

## Прыжковый перенос в твердых растворах $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ при дополнительном легировании

© Ю.И. Равич, С.А. Немов

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

(Получена 4 июля 2000 г. Принята к печати 4 июля 2000 г.)

Измеряются и анализируются кинетические коэффициенты в твердых растворах  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с содержанием индия  $x = 0.03$  и  $0.05$  при дополнительном легировании акцепторной (Тl) или донорной (Сl) примесями. Термоэдс  $S$  при  $x = 0.05$  в области низких температур  $77\text{--}200\text{ К}$  положительна, при добавлении акцептора Тl изменяет знак на отрицательный. Такая необычная для полупроводников особенность термоэдс объясняется прыжковой проводимостью при немонотонной зависимости плотности локализованных состояний от энергии. Функция плотности состояний определяется при  $x = 0.03$  и  $0.05$  с использованием экспериментальных данных по термоэдс. Производятся теоретические оценки коэффициента Нернста–Эттингсгаузена для состава  $x = 0.03$  при дополнительном легировании Сl. Оценки основаны на учете наряду с прыжковой проводимостью также вклада в перенос электронов с энергиями выше порога подвижности и на использовании значения критического индекса электропроводности, полученного в теории протекания. Обсуждаются и сравниваются между собой энергии активации, характеризующие температурные зависимости электропроводности, коэффициентов Холла и Нернста–Эттингсгаузена.

В полупроводниковом соединении РbТе и твердых растворах на его основе была обнаружена и исследована прыжковая проводимость по локализованным состояниям, создаваемым индием [1–6]. Особенностью примесных состояний In в полупроводниках типа  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$  является сильная локализация [7], характеризуемая эффективным радиусом волновой функции, на порядок меньшим, чем эффективный борковский радиус в наиболее исследованных полупроводниках [8]. Поэтому прыжковая проводимость по состояниям In наблюдалась при необычно высоких концентрациях примеси ( $x \simeq 2\text{--}22\text{ ат.}\%$ ).

При замещении части атомов свинца в РbТе оловом примесные энергетические уровни In понижаются, переходя в запрещенную зону при содержании олова в твердом растворе около 20 ат.%. Это обстоятельство создает более благоприятные условия для исследования прыжковой проводимости по локализованным состояниям индия в твердом растворе  $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$  по сравнению с РbТе. Поэтому явления прыжкового переноса (электропроводность  $\sigma$ , термоэдс  $S$ , коэффициенты эффектов Холла  $R$  и Нернста–Эттингсгаузена  $Q$ ) детально изучались именно в твердом растворе указанного состава [2–6].

Анализ температурной зависимости электропроводности  $\sigma(T)$  показал, что электронный перенос при температурах  $T$  в интервале  $100\text{--}400\text{ К}$  обусловлен прыжками электронов между соседними примесными узлами [3]. Температурная зависимость коэффициента Зеебека  $S$  оказывается довольно сложной. В частности, при содержании In  $x = 0.05$  и выше термоэдс изменяет знак при температуре около 200 К, при  $T < 200\text{ К}$  наблюдается положительная термоэдс. Для объяснения этого экспериментального факта была предложена модель энергетического спектра локализованных электро-

нов с немонотонной зависимостью плотности состояний  $g$  от энергии  $\varepsilon$  и максимумом  $g(\varepsilon)$  вблизи химического потенциала  $\mu$ . При изменении температуры переход химического потенциала через максимум приводит к смене знака производной  $dg/d\varepsilon$ , сопровождающейся изменением знака термоэдс.

Чтобы проверить предположение о немонотонном виде функции плотности состояний  $g(\varepsilon)$ , нами был использован метод дополнительного легирования электрически активными примесями, которые не создают локализованных состояний в исследуемой части энергетического спектра, но смещают химический потенциал, изменяя таким образом величину и знак производной  $dg/d\varepsilon$  вблизи  $\mu$ . Применение метода дополнительного легирования донорами (Сl) и акцепторами (Тl) при  $x = 0.03$  [5] не привело к изменению знака термоэдс, т.е. при этом содержании In функция  $g(\varepsilon)$  оказалась монотонной.

