрещенной зоны.

В работе [5] были представлены и анализировались экспериментальные данные главным образом по термоэдс в $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ с 3 ат% In и с дополнительными примесями, при температурах 100 ÷ 400 К. В настоящей статье приведены и обсуждаются экспериментальные результаты для совокупности 4-х кинетических коэффициентов (электропроводности, термоэдс, коэффициентов Холла и Нернста–Эттингсгаузена) в тех же материалах и в той же области температур.

На рис. 1–3 представлены температурные зависимости электропроводности σ , коэффициентов Холла R и Нернста–Эттингсгаузена Q при различных содержаниях дополнительной примеси; аналогичные кривые для термоэдс S были опубликованы ранее [5] и будут также привлечены при анализе наших экспериментальных данных.

Электропроводность в исследуемых материалах растет экспоненциально в интервале температур 150 ÷ 400 К. По совокупности экспериментальных

данных ранее [2,3] был сделан вывод, что электропроводность носит в основном прыжковый характер, т.е. прыжковая проводимость σ_h существенно больше зонной составляющей σ_b и $\sigma \approx \sigma_h$. При температурах T выше приблизительно 150 К зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ изображается прямой линией. Энергия активации прыжковой проводимости ε_h оказывается не зависящей от содержания дополнительной примеси Cl и равной приблизительно (35 ± 3) мэВ. Поскольку энергия активации определяется разбросом локализованных уровней, это означает, что примесь Cl не влияет на энергетический спектр уровней, создаваемых примесными атомами In . При дополнительном легировании таллием энергия активации несколько увеличивается, до 50 мэВ при 1.5 ат% Tl , что, возможно, объясняется перемещением химического потенциала в область энергий, где разброс уровней больше.

Термоэдс при рассматриваемом в настоящей работе содержании In (3 ат%) во всей области температур 100 ÷ 400 К отрицательна ($S < 0$), за исключением образца с самой большой концентрацией Tl (2 ат%). Как уже упоминалось, зависимости термоэдс от температуры и концентрации дополнительных примесей обсуждались нами ранее [5] на основе представления о прыжковом характере процессов, определяющих термоэдс, так что $S \approx S_h$.

Коэффициент Холла отрицателен ($R < 0$) и по абсолютному значению он оказывается быстро убывающей функцией температуры, так что можно сказать, что холловская концентрация электронов экспоненциально растет с температурой. Эту закономерность можно объяснить, предполагая, что прыжковая проводимость увеличивается с температурой быстрее, чем проводимость по делокализованным зонным состояниям. Как известно [7,8], коэффициент Холла, пропорциональный недиагональной компоненте тензора электропроводности в магнитном поле σ_{xy} , пренебрежимо мал в случае

