

УДК 621.315.592

Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в PbTe и твердых растворах на его основе

Обзор

© Ю.И. Равич, С.А. Немов

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

(Получен 24 мая 2001 г. Принят к печати 30 мая 2001 г.)

Рассматриваются результаты экспериментального исследования явлений переноса (электропроводности, коэффициентов термоэдс, Холла и Нернста–Эттингсгаузена) в PbTe и твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с большим содержанием примесей In (до 20 ат%) при температурах до 400 К. Многие свойства изучаемых веществ подобны свойствам некристаллических материалов. Анализ экспериментальных данных производится на основе представления о прыжковой проводимости по сильно локализованным примесным состояниям, созданным атомами индия. Объяснены необычные для полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ температурные зависимости кинетических коэффициентов, изменение знака термоэдс при отрицательном коэффициенте Холла, положительный коэффициент Нернста–Эттингсгаузена. Из экспериментальных данных определены энергия активации прыжковой проводимости, характеризующая эффективный разброс примесных энергетических уровней, эффективный радиус волновой функции и плотность локализованных состояний как функция энергии. Изложению результатов исследования прыжковой проводимости предшествует краткое описание резонансных и глубоких локализованных электронных состояний, создаваемых примесью In в соединениях $A^{IV}B^{VI}$, особое внимание уделено особенностям примесных состояний в образцах с высокими концентрациями In, где наблюдается прыжковая проводимость.

Введение

Примеси III группы Периодической таблицы придают полупроводникам типа $A^{IV}B^{VI}$ своеобразные свойства, возникающие главным образом благодаря образованию глубоких и резонансных примесных состояний электронов. Общим эффектом оказывается стабилизация (пиннинг) химического потенциала на примесных уровнях. Однако электронные свойства полупроводников, легированных теми или иными элементами III группы, оказываются совершенно различными. Более того, введение одной и той же примеси III группы в различные соединения указанного типа не приводит к схожим результатам. Различия свойств возникают в зависимости от того, в какой области электронного энергетического спектра расположены примесные уровни. Так, индий в PbTe и других халькогенидах свинца создает различные состояния в зоне проводимости вблизи ее края, химический потенциал стабилизируется в этой части спектра, и поэтому индий оказывает донорное действие. Таллий в халькогенидах свинца и тот же индий, но в SnTe, образуют резонансные состояния внутри валентной зоны и являются акцепторами.

Наконец, при добавлении олова в теллурид свинца энергия примесных состояний индия смещается к дну зоны проводимости, пересекает ее край, и в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в определенном интервале значений x наблюдаются локализованные состояния в запрещенной зоне. Подобное явление происходит и в PbTe при больших содержаниях индия (порядка 15–20 ат%). Стабилизация химического потенциала в запрещенной

зоне приводит к низким концентрациям свободных носителей заряда, и в явлениях переноса существенную роль играют локализованные состояния, т.е. перенос заряда в значительной мере происходит благодаря прыжковой проводимости.

При относительно небольших концентрациях индия в PbTe (приблизительно до 2 ат%) положение примесных уровней относительно дна зоны проводимости постоянно по всему образцу, и стабилизация уровня Ферми приводит к исключительной пространственной однородности концентрации электронов, несмотря на наличие значительного количества неконтролируемых электрически активных примесей и собственных дефектов, распределенных в пространстве неоднородно. Напротив, при больших содержаниях индия или в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ благодаря зависимости энергии примесных состояний от содержания In и Sn появляются флуктуации концентрации электронов, разброс примесных уровней и случайный потенциальный рельеф. Поэтому, сохраняя кристаллическую структуру, образцы с большим содержанием индия приобретают многие свойства неупорядоченных систем, в частности ферми-стекол.

В настоящем обзоре представлены результаты экспериментального исследования и теоретического анализа явлений переноса в PbTe и твердых растворах $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ с большими содержаниями индия, где проводимость носит главным образом прыжковый характер. Примесные состояния In сильно локализованы, поэтому прыжковая проводимость наблюдается при значительно более высоких концентрациях примеси и температурах, чем в обычных полупроводниках с мелкими примесными

состояниями (Ge, GaAs и др.). Анализ экспериментальных данных по прыжковой проводимости позволяет найти такие важные характеристики, как радиус примесных волновых функций, разброс энергетических уровней и плотность локализованных состояний.

Рассмотрению прыжковой проводимости предшествует краткий обзор основных свойств примеси In в PbTe и твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Особое внимание уделено случаю больших содержаний индия.

Ссылки на оригинальные статьи будут приводиться по мере изложения материалов, здесь же, во Введении, дадим список литературы обзорного характера, где описаны свойства полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ [1–4], роль примесей III группы в этих соединениях [3–9] и прыжковая проводимость в полупроводниках [10–14].

1. Примесные состояния индия в теллуриде свинца и твердых растворах

1.1. Резонансные состояния в PbTe

Теллурид свинца, как и другие халькогениды свинца, кристаллизуется в кубической решетке типа NaCl [1–3]. Особенностью PbTe является чрезвычайно высокая статическая диэлектрическая проницаемость (порядка 10^2 – 10^3 и выше) и существенная (на порядок и более) разница между статической и высокочастотной диэлектрическими проницаемостями. Как и все полупроводники типа $A^{IV}B^{VI}$, теллурид свинца получается со значительными отклонениями от стехиометрии, причем собственные дефекты, в том числе вакансии, электрически активны: вакансии в подрешетке свинца являются акцепторами, а в подрешетке теллура — донорами. Обычные концентрации электронов или дырок, возникающие благодаря отклонению от стехиометрии, имеют порядок 10^{18} – 10^{19} $см^{-3}$.

Запрещенная зона в PbTe довольно узка: 0.19 эВ при низких температурах, с ростом температуры щель увеличивается, достигая приблизительно 0.32 эВ при 300 К [1]. Абсолютные экстремумы электронной и дырочной зон расположены в одной и той же точке k -пространства — на краю зоны Бриллюэна в направлении $\langle 111 \rangle$ (точке L). Изоэнергетические поверхности вблизи экстремумов представляют собой 4 эллипсоида вращения, вытянутые вдоль осей $\langle 111 \rangle$. Эффективные массы вблизи краев зон малы, например, поперечная эффективная масса электронов у дна зоны проводимости равна $0.024m_0$, продольная в 10 раз больше. Основными механизмами рассеяния носителей тока в халькогенидах свинца при не слишком низких температурах являются полярное и неполярное рассеяние на оптических фононах и рассеяние на акустических колебаниях [15,16].