В настоящей работе измерена термоэдс при содержании индия  $x = 0.05$  и дополнительном легировании таллием. Полученное изменение знака термоэдс подтверждает гипотезу о немонотонном характере функции плотности состояний. На основе полученных в данной работе и ранее [5] экспериментальных результатов для электропроводности и термоэдс вычисляется плотность состояний как функция энергии при  $x = 0.05$  и  $0.03$ . Кроме того, производятся и сравниваются с ранее опубликованными экспериментальными данными [6] теоретические оценки коэффициента Нернста–Эттингсгаузена при дополнительном легировании хлором. Температурная зависимость обратного коэффициента Нернста–Эттингсгаузена характеризуется энергией активации, которая сравнивается с соответствующими параметрами, определенными по температурным зависимостям электропроводности и коэффициента Холла.

# 1. Термоэдс и электропроводность при дополнительном легировании таллием

Температурную зависимость термоэдс в твердом растворе  $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-x}In_xTe$  при  $x = 0.03$  [2,4] в области прыжкового переноса по ближайшим соседям удается описать формулой, полученной в работе [9] методом эффективной среды:

$$S = -\frac{5k}{6e} \left( \frac{\varepsilon_h^2}{2kT} + \frac{2}{3}\pi^2kT \right) \left( \frac{d \ln g}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_h$  — энергия активации прыжковой проводимости,  $e$  — модуль заряда электрона,  $k$  — постоянная Больцмана. Согласие теории с экспериментом при  $x = 0.03$  достигается при предположении, что последний сомножитель в (1) положителен и слабо зависит от температуры: тогда термоэдс отрицательна и сумма в скобках обеспечивает минимум функции  $|S| = -S(T)$  при  $T \approx 200$  К [4]. При повышении содержания индия до  $x \geq 0.05$  вместо минимума  $|S|$  имеет место смена знака термоэдс при температурах около 200 К, что указывает на изменение знака производной  $(dg/d\varepsilon)_{\varepsilon=\mu}$ . Если химический потенциал  $\mu$  находится вблизи максимума функции плотности состояний  $g(\varepsilon)$ , относительно малое его смещение может привести к заметному изменению термоэдс. Положительный знак коэффициента термоэдс при низких температурах  $T < 200$  К объясняется тем, что уровень химического потенциала несколько смещен от максимума  $g(\varepsilon)$  в область отрицательных производных  $dg/d\varepsilon$ , т.е. в сторону мягкой щели в энергетическом спектре электронов [2]. При повышении температуры химический потенциал выходит из щели в область более низких энергий, где  $dg/d\varepsilon > 0$ , и знак термоэдс в твердом растворе с примесью индия становится обычным, отрицательным.

Для проверки этой гипотезы мы понизили химический потенциал в образцах с фиксированным содержанием индия  $x = 0.05$  путем введения дополнительной акцепторной примеси Тl (от 0 до 2 ат.%). Таллий, как и индий, является примесью замещения катиона в кристаллической решетке. Хотя известно, что примесь Тl создает резонансные состояния в PbTe и твердых растворах на его основе [7,10], соответствующие энергетические уровни находятся в валентной зоне далеко от химического потенциала и их заполнение электронами обеспечивает компенсирующее акцепторное действие, причем каждый атом Тl принимает один электрон.

Образцы были изготовлены металлокерамическим методом и подвергнуты гомогенизирующему отжигу при 650°C в течение 100 ч.

Температурные зависимости электропроводности  $\sigma(T)$  имели экспоненциальный характер в области температур 100–400 К. По наклону прямых, изображающих зависимость  $\ln \sigma$  от  $T^{-1}$  (рис. 1) были получены значения энергии активации прыжковой проводимости  $\varepsilon_h$ .