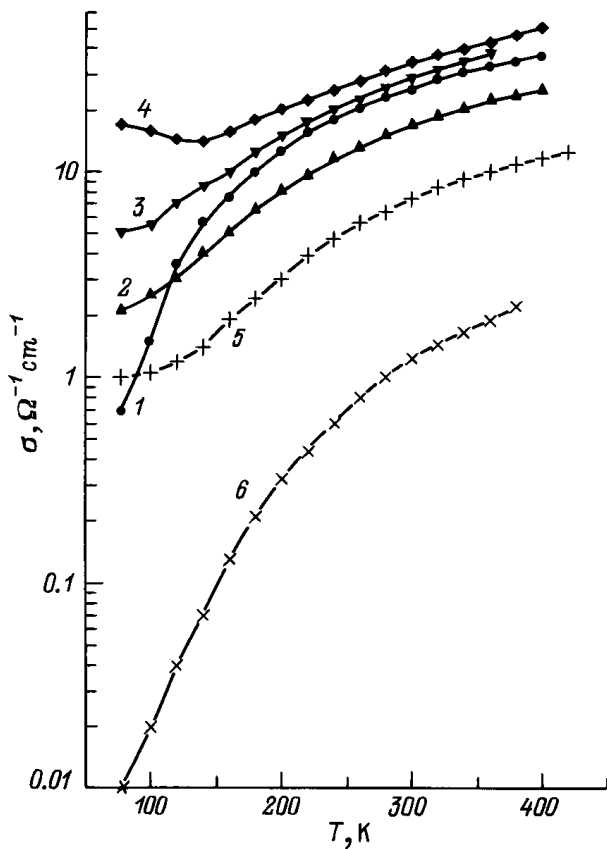


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности σ в образцах $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$, легированных 3 ат% In и дополнительной примесью Cl или Tl. Содержание дополнительной примеси N_{ad} , ат%: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 1, 6 — 1.5. Тип дополнительной примеси: 2–4 — Cl, 5–6 — Tl.

чисто прыжковой проводимости. Поскольку вероятность прыжка между двумя узлами не зависит от магнитного поля в слабых магнитных полях, для вычисления σ_{xy} недостаточно рассматривать двухузельную задачу, а следует решать задачу о перескоках между 3 и более узлами. Малость величины R_h при относительно большой электропроводности σ_h приводит к необходимости при вычислении коэффициента Холла R использовать модель, аналогичную двухзонной модели для полупроводников [7]. В такой модели учитывается как прыжковая составляющая проводимости σ_h , так и зонная проводимость σ_b , осуществляемая электронами с энергиями выше порога подвижности ε_c . В результате для коэффициента Холла имеем

$$R = \frac{R_b \sigma_b^2 + R_h \sigma_h^2}{(\sigma_b + \sigma_h)^2}. \tag{1}$$

Принимая во внимание, что величина R_h мала и $\sigma_h \gg \sigma_b$, получаем

$$R \approx R_b \left(\frac{\sigma_b}{\sigma_h} \right)^2. \tag{2}$$

Предполагая, что концентрация электронов в зоне проводимости выше порога подвижности увеличивается с

температурой с энергией активации ε_b , получаем, что энергия активации холловской концентрации $1/e|R|$ равна $\varepsilon_R = 2\varepsilon_h - \varepsilon_b$ [7]. Согласно нашим экспериментальным данным, энергия активации ε_R оказывается приблизительно вдвое больше энергии активации проводимости ε_h . Точность определения параметров ε_h и ε_R не позволяет найти энергию активационной зонной проводимости ε_b по разности $2\varepsilon_h - \varepsilon_b$, можно лишь сделать вывод, что эта величина относительно мала или зонная проводимость вообще не имеет активационного характера.

Далее нам будет полезна формула для холловской подвижности $R\sigma$, которая, согласно (1), равна

$$R\sigma = R_b \sigma_b \frac{\sigma_b}{\sigma} \tag{3}$$

и значительно меньше по абсолютной величине, чем холловская подвижность для зонной проводимости $R_b \sigma_b$. Из сказанного выше об энергиях активации проводимости и холловской концентрации следует, что $|R\sigma|$ быстро убывает с ростом температуры.

Перейдем к обсуждению другого эффекта в поперечном магнитном поле — эффекта Нернста–Эттингсгаузена (ЭНЭ). В отличие от обычного ЭНЭ