Атомы VII группы (галогены), замещая теллур в решетке PbTe, обладают глубоким донорным действием, примеси щелочных металлов, замещая свинец, являются

акцепторами. Однако наблюдать донорные и акцепторные примесные состояния на этих примесных центрах не удается: благодаря высокой диэлектрической проницаемости и малой эффективной массе носителей заряда волновые функции мелких кулоновских центров перекрываются между собой, примесные уровни сливаются с разрешенной зоной уже при концентрациях примесей порядка 10^{13} – 10^{14} $см^{-3}$ [1,5]. Концентрации электрически активных дефектов в самых чистых образцах значительно больше этих величин. Высокие концентрации носителей тока препятствуют наблюдению и исследованию глубоких уровней.

Существенно более сложным оказывается механизм легирования PbTe и его аналогов элементами III группы [5,9]. Казалось бы, замещая атомы IV группы, эти примеси должны быть акцепторами, и таллий в халькогенидах свинца действительно является акцептором, однако галлий и индий — донорами. При этом индий в PbTe оказывает ограниченное донорное действие, а в присутствии галогенов компенсирует их донорную активность, проявляя тем самым свойства акцепторов. Акцептором индий является в аналоге PbTe — теллуриде олова. Исследование резонансных и локализованных состояний индия в соединениях типа $A^{IV}B^{VI}$ позволило объяснить природу сложного донорно-акцепторного действия этой примеси [5].

Существенной особенностью примеси индия в PbTe является ее стабилизирующее действие на химический потенциал, открытое Кайдановым и его сотрудниками [5,17,18]. Стабилизация (пиннинг) химического потенциала первоначально была обнаружена и исследована в процессе изучения зависимости коэффициента Холла от температуры, давления, концентрации примеси In, дополнительных примесей I, Na и избыточных Pb и Te. Несмотря на необычно высокую растворимость индия в PbTe (до 24 ат% [19]), холловская концентрация электронов не превышает нескольких единиц на 10^{18} $см^{-3}$. При температуре 4.2 К измерения в образцах с содержанием индия u от 0.3 до 2.5 ат% дали одно и то же значение холловской концентрации $(7.0 \pm 0.1) \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$, что соответствует уровню Ферми 0.073 эВ. Была обнаружена сильная и немонотонная температурная зависимость коэффициента Холла, а также его сильная барическая зависимость.

Все эти закономерности были объяснены существованием частично заполненных квазилокальных (резонансных) примесных состояний индия в PbTe, расположенных при низких температурах на $\epsilon_1 = 0.07$ эВ выше дна зоны проводимости. При увеличении содержания индия энергия Ферми и концентрация свободных электронов увеличиваются до тех пор, пока уровень Ферми не достигает энергии примесных состояний, после чего дальнейший рост концентрации электронов в зоне проводимости прекращается, а энергия Ферми стабилизируется на уровне, соответствующем энергии ϵ_1 . При повышении температуры примесные уровни опускаются

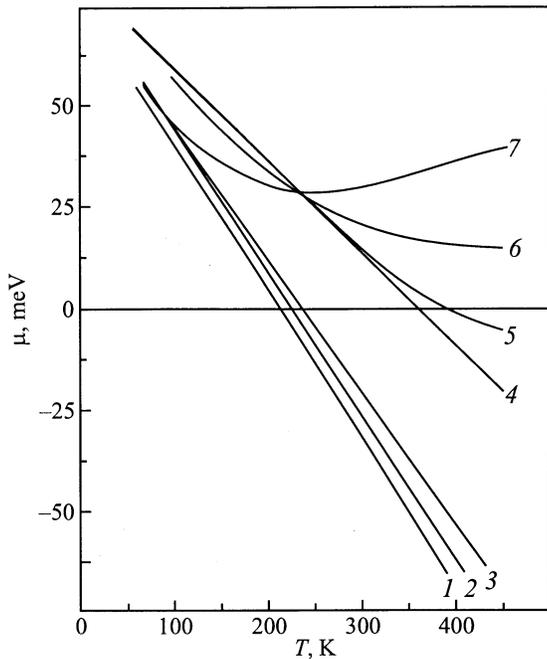


Рис. 1. Температурная зависимость химического потенциала, полученного из коэффициента Холла [17]. Содержание In, ат%: 1 — 0,6, 2, 3 — 0,5, 4 — 0,1, 5 — 1, 6 — 3, 7 — 6.

в запрещенную зону, а при всестороннем сжатии энергия примесных состояний повышается, в обоих случаях увлекая за собой энергию Ферми и соответствующим образом изменяя холловскую концентрацию электронов.

Анализ коэффициента Холла как функции температуры дал температурную зависимость химического потенциала, совпадающего с примесным уровнем, изображенную для нескольких образцов PbTe:In на рис. 1. Зависимость $\mu(T)$ в основном линейна, температурный коэффициент $\partial \epsilon_i / \partial T = -(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ эВ/К. При высоких температурах и содержаниях In кажется, что температурная зависимость ϵ_i ослабляется и даже изменяется на обратную. Мы обсудим правильность обработки экспериментальных данных в этих случаях далее, в разд. 2.

Ярким проявлением стабилизации химического потенциала являются результаты опытов по дополнительному легированию PbTe с индием обычными донорами или акцепторными примесями, не создающими локализованных или резонансных уровней, но изменяющими количество электронов на атомах индия или в разрешенных зонах. Влияние дополнительных примесей иода (донора) и натрия (акцептора) оказалось малым до тех пор, пока концентрация I или Na не достигала концентрации In (рис. 2), после чего холловская концентрация изменялась в соответствии с легирующим действием дополнительной примеси.

Простейшее объяснение этих свойств было дано предложенной Кайдановым [5] моделью, основанной на предположении, что без учета электронов, перешедших с

атомов индия в зону проводимости, примесная полоса заполнена наполовину, а емкость примесной полосы равна двум электронам на атом индия. Эта модель пренебрегает взаимодействием электронов на одном примесном центре (энергией Хаббарда U). Несмотря на явно приближенный характер модели, она удовлетворительно объясняет подавляющее число полученных экспериментальных данных, особенно по явлениям переноса.