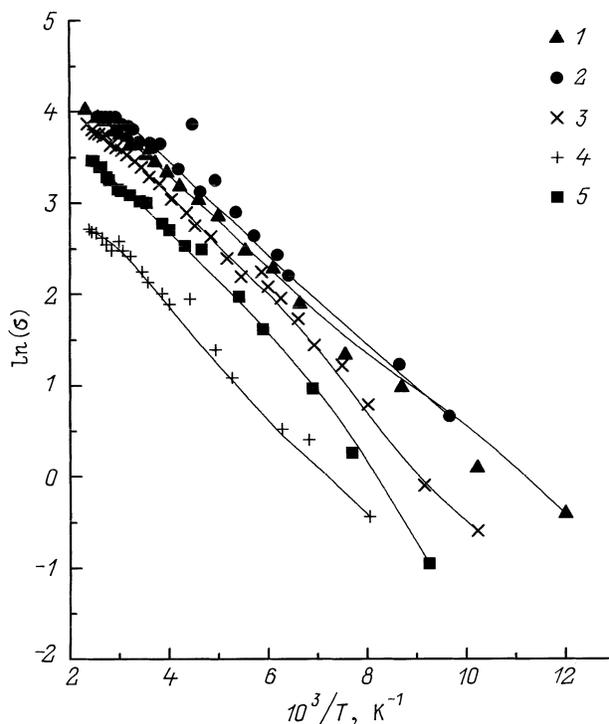


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от обратной температуры в образцах  $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{0.95-y}In_{0.05}Tl_yTe$ . Содержание таллия  $y$ , ат.%. 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 1.5, 5 — 2.

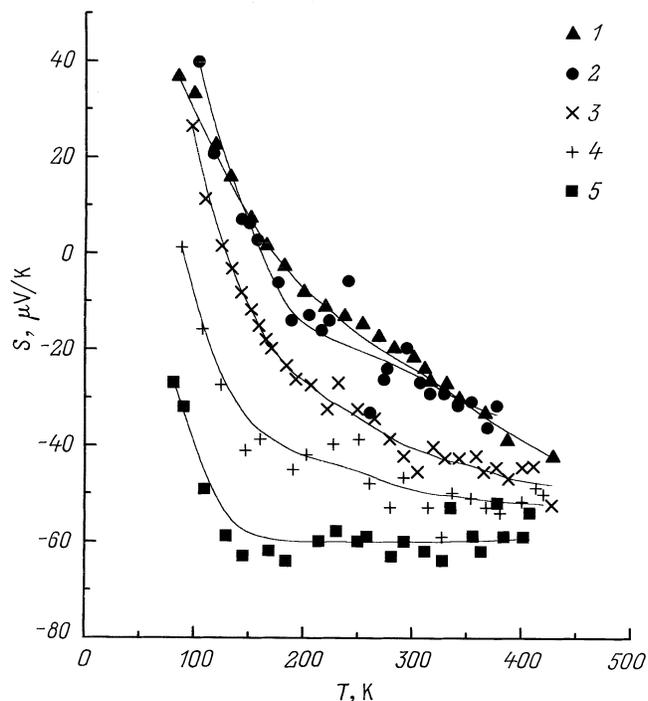


Рис. 2. Зависимость коэффициента термоэдс от температуры в образцах  $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{0.95-y}In_{0.05}Tl_yTe$ . Содержание таллия  $y$ , ат.%. 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 1.5, 5 — 2.

Зависимость параметра  $\varepsilon_h$  от содержания таллия оказалась слабой, в пределах разброса полученных значений  $\varepsilon_h = (45 \pm 5)$  мэВ во всех образцах твердого раствора при содержании примеси индия  $x = 0.05$ .

Коэффициент термоэдс  $S$  при всех температурах монотонно уменьшался по мере роста содержания таллия (рис. 2). При низких температурах это уменьшение привело к изменению знака термоэдс с положительного на отрицательный, что подтверждает сделанное ранее предположение о наличии максимума плотности локализованных состояний как функции энергии. В образцах с максимальным содержанием таллия 2 ат.% термоэдс имеет обычный отрицательный знак при всех температурах.

Заметим, что полученный характер зависимости термоэдс от концентрации электрически активных примесей совершенной необычен для полупроводников с широкими разрешенными зонами, к которым относятся соединения типа  $A^{IV}B^{VI}$ . Легирование большими количествами донора (индия) приводит к аномальной положительной термоэдс при относительно низких температурах  $T < 200$  К. Добавление акцептора (таллия), напротив, изменяет знак термоэдс на нормальный отрицательный. Такой результат легирования, однако, находит свое полное объяснение, если учесть прыжковый характер проводимости при сложном энергетическом спектре локализованных состояний, содержащем максимум функции плотности состояний и мягкую щель.