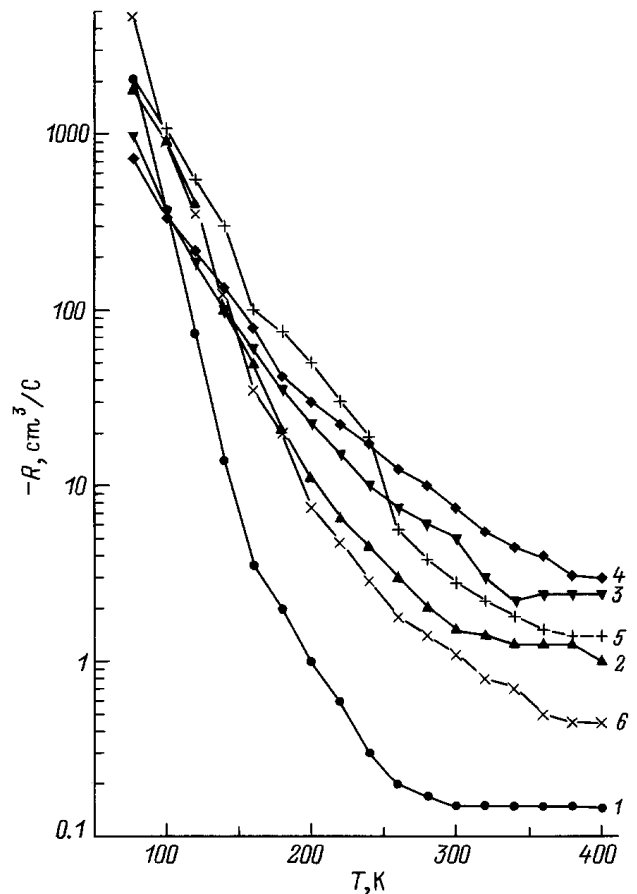


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла R в образцах $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$, дополнительно легированных Cl или Tl. Обозначения те же, что и на рис. 1.

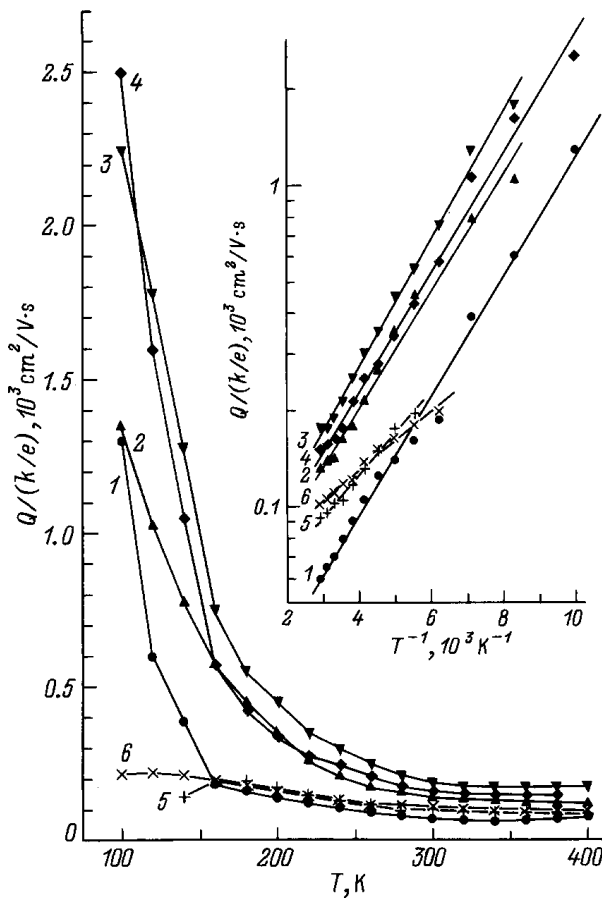


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена Q в образцах $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{0.97}In_{0.03}Te$, дополнительно легированных Cl или Tl. Обозначения те же, что и на рис. 1. На вставке изображена зависимость $\ln[Q/(e/k)]$ как функция $10^3/T$.

при однозонной проводимости в халькогенидах свинца, в твердых растворах $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{0.97}In_{0.03}Te$ коэффициент ЭНЭ Q положителен ($Q > 0$) и быстро убывает с ростом температуры во всем диапазоне 100 ÷ 400 К. Указанная температурная зависимость величины ЭНЭ имеет ту же причину, что и аналогичная зависимость коэффициента Холла. Действительно, выражение для коэффициента ЭНЭ содержит два слагаемых, одно из которых пропорционально упомянутой выше в связи с обсуждением коэффициента Холла величине σ_{xy} , а другое — недиагональной компоненте тензора b_{xy} . Величина b_{xy} , подобно холловской компоненте σ_{xy} , дает составляющую тока вдоль оси x при обобщенной силе, направленной по оси y . Величина σ_{xy} может быть представлена в виде интеграла по энергии

$$\sigma_{xy} = \int \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \sigma_{xy}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4)$$