Измерения на образцах с дополнительным легированием при температуре 4.2 К позволили оценить некоторые параметры примесных состояний. Отсутствие заметного влияния концентрации индия на положение примесных уровней показывает, что даже при содержании индия 2 ат% волновые функции примесных состояний слабо перекрываются. Это означает, что радиус волновой функции по порядку величины не более 10–15 Å, т.е. примесные состояния сильно локализованы. Описанные далее результаты изучения прыжковой проводимости (разд. 3.1) подтвердили и уточнили этот вывод.

При дополнительном легировании в пределах области стабилизации химический потенциал изменяется не более чем на 3%. Отсюда следует, что уширение резонансного уровня не превышает $\Gamma \approx 0.005$ эВ при содержании индия $y = 1$ ат%. Далее мы увидим (разд. 1.3), что ситуация качественно изменяется и полоса примесных состояний резко уширяется, когда содержание индия превосходит 2 ат%.

Малая ширина пика плотности квазилокальных состояний обеспечивает очень жесткую стабилизацию химического потенциала относительно края зоны проводимости, несмотря на неизбежную неоднородность распределения

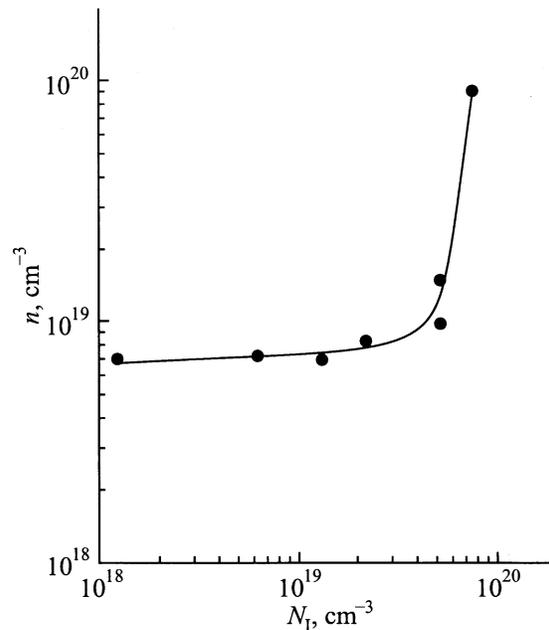


Рис. 2. Холловская концентрация электронов как функция содержания дополнительной примеси I в PbTe:In [18] (теоретическая кривая и экспериментальные точки). $T = 77$ К, $N_{In} = 0.9 \cdot 10^{20}$ см⁻³.

примесей и электроактивных дефектов по образцу. Стабилизация химического потенциала приводит к высокой пространственной однородности концентрации носителей тока. Обычно микронеоднородности концентрации электрически активных примесей, включая статистически равновесные флуктуации, приводят в полупроводниках к флуктуациям концентрации свободных носителей и, как следствие, к росту магнитосопротивления в области классически сильных магнитных полей с увеличением напряженности поля. В образцах PbTe с примесью индия впервые наблюдалось насыщение магнитосопротивления [5,18], соответствующее теории для однородных полупроводников.

Другим ярким проявлением высокой концентрационной однородности образцов PbTe, легированных индием, является уникальная картина осцилляций эффекта Шубникова–де-Гааза. Обычно при низких температурах наблюдалось 2–3 пика в зависимости сопротивления PbTe от магнитного поля [20], а осцилляции, связанные с более высокими уровнями Ландау, размывались вследствие неоднородности концентрации носителей. В образце же PbTe с 1 ат% In было зарегистрировано до 28 осцилляций Шубникова–де-Гааза [21].

Стабилизация химического потенциала свидетельствует о том, что плотность электронных состояний на уровне Ферми высока и следовало бы ожидать проявлений спинового парамагнетизма электронов. Между тем поиск парамагнитных эффектов в легированном индием теллуриде свинца и твердых растворах на его основе дал определению отрицательный результат [22–24]. Ситуация при легировании соединений $A^{IV}B^{VI}$ индием оказалась аналогичной существующей в аморфных полупроводниках [12,25], и противоречие между пиннингом химического потенциала и отсутствием парамагнетизма было устранено привлечением одной и той же модели центров с отрицательной энергией Хаббарда U . Мойжес с сотр. [22,26,27] для объяснения свойств PbTe с индием и Андерсон [25] для аморфных полупроводников предположили, что между двумя локализованными электронами может возникнуть эффективное притяжение вследствие деформации электронами атомной подсистемы. Энергия двух одноэлектронных состояний в этом случае выше, чем одного двухэлектронного, и локализованные состояния либо пусты, либо заполнены двумя электронами с противоположно направленными спинами. Предложенная модель объясняет не только отсутствие парамагнитных эффектов, но и результаты исследования рентгеновских фотоэлектронных спектров [24], а также позволяет лучше понять вольт-амперные характеристики туннельных систем металл–диэлектрик–полупроводник (МДП структур), приготовленных из теллурида свинца, легированного индием [28,29].

Еще одним проявлением отрицательной корреляционной энергии электронов в квазилокальных состояниях, согласно Мойжесу [30–33], является сверхпроводимость некоторых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$, легированных элементами III группы. Первоначально Черник и

Лыков [34,35] открыли объемную сверхпроводимость с необычно высокой для полупроводников критической температурой до 1.4 К в PbTe с таллием (до 2.2 К при дополнительном легировании натрием [36,37]). Затем наблюдалась сверхпроводимость с еще более высокой критической температурой (до 4 К) в SnTe:In [38], где примесные уровни In расположены внутри валентной зоны, как и в PbTe:Tl. Была обнаружена также корреляция между сверхпроводимостью и резонансным рассеянием в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$, легированных элементами III группы: сверхпроводимость и резонансное рассеяние имеют место одновременно, когда резонансные состояния создаются на фоне валентной зоны, и зависимость интенсивности резонансного рассеяния от содержания дополнительной примеси, изменяющей положение уровня Ферми, коррелирует с соответствующими зависимостями критической температуры сверхпроводимости и других параметров, характеризующих фазовый переход [5,6,9].

Однако не было замечено никаких проявлений отрицательной корреляционной энергии в явлениях переноса, когда в них участвуют примесные состояния (в случаях резонансного рассеяния и прыжковой проводимости). При наблюдении резонансного рассеяния примесные уровни существенно уширяются благодаря гибридизации примесных и зонных состояний [6,9]. Как будет показано далее, прыжковая проводимость наблюдается при больших содержаниях In, когда имеет место значительный разброс локализованных примесных уровней. По-видимому, увеличение ширины полосы локализованных или резонансных состояний в обоих случаях нивелирует возможные проявления эффективного притяжения локализованных электронов.