## 2. Определение функции плотности локализованных состояний

Зная коэффициент термоэдс  $S$  и энергию активации прыжковой проводимости  $\varepsilon_h$ , можно по формуле (1) найти величину

$$f = \left( \frac{d \ln g}{d \varepsilon} \right)_{\varepsilon = \mu} \quad (2)$$

при каждом составе и фиксированной температуре. Величина  $f$  является функцией концентрации электронов  $n$  в локализованных состояниях. Преобладание прыжкового механизма в электропроводности означает, что в де-локализованных состояниях зоны проводимости имеется лишь малая часть электронов, вводимых примесями, поэтому с достаточной точностью можно считать, что концентрация  $n$  равна разности концентраций доноров и акцепторов:

$$n = N_{\text{In}} - N_{\text{Tl}}. \quad (3)$$

Имея набор образцов с различными содержаниями таллия, мы получаем функцию  $f(n)$ . Фиксированное содержание индия, создающего локализованные состояния, обеспечивает неизменный характер функции плотности состояний  $g(\varepsilon)$ . Изменяя химический потенциал  $\mu$ , мы зондируем величину  $g$  при различных энергиях и можем восстановить плотность состояний  $g(\varepsilon)$  по виду экспериментально определенной функции  $f(n)$ .

**Таблица 1.** Экспериментальные данные для коэффициента Зеебека  $S$  при  $T = 100$  К и значения функции  $f(n)$  для  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$  при дополнительном легировании Тl

№ образца	$N_{\text{Tl}}$ , ат.%	$S$ , мкВ/К	$n$ , $10^{20}$ см $^{-3}$	$f$ , эВ $^{-1}$
1	0	40	7.5	-3.2
2	0.5	40	6.8	-3.2
3	1.0	25	6.0	-2.0
4	1.5	-9	5.3	+0.7
5	2.0	-40	4.5	+3.2

Преобразование выражения для  $f$  с помощью равенства

$$\frac{dn}{d\mu} = g(\mu) \quad (4)$$

дает

$$f = \frac{1}{g(\mu)} \frac{dg(\mu)}{d\mu} = \frac{1}{g(\mu)} \frac{dg(n)}{dn} \frac{dn}{d\mu} = \frac{dg}{dn}. \quad (5)$$

Очевидно, что на краю полосы примесных состояний  $g \rightarrow 0$  и при приближении химического потенциала к краю  $n \rightarrow 0$ . Это позволяет проинтегрировать (5):