и малость σ_{xy} в случае прыжковой проводимости обусловлена малостью функции $\sigma_{xy}(\varepsilon)$. Компонента b_{xy}

выражается в аналогичной форме:

$$b_{xy} = \frac{1}{eT} \int \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) \sigma_{xy}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (5)$$

где μ — химический потенциал. Малость функции $\sigma_{xy}(\varepsilon)$ ведет к малости b_{xy} и, следовательно, коэффициента ЭНЭ. Несмотря на приближенный характер формул (4) и (5) [9], их можно использовать для качественного вывода о малости коэффициента Нернста–Эттингсгаузена для прыжковой проводимости Q_h .

Таким образом, для расчета измеряемого коэффициента Q , как и R , следует привлечь модель двух типов проводимости, которая дает следующую формулу:

$$Q = Q_b \frac{\sigma_b}{\sigma} + Q_h \frac{\sigma_h}{\sigma} + \frac{\sigma_b \sigma_h}{\sigma^2} (S_b - S_h) (R_b \sigma_b - R_h \sigma_h). \quad (6)$$

Исключая R_h и Q_h из соотношения (6) и используя (3), получаем

$$Q \approx Q_b \frac{\sigma_b}{\sigma} + (S_b - S_h) R \sigma. \quad (7)$$

Величина Q в формуле (7) состоит из 3-х слагаемых, $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$. 3-е из них, учитывая, что $S_h \approx S$, выражаем через произведение трех непосредственно измеряемых величин:

$$Q_3 = -SR\sigma. \quad (8)$$

Этот отрицательный член по абсолютной величине оказывается при всех составах заметно меньше измеренного коэффициента Q . Для примера в таблице даны экспериментально измеренные кинетические коэффициенты в образце без дополнительных примесей.

Оценим далее 1-е и 2-е слагаемые в (7). Порог подвижности при оценке электронных явлений переноса будем рассматривать как край разрешенной зоны и используем для Q_b и S_b обычные формулы, полученные для полупроводников при отсутствии статистического вырождения:

$$Q_b \approx -\frac{k}{e} r R_b \sigma_b, \quad (9)$$

$$S_b \approx -\frac{k}{e} \left(\frac{5}{2} + r + \frac{\varepsilon_c - \mu}{kT} \right). \quad (10)$$

Формулы (9) и (10) включают параметр рассеяния r . Можно ожидать, что с ростом энергии выше порога подвижности $\sigma(\varepsilon)$ растет и величина

$$r \approx \frac{d \ln \sigma(\varepsilon)}{d \ln \varepsilon}$$

положительна. Учитывая отрицательный знак коэффициентов Холла R и R_b , приходим к выводу, что слагаемые Q_1 и Q_2 положительны.

Исследуемые материалы, по-видимому, сильно неоднородны, и порог подвижности оказывается связанным с уровнем протекания. На уровне протекания $\sigma(\varepsilon_c) = 0$, а выше него ток течет по перколяционным каналам [10,11], поэтому функция $\sigma(\varepsilon)$ увеличивается как $(\varepsilon - \varepsilon_c)'$,

Результаты измерений кинетических коэффициентов и теоретических оценок слагаемых в соотношении (7) для образца $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ без дополнительной примеси

T, K	$\sigma, \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$S, \text{мкВ/К}$	$R, \text{см}^3/\text{Кл}$	$ R\sigma , \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$Q/(k/e), \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$Q_1/(k/e), \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$Q_2/(k/e), \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$Q_3/(k/e), \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$(Q_1 + Q_2 + Q_3)/(k/e), \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
150	5	-80	-17	85	300	140	340	-80	400
200	12	-41	-2.1	25	150	40	100	-12	130
300	28	-45	-0.35	10	80	16	40	-5	50