Как упомянуто выше, причиной эффективного притяжения между локализованными электронами является поляризация атомного окружения примесного центра: при парном заполнении центра электронами локальная деформация кристаллической решетки увеличивается и полная энергия системы понижается. Другим эффектом, обусловленным взаимодействием локализованных электронов с решеткой, является долговременная релаксация неравновесной концентрации электронов: при температурах ниже 20 К процессы перетекания электронов между примесными и зонными состояниями в PbTe и твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с примесью In характеризуются временами до нескольких часов [5,7,39–43]. Равновесие в различных экспериментах нарушалось излучением, вызывающим фотопроводимость, квантуемым магнитным полем или сильным электрическим полем.

Теоретическое объяснение эффекта долговременной релаксации состоит в том, что любой электронный переход сопровождается изменением зарядового состояния примесного центра и требует перестройки окружающей атомной подсистемы [44,45], поэтому процесс релаксации носит активационный характер, и при понижении температуры ниже 20 К время релаксации увеличивается на несколько порядков.

Благодаря долговременной релаксации возникает аномально высокая фотопроводимость [7,39,42], с нею связано отсутствие резонансного рассеяния в PbTe:In при низких температурах [6,18]. Метастабильный характер примесных состояний объясняет отсутствие связанных с пиком плотности состояний In особенностей туннельных характеристик структур типа МДП, вместо них был обнаружен гистерезис вольт-амперной характеристики при изменении направления развертки напряжения [28,29].

Далее мы будем рассматривать прыжковую проводимость главным образом при температурах порядка 100 К и выше, поэтому перестройка решетки при перескоках электронов обсуждаться не будет.

1.2. Примесные состояния в твердых растворах Pb_{1-x}Sn_xTe

В твердых растворах на основе PbTe, легированных индием, наблюдается стабилизация химического потенциала на уровне, существенно зависящем от состава твердого раствора. Замена Te другими халькогенидами Se и S приводит к смещению уровня стабилизации, совпадающего с примесным энергетическим уровнем, в зону проводимости. Замещение Pb более легкими элементами Sn и Ge сдвигает примесный уровень в сторону запрещенной зоны. Наибольший интерес для нас представляет зависимость энергии примесного состояния ϵ_i в Pb_{1-x}Sn_xTe от содержания олова x .

При постепенном увеличении x в этом полупроводнике происходит инверсия электронной и дырочной зон: энергетическая щель E_g сначала уменьшается, затем реализуется бесщелевое состояние, после чего состояния с симметрией L_6^+ и L_6^- меняются местами и щель растет

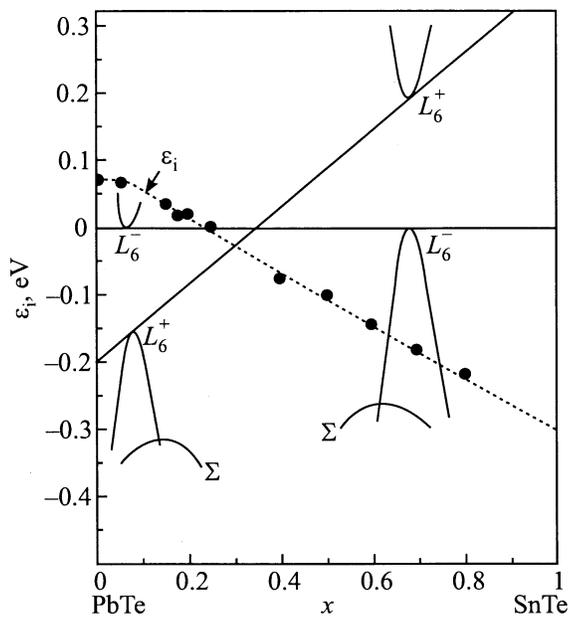


Рис. 3. Зонная схема твердых растворов Pb_{1-x}Sn_xTe и положение примесного уровня In как функция x при $T = 0$ К [5].

с увеличением x вплоть до SnTe [1–4]. При низких температурах инверсия происходит при $x = 0.35$, с ростом температуры этот параметр увеличивается. Положение примесного уровня In в такой инверсной зонной схеме, как функция x [5], показано на рис. 3. При $x < 0.22$ уровень приближается к дну зоны проводимости со скоростью $\partial \epsilon_i / \partial x = -(0.3-0.4)$ эВ и при $x \approx 0.22$ входит в запрещенную зону, которая равна приблизительно 0.07 эВ при этом содержании Sn. Таким образом, при $x \gtrsim 0.22$ примесное состояние из резонансного превращается в локализованное, химический потенциал стабилизируется в энергетической щели, что приводит к крайне низким концентрациям свободных носителей, недостижимым без пиннинга уровня Ферми ни при каком способе приготовления полупроводников типа A^{IV}B^{VI}.

Исследование гальваномагнитных эффектов при низких температурах, включая осцилляции Шубникова–де-Гааза, показало [47–49], что при $x = 0.22$ уровни In находятся в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости, при $x = 0.26$ достигают середины щели, затем образцы становятся дырочными, и уровни входят в валентную зону при $x = 0.29$. При больших значениях x , приближающихся к $x = 1$ (SnTe), примесные состояния расположены в глубине валентной зоны, при этом наблюдается резонансное рассеяние и сверхпроводимость [38,50].

Вследствие зависимости положения примесных уровней In от содержания Sn следует ожидать заметного уширения примесной полосы, связанного с пространственными флуктуациями x , в твердых растворах Pb_{1-x}Sn_xTe по сравнению с примесными уровнями In в PbTe. Хотя это явление не исследовалось экспериментально в Pb_{1-x}Sn_xTe:In, аналогичный эффект уширения примесной полосы резонансных состояний Tl несколько раз наблюдался в твердых растворах PbSe_{1-x}S_x:Tl [51].

1.3. Особенности примесных состояний при больших содержаниях In

При содержаниях индия y до 2.5 ат% энергия примесных состояний слабо зависит от y . При более высоких концентрациях индия появляется существенная зависимость $\epsilon_i(y)$, которая сопровождается целым рядом изменений свойств образцов PbTe, легированных In. Особенности действия примеси индия при его содержании до величин порядка 20 ат% были изучены в работах [52,53]. Индий вводился в образцы, полученные методом Бриджмена, как примесь замещения атомов свинца, другими словами, исследовались твердые растворы Pb_{1-y}In_yTe. Положение примесного уровня как функция y определялось при температуре 4.2 К.