$$g(n) = \int_0^n f(n') dn'. \quad (6)$$

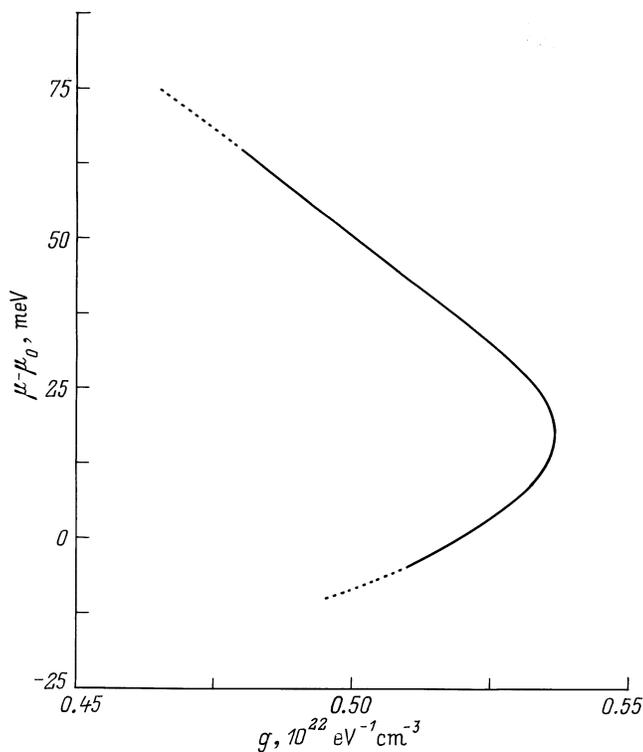
Интегрирование (4) дает

$$\mu - \mu_0 = \int_{n_0}^n \frac{dn'}{g(n')}, \quad (7)$$

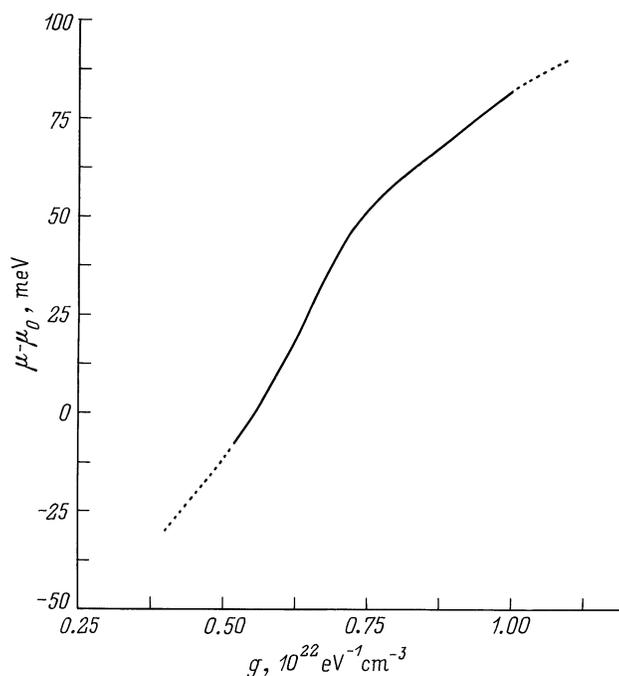
где  $n_0$  — наименьшая из имеющихся концентраций электронов в образце с наибольшим содержанием Тl, а  $\mu_0$  — соответствующий ей химический потенциал. После численного расчета интегралов (6) и (7) мы имеем функции  $\mu(n)$  и  $g(n)$ , т.е. функцию  $g(\mu)$  в параметрической форме. Из-за ограниченной растворимости таллия дойти до значения  $n_0 = 0$  оказывается невозможным, что вынуждает экстраполировать экспериментально полученную функцию  $f(n)$  до  $n = 0$ , но результаты расчета по формуле (6) не зависят от метода экстраполяции качественным образом. Что касается константы  $\mu_0$  в формуле (7), то она остается неизвестной, т.е. не определено начало отсчета энергии.

Экспериментальные данные, полученные при  $N_{\text{In}} = 5$  ат.%, приведены в табл. 1 для температуры  $T = 100$  К. После численного интегрирования по формулам (6) и (7) получаем кривую с максимумом, изображающую плотность локализованных состояний (рис. 3).

Аналогичные расчеты были проведены для образцов с 3 ат.% In на основе экспериментальных данных, частично опубликованных ранее [5]. В этих образцах знак термоэдс сохранялся отрицательным при всех температурах. Дополнительное легирование осуществлялось



**Рис. 3.** Плотность локализованных состояний  $g$  как функция энергии  $\varepsilon = \mu$  в  $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-x}In_xTe$  при  $x = 0.05$ ;  $T = 100$  К.



**Рис. 4.** Плотность локализованных состояний  $g$  как функция энергии  $\varepsilon = \mu$  в  $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-x}In_xTe$  при  $x = 0.03$ ;  $T = 100$  К.

**Таблица 2.** Экспериментальные данные для коэффициента Зеебека  $S$  при  $T = 300$  К и функция  $f(n)$  для  $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{0.97}In_{0.03}Te$  при дополнительном легировании Cl (образцы C1–C7) и П (образцы T1–T4)

№ образца	$N_{П}$ , ат. %	$N_{Cl}$ , ат. %	$S$ , мкВ/К	$n$ , $10^{20} \text{ см}^{-3}$	$f$ , эВ $^{-1}$
C7		3.0	-190	9.0	13.6
C6		2.5	-140	8.3	9.9
C5		2.0	-95	7.5	6.8
C4		1.5	-88	6.8	6.5
C3		1.0	-80	6.0	5.8
C2		0.5	-55	5.3	3.9
C1		0	-38	4.5	2.5
T1	0		-38	4.5	2.5
T2	0.5		-100	3.8	6.8
T3	1.0		-150	3.0	10.6
T4	1.5		-140	2.3	9.0

как донорами (Cl), так и акцепторами (П). Анализ температурной зависимости электропроводности также показал, что энергия активации  $\varepsilon_h$  слабо зависит от концентрации дополнительных примесей и может быть принята равной  $(35 \pm 5)$  мэВ во всех образцах. Данные, полученные из термоэдс  $S$  при комнатной температуре  $T = 300$  К, представлены в табл. 2. Результаты расчета функции плотности состояний (рис. 4) показывают, что эта функция монотонна, но вместо максимума имеет заметный перегиб, являющийся, по-видимому, слабым проявлением примесной полосы примесных состояний индия.