где t — критический индекс электропроводности, равный 1.6 [7]. Отсчитывая энергию от уровня протекания, мы можем использовать это число в качестве оценки параметра r . Величина $\varepsilon_c - \mu$ равна энергии активации зонной проводимости ε_b . Как было замечено выше, согласно экспериментальным данным, этот параметр невелик, и 3-м слагаемым в формуле (10) можно пренебречь при грубой оценке. Используя приведенные выше формулы и параметры, получаем для Q_1 и Q_2

$$Q_1 \approx 1.6 \frac{k}{e} |R\sigma|, \quad (11)$$

$$Q_2 \approx 4.1 \frac{k}{e} |R\sigma|. \quad (12)$$

Оценки (11) и (12) показывают, что положительные члены Q_1 и Q_2 по абсолютной величине больше, чем $|Q_3|$ (см. таблицу). Благодаря этим слагаемым полный коэффициент Нернста–Эттингсгаузена Q положителен и близок к экспериментальному. Убывание холловской подвижности $|R\sigma|$ с температурой приводит к соответствующему падению Q .

Таким образом, положительный знак, порядок величины и температурная зависимость коэффициента эффекта Нернста–Эттингсгаузена, как и другие рассмотренные электрофизические свойства, находят объяснение в рамках представлений о доминирующей роли прыжковой проводимости и участия зонных состояний с энергиями выше порога подвижности в формировании кинетических эффектов в поперечном магнитном поле.

Список литературы

- [1] С.Н. Лыков, Ю.И. Равич, И.А. Черник. ФТП, **11**, 1731 (1977).
- [2] С.А. Немов, Ю.И. Равич, А.В. Березин, В.Э. Гасумянц, М.К. Житинская, В.И. Прошин. ФТП, **27**, 299 (1993).
- [3] Ю.И. Равич, С.А. Немов, В.И. Прошин. ФТП, **29**, 1448 (1995).
- [4] С.А. Немов, В.И. Прошин, Ю.И. Равич. ФТП, **30**, 2164 (1996).
- [5] Т.Г. Абайдулина, С.А. Немов, В.И. Прошин, Ю.И. Равич. ФТП, **30**, 2173 (1996).
- [6] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).

[8] H. Böttger, V.V. Bryksin. *Hopping Conduction in Solids* (Berlin, Akademic Verlag, 1985).

[9] I.P. Zvyagin. In: *Hopping Transport in Solids*, ed. B. Shklovskii, M. Polak (Elsevier Science Publishers B.V., 1991) p. 143.

[10] M.H. Cohen, J. Jortner. Phys. Rev. Lett. **30**, 699 (1973).

[11] N.F. Mott. In: *Non-Crystalline Solids, Proc. 4th Int. Conf. Non-Crystal. Sol.*, Clausthal-Zellerfeld, 1976, ed. G.H. Frische (Trans. Tech. Publications, 1977) p.3.

Редактор Т.А. Полянская

Transport phenomena in solid solutions $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ at hopping conduction

S.A. Nemov, Yu.I. Ravich, V.I. Proshin, T.G. Abaidulina
St.Petersburg State Technical University,
195251 St.Petersburg, Russia

Abstract Experimental data on the electric conductivity, thermopower, Hall and Nernst–Ettingshausen coefficients are obtained at temperatures from 77 to 400 K in the solutions PbTe-SnTe with a high content of In (3 at%) and an additional doping by Cl and Tl. In particular, the Nernst–Ettingshausen coefficient shows some features unusual for $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ -type semiconductors: it is positive and it quickly decreases as the temperature raises. The experimental data are discussed on the base of a model where a hopping conduction along strongly localized electron states of In is a principal transport mechanism. The conduction by means of delocalized electrons at conduction band contributes essentially to effects in transverse magnetic fields. The results of using the model are in satisfactory agreement with experimental data including the sign, magnitude and the temperature dependence of the Nernst–Ettingshausen coefficient.