На рис. 4 изображены зависимости электропроводности σ , коэффициента Холла R и холловской подвижности $|\rho\sigma|$ от y . Постоянная Холла, исключительно стабильная при $y < 0.025$, при дальнейшем увеличении y монотонно возрастает по абсолютной величине,

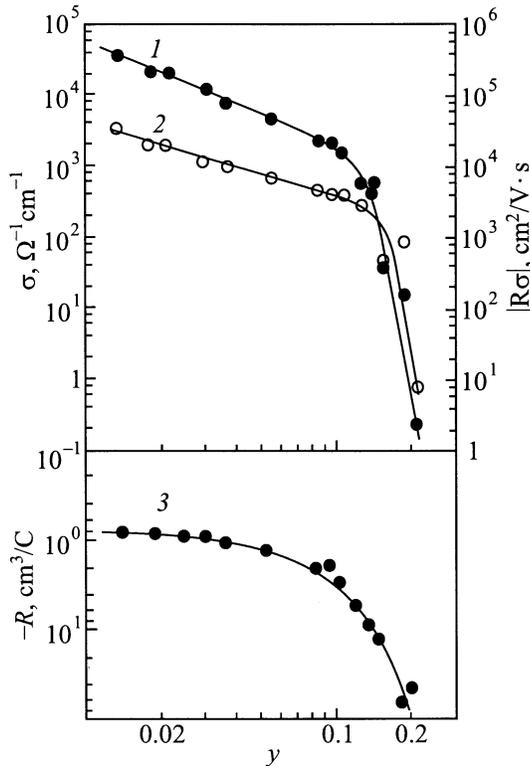


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности (1), холловской подвижности (2) и коэффициента Холла (3) при $T = 4.2$ К от состава твердого раствора $Pb_{1-y}In_yTe$ [52].

почти на 2 порядка в исследованном интервале изменения y . Этот рост свидетельствует о том, что примесный уровень In и связанный с ним химический потенциал смещаются к дну зоны проводимости. Энергия примесного состояния ε_i как функция содержания индия y , рассчитанная из холловской концентрации, приведена на рис. 5. В интервале изменения y приблизительно 0.05–0.15 падение ε_i линейно, соответствующая производная $\partial\varepsilon_i/\partial x \approx -0.55$ эВ, и при сохранении линейного хода $\varepsilon_i(y)$ примесный уровень должен был выйти из зоны проводимости при $y = 0.18$. Однако, кажется, что при приближении к запрещенной зоне уменьшение ε_i замедляется, и уровень остается в зоне проводимости вплоть до $y = 0.20$. Далее мы вернемся к обсуждению этой детали кривой $\varepsilon_i(y)$.

Падение электропроводности σ с ростом y , как показывает кривая для $|R\sigma|$, обусловлено уменьшением как концентрации электронов из-за смещения химического потенциала, так и их подвижности. При содержании индия $y \lesssim 0.12$ падение подвижности относительно плавное и объясняется ростом количества рассеивающих атомов In, причем сечение рассеяния имеет обычную для рассеяния на короткодействующем потенциале примесей величину порядка 10^{-16} см², даже меньшую, чем для атомов галогенов. Это означает, что резонансное рассеяние отсутствует, как и при малых y .

При $y > 0.12$ наблюдается резкое ускорение падения электропроводности и подвижности, которое было объяснено [54] возникновением случайного потенциального рельефа. Резкое падение σ происходит, когда химический потенциал входит в область рельефа края зоны проводимости, что вызывает не только рассеяние электронов, но и искажение линий тока. Из значения химического потенциала при $y = 0.12$ следует оценка характерной величины потенциального рельефа $\delta V \approx 0.03$ эВ.

Возникновение рельефа прямо связано с самой зависимостью положения стабилизирующих химический потенциал примесных уровней от концентрации атомов In. Если при малых величинах y флуктуации концентрации примеси вследствие пиннинга химического потенциала не приводят к неоднородности концентрации электронов, при больших y величина ε_i и энергетическое расстояние между химическим потенциалом и краем зоны проводимости флуктуируют вместе с концентрацией индия. Таким образом, падение подвижности с ростом y обусловлено как увеличением потенциального рельефа, так и понижением уровня Ферми. Возникновение неоднородности концентрации, неразрывно связанное с потенциальным рельефом, подтверждается независимыми экспериментальными данными: описанная выше необычно отчетливая картина осцилляции Шубникова–де-Гааза и насыщение магнитного сопротивления в сильных неквадрующих полях наблюдаются лишь при $y < 0.02$ и резко пропадают при увеличении y выше этого значения.

Возможны и другие источники потенциального рельефа при больших содержаниях In, например механические напряжения, возникающие благодаря хаотической пространственной неоднородности постоянной решетки

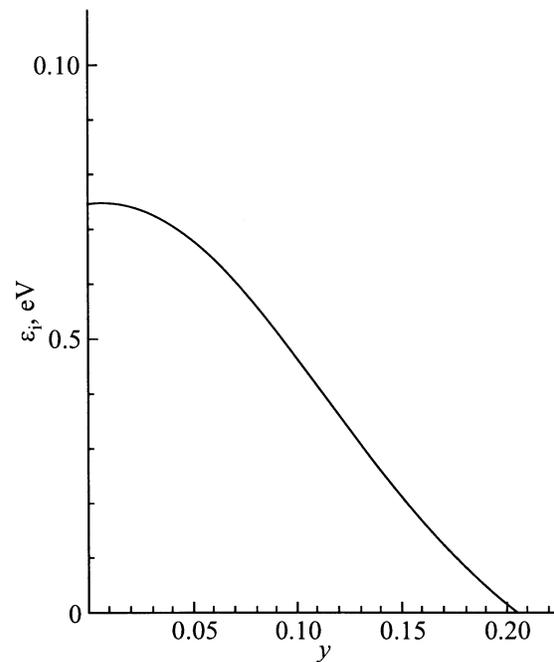


Рис. 5. Зависимость положения примесного уровня In в PbTe от содержания индия y при низких температурах [52].

при флуктуациях y . Еще одним источником потенциального рельефа может быть спиноподобный распад твердого раствора $Pb_{1-y}In_yTe$ на фазы с различными величинами y . В работе [54] показано, что электроны в примесных состояниях In вносят отрицательный вклад во вторую производную плотности свободной энергии по y , что способствует спиноподобному распаду. Наконец, в твердых растворах на основе PbTe, таких как $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}In_yTe$, флуктуации концентрации Sn также сопровождаются неоднородностью ε_i и увеличением потенциального рельефа.