### 3. Коэффициент Нернста–Эттингсгаузена при $x = 0.03$ и дополнительном легировании хлором

В работе [6] были представлены и обсуждены экспериментальные данные по эффекту Нернста–Эттингсгаузена  $Q$  в  $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{0.97}In_{0.03}Te$  при дополнительном легировании донорной примесью хлора. Экспериментальные данные обсуждались на основе модели, учитывающей как прыжковую проводимость по локализованным состояниям  $\sigma_h$ , так и зонную проводимость  $\sigma_b$  электронов с энергиями выше порога подвижности  $\varepsilon_c$ . Используемая модель позволила объяснить знак, порядок величины и характер температурной зависимости коэффициента Нернста–Эттингсгаузена. Вместе с тем в теоретических оценках, выполненных в [6] для образца без дополнительного легирования, имеются неточности: во-первых эффективный параметр рассеяния  $r$  ошибочно отождествлен с критическим индексом, полученным в теории протекания, во-вторых, в оценках используются формулы, выведенные для случая, когда плотность делокализованных электронов пропорциональна  $\varepsilon^{1/2}$ , в то

время как вблизи порога подвижности в узкой полосе шириной порядка  $kT$  ее точнее было бы считать постоянной. Поэтому представляется целесообразным вернуться к теоретическим оценкам  $Q$  с целью уточнения и дополнения выполненного ранее расчета, включив в рассмотрение данные для образцов с дополнительным легированием. Кроме того, в настоящей работе из температурной зависимости коэффициента Нернста–Эттингсгаузена  $Q(T)$  получена энергия активации прыжковой проводимости, которая сравнивается с аналогичными величинами, полученными по температурным зависимостям электропроводности  $\sigma(T)$  и коэффициента Холла  $R(T)$ .

Модель, учитывающая два типа проводимости, после некоторых упрощений дает следующую формулу для коэффициента Нернста–Эттингсгаузена [6]:

$$Q = Q_b \frac{\sigma_b}{\sigma} + S_b R \sigma - S R \sigma, \quad (8)$$

где измеряемые величины, учитывающие оба механизма проводимости, обозначаются без индексов, а символы с индексом  $b$  обозначают парциальные величины, которые наблюдались бы при одном лишь зонном механизме проводимости. Три слагаемых в (8) обозначены далее последовательно  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$ ,

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3.$$

Величина  $Q_3$  отрицательна, ее вычисление по формуле (8) не составляет труда, так как выражение для  $Q_3$  содержит только непосредственно измеряемые величины удельной электропроводности, коэффициентов Холла и Зеебека.

При оценке  $Q_2$  используем следующую формулу для термоэдс  $S_b$ , обусловленную проводимостью делокализованных электронов с энергиями выше порога подвижности:

$$S_b = -\frac{k}{e} \frac{\int_{\varepsilon_c}^{\infty} \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) \left( \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_{\varepsilon_c}^{\infty} \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon}, \quad (9)$$

где  $f_0$  — функция Ферми–Дирака,  $\sigma(\varepsilon)d\varepsilon$  — электропроводность электронов в интервале энергий  $d\varepsilon$ . Как и ранее [6], считаем, что выше порога подвижности ток течет по перколяционным каналам и функция  $\sigma(\varepsilon)$  пропорциональна  $(\varepsilon - \varepsilon_c)^t$ , где  $t$  — критический индекс электропроводности, равный 1.6 [8]. Далее, считая, что  $\mu < \varepsilon_c$ , для энергий  $\varepsilon > \varepsilon_c$  заменяем  $f_0$  функцией Больцмана и, пользуясь интегральным выражением для Г-функции, получаем

$$S_b = -\frac{k}{e} \left( t + 1 + \frac{\varepsilon_c - \mu}{kT} \right). \quad (10)$$