Когда уровень Ферми с ростом y переходит в запрещенную зону, имеет место переход типа металл-диэлектрик [11] в неоднородном проводнике. Неоднородность концентрации электронов, связанная со случайным потенциальным рельефом, оказывает влияние на полученную экспериментально при $T = 4.2$ К энергию ε_i в области изменения содержания индия $y \approx 0.15-0.20$, в которой середина примесной полосы расположена вблизи края зоны проводимости. В этом случае локальная электропроводность значительной части образца, в которой химический потенциал расположен ниже дна зоны проводимости, очень низка, и эта часть образца подобна диэлектрическим включениям. Ток течет по металлическому кластеру, пока он пронизывает весь образец, т.е. пока уровень Ферми выше уровня протекания случайного потенциала. Из теории протекания известно [11], что для существования эффективной металлической проводимости образца достаточно, чтобы низкоомный кластер занимал лишь около 16% всего объема, другими словами, уровень протекания ниже середины потенциального рельефа.

Если средней величине $y = \bar{y}$ соответствует уровень $\varepsilon_i(\bar{y})$ ниже дна зоны проводимости, но \bar{y} еще меньше порогового значения y_c , при котором разрывается металлический кластер, мы определяем величину ε_i в сплошном низкоомном кластере, где $y < \bar{y}$, т.е. находим величину ε_i больше $\varepsilon_i(\bar{y})$. Поэтому нелинейность кривой $\varepsilon_i(y)$ в области больших значений y на рис. 5 является кажущейся, и в действительности примесный уровень переходит в запрещенную зону уже при $y \approx 0.18-0.19$.

Потенциальный рельеф влияет также на температурную зависимость электропроводности [53] в образцах с высоким содержанием In $y = 0.15-0.20$. Считая рассеяние электронов упругим, можно представить электропроводность в виде интеграла по энергии

$$\sigma = \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1)$$

где f_0 — функция распределения Ферми-Дирака, а величина $\sigma(\varepsilon)$ характеризует вклад в проводимость электронов с энергией ε . Хаотический потенциал должен приводить к сильной энергетической зависимости $\sigma(\varepsilon)$ области энергий порядка δV вблизи края зоны проводимости.

При увеличении температуры от 4.2 К до приблизительно 30 К термическое возбуждение электронов приводит к увеличению числа электронов с относительно большой энергией, подвижность которых меньше подавлена рельефом, что приводит к росту σ . При температурах выше 30 К необходимо учесть температурное смещение примесных уровней и химического потенциала в сторону запрещенной зоны и, как следствие, падение концентрации электронов в зоне проводимости и электропроводности σ с ростом температуры. При температуре около 30 К имеется максимум в зависимости $\sigma(T)$ в рассматриваемом интервале изменения y .

При температурах 100 К и выше характер температурной зависимости электропроводности снова изменяется, появляются новые закономерности, рассмотренные в следующей главе. В заключение настоящей главы отметим, что представление об In как примеси в PbTe, создающей локализованные или квазилокальные примесные состояния, удалось, как это ни удивительно, использовать для качественного описания свойств довольно концентрированных твердых растворов $Pb_{1-y}In_yTe$, вплоть до $y \approx 0.2$.

2. Прыжковая проводимость в PbTe

Температурные зависимости кинетических коэффициентов в твердых растворах $Pb_{1-y}In_yTe$ измерялись [53] в широком интервале изменения y , включая высокие значения $y \approx 0.15-0.20$. Измерения были выполнены на тех же приготовленных методом Бриджмена образцах, на которых исследовались низкотемпературные свойства, описанные в предыдущем разд. 1.3. Результаты измерений электропроводности σ , коэффициентов холла R , Зеебека S и Нернста-Эттингсгаузена Q в образцах с самыми высокими значениями y представлены на рис. 6.

Характер температурной зависимости электропроводности $\sigma(T)$ при температурах $T < 100$ К обсуждался выше (разд. 1.3). При $T > 100$ К обращает на себя внимание быстрый рост электропроводности при $y = 0.16-0.22$. Если при низких температурах электропроводность убывает с ростом y , то в области относительно высоких температур при указанных значениях y электропроводность растет при увеличении концентрации примеси индия.

В области относительно высоких температур, где электропроводность увеличивается с температурой, коэффициент Холла R быстро уменьшается при повышении температуры. Падение коэффициента Холла ускоряется с ростом y . При температурах вблизи комнатной холловская концентрация $(e|R|)^{-1}$ по порядку величины приближается к концентрации In. Быстрое падение коэффициента Холла приводит также к уменьшению холловской подвижности $|R\sigma|$.

Коэффициент термоэдс S также падает при увеличении температуры, хотя падение S слабее, чем R . Если

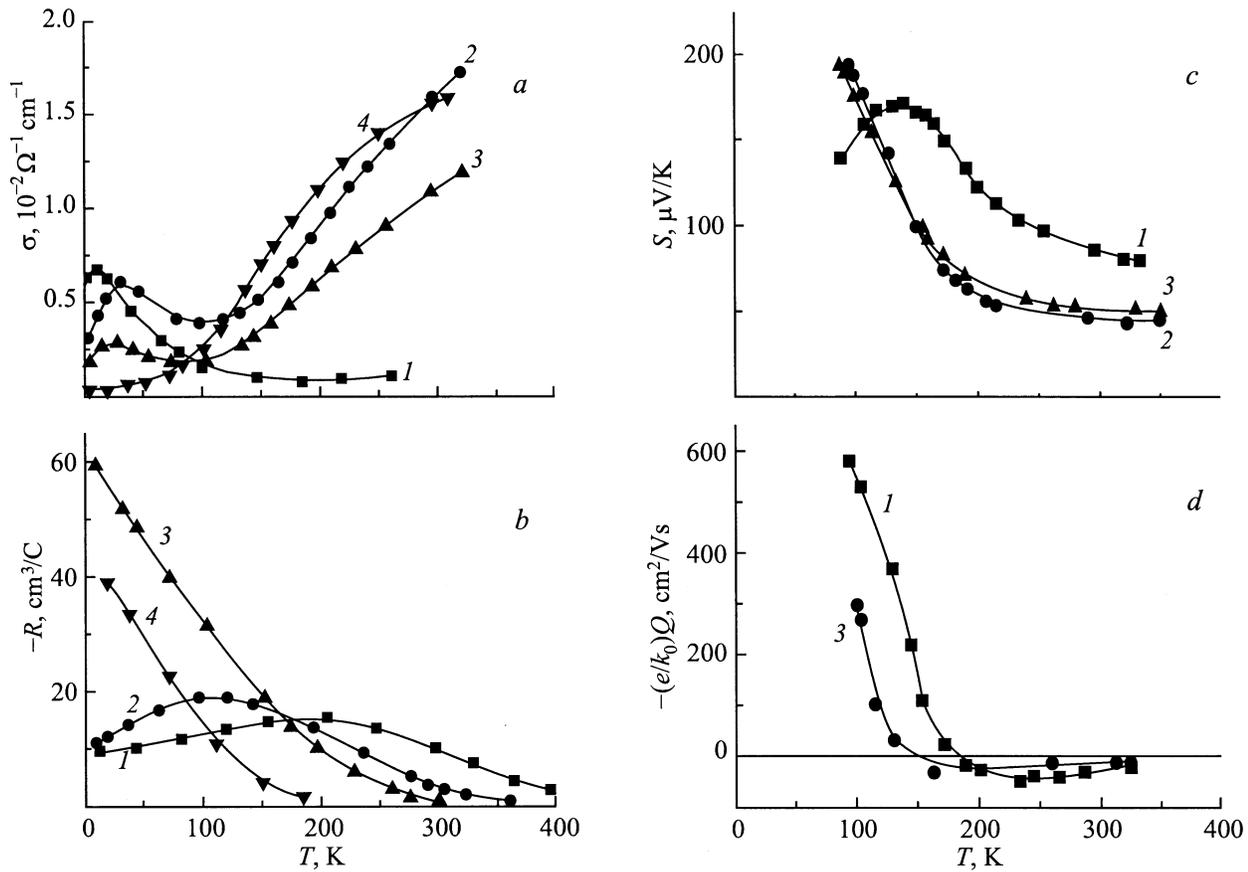


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности (а), коэффициентов Холла (б), Зеебека (с) и Нернста–Эттингсгаузена (д) в $\text{Pb}_{1-y}\text{In}_y\text{Te}$ с большим содержанием индия [53]. у: 1 — 0.145, 2 — 0.16, 3 — 0.20, 4 — 0.22.

в образцах с относительно низкими содержаниями индия вплоть до $y = 0.02$ при одинаковых холловских концентрациях кинетические коэффициенты в образцах, легированных индием и галогенами, практически совпадают, то при больших y термоэдс в образцах с индием оказывается выше по абсолютной величине и имеет противоположную температурную зависимость.

Коэффициент Нернста–Эттингсгаузена Q имеет также другую температурную зависимость, чем в образцах, легированных галогенами. В частности, при переходе к области высоких температур знак коэффициента Q изменяется с обычного для халькогенидов свинца отрицательного на положительный. После изменения знака коэффициент Нернста–Эттингсгаузена на порядок меньше, чем при $T \leq 100$ К, что коррелирует с падением холловской подвижности.

Полученные зависимости достаточно плавны и закономерно переходят одна в другую, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов.

Переходя к обсуждению возможных теоретических объяснений явлений переноса в высокотемпературной части исследованного интервала, отметим, что обычно переход к собственной проводимости характеризуется ростом электропроводности, падением термоэдс и коэф-

фициента Холла и положительным знаком коэффициента Нернста–Эттингсгаузена. Однако высокие холловские концентрации (до 10^{20} – 10^{21} cm^{-3}) не позволяют сделать предположение о собственной проводимости при любых правдоподобных параметрах зонной структуры. Более того, при полученных высоких концентрациях электронный газ должен быть сильно вырожденным во всей исследованной области температур, а быстрый активационный рост концентрации электронов несовместим с сильным вырождением.

Исходя из этих соображений авторы [53] интерпретировали наблюдаемые закономерности как проявление прыжковой проводимости по примесным локализованным состояниям. При высоких концентрациях примеси In даже очень сильно локализованные волновые функции должны перекрываться, обеспечивая возможность прыжковой проводимости. Вследствие значительных флуктуаций энергии примесных состояний переход к проводимости металлического типа по примесной зоне не происходит. Переходы электронов между примесными центрами требуют участия фононов, и температурная зависимость прыжковой электропроводности σ_h носит активационный характер (ε_3 -проводимость):

$$\sigma_h = \sigma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{kT}\right). \quad (2)$$

Из экспериментальных зависимостей $\ln \sigma_h$ от $1/T$ была оценена энергия активации $\varepsilon_3 \approx 0.03$ эВ, которая характеризует разброс энергетических уровней. Отсюда был сделан вывод, что положение примесного уровня сильно флуктуирует. Такой результат не является неожиданным, поскольку при больших y атомы индия часто оказываются расположенными близко друг к другу, даже на соседних узлах подрешетки металла, и при отсутствии упорядочения они находятся в различном окружении, что приводит к различным энергиям примесных состояний.

Порядок величины энергии активации ε_3 находится в согласии с величиной потенциального рельефа (см. разд. 1.3). Таким образом, в PbTe:In хаотический потенциал в значительной своей части связан с флуктуациями положения примесного уровня индия.

Возможность наблюдения высокотемпературной прыжковой проводимости в PbTe:In облегчается уходом примесных уровней и связанного с ними химического потенциала в запрещенную зону при высоких температурах. Благодаря этому концентрация электронов в зоне проводимости падает с ростом температуры, и растущая примесная проводимость становится основным механизмом полной проводимости.

Хотя авторы [53] не обсуждают подробно коэффициенты Холла, Зеебека и Нернста-Эттингсгаузена в области прыжковой проводимости, они отмечают, что экспериментально обнаруженные особенности температурных зависимостей этих эффектов находятся в качественном согласии с гипотезой о прыжковой проводимости. В частности, коэффициент Холла в случае прыжковой проводимости мал и не отражает истинную концентрацию электронов, т. е. при отождествлении концентрации электронов с холловской концентрацией получаются завышенные значения концентрации и химического потенциала.