Величина  $\varepsilon_c - \mu$ , равная энергии активации зонной проводимости  $\varepsilon_b$ , относительно мала [6], и мы не имеем возможности найти ее. (В конце настоящей статьи,

обсуждая энергию активации, полученную из различных кинетических коэффициентов, мы приведем еще одно свидетельство малости  $\varepsilon_b$ ). Поэтому, как и ранее в работе [6], пренебрегаем вторым слагаемым в формуле (10). В результате получаем

$$Q_2 \approx 2.6 \frac{k}{e} |R\sigma|. \quad (11)$$

Первое слагаемое  $Q_1$  в формуле (8) пропорционально парциальному коэффициенту Нернста–Эттингсгаузена делокализованных электронов  $Q_b$ . Для его оценки необходимо знать эффективный параметр рассеяния  $r$ , характеризующий энергетическую зависимость времени релаксации  $\tau$ :

$$\tau \propto (\varepsilon - \varepsilon_c)^r. \quad (12)$$

Порог подвижности  $\varepsilon_c$  играет здесь роль края разрешенной зоны в обычной теории кинетических явлений в полупроводниках. Из этой теории известно, что величина  $\sigma(\varepsilon)$ , входящая в подынтегральное выражение для зонной электропроводности, пропорциональна  $G(\varepsilon)\tau(\varepsilon)$ , где функция  $G(\varepsilon)$  определяется энергетической зависимостью плотности состояний  $g(\varepsilon)$ :

$$G(\varepsilon) = \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon} g(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (13)$$

Считая, что в слое шириной  $kT$  вблизи порога подвижности плотность состояний изменяется слабо, т.е.  $g(\varepsilon) \approx \text{const}$ , получаем  $G(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_c)$ , и

$$\sigma(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_c)\tau(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1+r}. \quad (14)$$

С другой стороны,  $\sigma(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_c)^t$ , откуда следует, что  $r = t - 1 = 0.6$ .

Расчет величины  $Q_b$  дает ту же формулу, что и теория кинетических явлений в невырожденных полупроводниках, независимо от вида функции плотности состояний  $g(\varepsilon)$ :

$$Q_b = -r \frac{k}{e} R_b \sigma_b. \quad (15)$$

Используя формулу для коэффициента Холла, учитывающую прыжковый и зонный механизмы проводимости, имеем [6]

$$R\sigma = R_b \sigma_b \frac{\sigma_b}{\sigma}, \quad (16)$$

откуда следует с учетом (8) и (15)

$$Q_1 = r \frac{k}{e} |R\sigma|. \quad (17)$$

Используя формулы (8), (11) и (17), мы можем оценить все три слагаемых в выражении для коэффициента Нернста–Эттингсгаузена  $Q$ . В табл. 3 представлены экспериментальные данные для кинетических коэффициентов в исследованных образцах при различных температурах. Эти величины используются для теоретических

**Таблица 3.** Экспериментальные данные для четырех кинетических коэффициентов в  $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-x}In_xTe$  при  $x = 0.03$

$N_{Cl}$ , ат.%	$T$ , К	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$S$ , мкВ/К	$R$ , см <sup>3</sup> /Кл	$Q/(k/e)$ , см <sup>2</sup> /(В · с)
0	150	5	-80	-17	300
	200	12	-41	-2.1	150
	300	28	-45	-0.35	80
1	150	9	-127	-35	700
	200	17	-80	-4.5	350
	300	30	-80	-0.7	150
2	150	11	-180	-70	800
	200	20	-120	-11	350
	300	30	-125	-1.6	150

**Таблица 4.** Результаты теоретических оценок коэффициента Нернста-Эттингсгаузена  $Q/(k/e)$  (и его трех составляющих в формуле (8)) в см<sup>2</sup>/(В · с)

$N_{Cl}$ , ат.%	$T$ , К	$Q_1/(k/e)$	$Q_2/(k/e)$	$Q_3/(k/e)$	$(Q_1 + Q_2 + Q_3)/(k/e)$
0	150	50	220	-80	190
	200	15	65	-12	68
	300	6	25	-5	26
1	150	188	820	-465	543
	200	46	199	-20	225
	300	13	55	-5	63
2	150	460	2000	-1610	850
	200	132	570	-307	395
	300	29	125	-70	84

оценок трех слагаемых в формуле (8). Как видно из табл. 4, наибольшим по абсолютной величине является положительная составляющая  $Q_2$ . Лишь слагаемое  $Q_3$  отрицательно, а сумма трех составляющих положительна во всех случаях, в соответствии с экспериментальными данными. Теоретические оценки дают также правильный порядок величины  $Q$  и соответствующий эксперименту характер ее температурной зависимости.

#### 4. Энергия активации прыжковой и зонной проводимостей

Учитывая только экспоненциальные множители в выражениях для температурной зависимости кинетических коэффициентов при доминирующей роли прыжковой проводимости, сравним энергии активации различных величин:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_h}{kT}\right), \quad (18)$$

$$R^{-1} \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_R}{kT}\right), \quad \varepsilon_R = 2\varepsilon_h - \varepsilon_b, \quad (19)$$

$$Q^{-1} \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_Q}{kT}\right), \quad \varepsilon_Q = \varepsilon_h - \varepsilon_b, \quad (20)$$

где  $\varepsilon_h$  и  $\varepsilon_b$  — энергии активации прыжковой и зонной проводимостей соответственно. Первые два выражения хорошо известны [8], третье следует из того, что все три составляющие в выражении (8) для коэффициента Нернста-Эттингсгаузена пропорциональны  $R\sigma$ .

Величины  $\varepsilon_h$  и  $\varepsilon_R$  для образцов без дополнительного легирования сопоставлялись ранее [3] (при  $x = 0.03$   $\varepsilon_h = 44$  мэВ,  $\varepsilon_R = 84$  мэВ), и из этого сравнения был сделан вывод, что параметр  $\varepsilon_b$  относительно мал и энергия активации  $\varepsilon_R$  равна приблизительно  $2\varepsilon_h$ . Величина  $\varepsilon_Q$ , определенная по экспериментальным данным [6], оказывается равной  $\varepsilon_Q = 37$  мэВ, т.е. близкой к  $\varepsilon_h$ , что является вторым независимым доказательством малости  $\varepsilon_b$ .

Все три энергии активации (18)–(20) были найдены нами из экспериментальных данных также для образцов с дополнительным легированием хлором. Принимая во внимание значительный разброс полученных параметров, сравним средние величины, вычисленные из данных по пяти образцам, с содержанием Cl от 0 до 2 ат.%, (с интервалом 0.5 ат.%):  $\varepsilon_h = 35$  мэВ,  $\varepsilon_R = 93$  мэВ,  $\varepsilon_Q = 32$  мэВ. Соотношение этих трех параметров также согласуется с представлением о том, что зонная проводимость характеризуется малой энергией активации  $\varepsilon_b$  и температурная зависимость коэффициентов Холла и Нернста-Эттингсгаузена определяется главным образом энергией активации прыжковой проводимости  $\varepsilon_h$ .

#### 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.А. 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] С.А. Немов, Ю.И. Равич, В.И. Прошин, Т.Г. Абайдулина. ФТП, **32**, 311 (1998).
- [7] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [9] Т.Е. Whall. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **14**, L887 (1981).
- [10] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН, **168**, 817 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

## Hopping transport in $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ solid solutions at supplementary doping

Yu.I. Ravich, S.A. Nemov

St. Petersburg State Technical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Transport coefficients in  $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  solid solutions with indium content of  $x = 0.03$  and  $x = 0.05$  have been measured and analyzed at a supplementary doping by acceptors (Tl) or donors (Cl). The Seebeck coefficient at  $x = 0.05$  is positive at low temperatures from 77 to 200 K, its sign changing to negative one, when Tl acceptor is added. Such a behaviour is unusual for semiconductors, it is explained in terms of the hopping conductivity when the energy dependence of the density of localized states is unmonotonous. The density-of-states function has been determined at  $x = 0.03$  and  $x = 0.05$  with using the experimental thermopower. Theoretical estimations of Nernst–Ettingshausen coefficient have been fulfilled for  $x = 0.03$  at the supplementary doping by Cl. The estimations are based on taking into account the contribution of electrons with the energies above the mobility threshold. The activation energies obtained with the account of the conductivity, Hall and Nernst–Ettingshausen coefficients are being discussed and compared.