В связи с этим возникает вопрос — не имеет ли места прыжковая проводимость наряду с зонной в образцах с относительно малыми содержаниями In ($y < 0.1$) при высоких температурах ($T > 300$ К). Как видно из рис. 1, зависимость полученного из холловских данных химического потенциала от температуры, совпадающая с температурной зависимостью примесного уровня, при $y \geq 0.01$ носит заметно нелинейный, а при $y = 0.06$ даже немонотонный характер [17]. В работе [53] было показано, что при $y \geq 0.10$ расчет химического потенциала методом, примененным авторами [17], дает неправдоподобно резкий подъем химического потенциала при высоких температурах, где существенна прыжковая проводимость, не учитываемая в [17]. Поскольку кривые, соответствующие различным значениям y , плавно переходят друг в друга, естественно сделать вывод, что нелинейность зависимости $\mu(T)$ в образцах с $y \approx 0.01-0.03$ является кажущейся, ее причиной является неучет прыжковой проводимости, которая при высоких температурах играет заметную роль также и при относительно малых содержаниях индия.

3. Прыжковый перенос в твердых растворах Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te

В предыдущей главе мы видели, что возможность наблюдения прыжковой проводимости в PbTe обусловлена тем обстоятельством, что энергетический уровень индия при высоких температурах уходит в запрещенную зону, и примесное состояние становится локализованным. Отсюда следует, что более благоприятные условия для исследования прыжковой проводимости имеются в твердых растворах Pb_{1-x}Sn_xTe, где уже при $T = 0$ К и $x \geq 0.22$ примесные уровни индия расположены в энергетической щели, а при увеличении температуры и содержания индия еще более углубляются в запрещенную зону.

Действительно, исследование явлений переноса в (Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-y}In_yTe при y от 2 до 20 ат% дало яркую и детальную картину прыжкового переноса, и ее анализ позволил получить надежные доказательства прыжкового характера проводимости и некоторые важные параметры примесных состояний индия. Результаты изучения прыжкового переноса в этих твердых растворах были опубликованы в работах [55–62].

Образцы были изготовлены по обычной для полупроводников типа A^{IV}B^{VI} металлокерамической технологии с последующим гомогенизирующим отжигом в течение 100 ч при температуре 650°C. Характерный размер зерна составлял приблизительно 0.1 мм. Коэффициенты удельной электропроводности σ , термоэдс S , Холла R и Нернста-Эттингсгаузена Q измерялись в диапазоне температур 4.2–400 К.

3.1. Электропроводность

Из рис. 7 видно, что измеряемая электропроводность падает при уменьшении температуры, изменение σ в исследованном диапазоне температур составляет несколько порядков. Такое резкое изменение электропроводности свидетельствует об экспоненциальном характере ее температурной зависимости. Если в PbTe рост электропроводности имеет место лишь при $y \geq 0.15$, то в твердых растворах (Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-y}In_yTe он наблюдается уже начиная с $y = 0.03$ и вплоть до $y = 0.15$, а при $y = 0.2$ происходит переход к проводимости металлического типа (переход Мотта).

Если предположить, что проводимость образцов с большими содержаниями индия создается электронами в распространяющихся состояниях, то концентрация электронов может быть оценена по коэффициенту Холла (см разд. 3.4) и оказывается очень высокой (до $\approx 10^{22}$ см⁻³). При таких концентрациях уровень Ферми должен располагаться в глубине зоны проводимости, как в металлах. Между тем величина σ при $0.03 \geq y \geq 0.15$ меньше значения $350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, согласно Мотту [12], — минимальной металлической

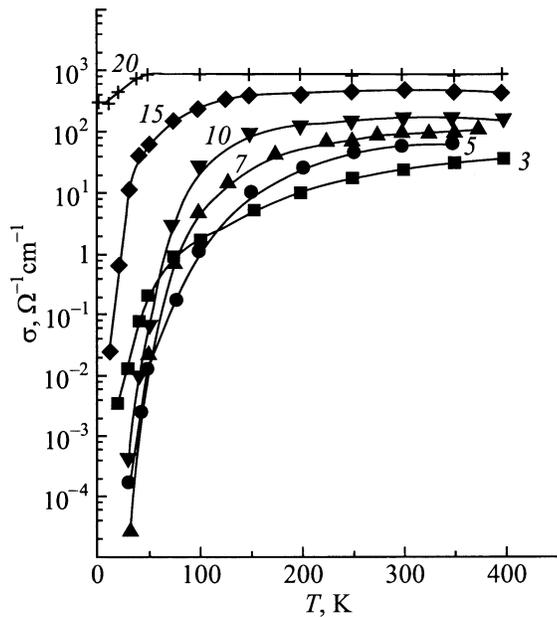


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности в образцах $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-y}\text{In}_y\text{Te}$ с большим содержанием In [55]. Номера кривых соответствуют значениям y в ат%.

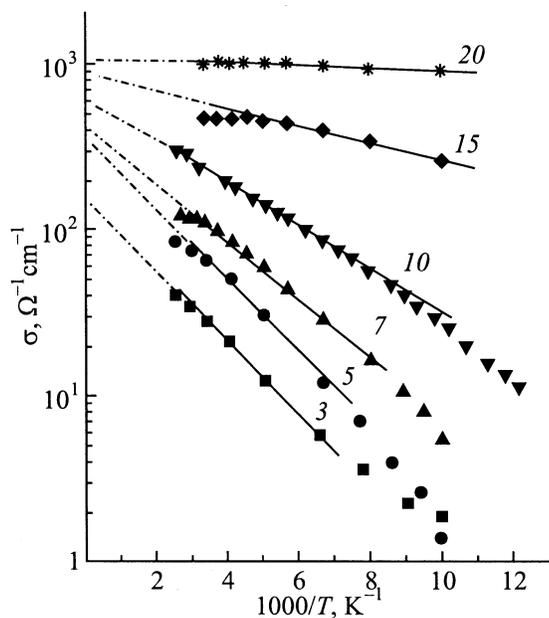


Рис. 8. Электропроводность в логарифмическом масштабе как функция $1/T$ [56]. Номера кривых соответствуют значениям y в ат%.

проводимости для случая, когда химический потенциал расположен вблизи середины разрешенной зоны. Отсюда следует, что перенос осуществляется локализованными электронами.

В температурном интервале 100–400 К зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ изображаются прямыми линиями (рис. 8). Эта закономерность была объяснена [55,56] прыжковой проводимостью с перескоками между ближайшими со-

седями (ϵ_3 -проводимость)¹, которая описывается формулой (2). По наклону прямых и отрезку, отсекаемому на оси ординат, были определены параметры прыжковой проводимости ϵ_3 и σ_3 (табл. 1).

Таблица 1. Параметры прыжковой проводимости в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-y}\text{In}_y\text{Te}$ [56]

y	$N_{\text{In}}^{-1/3}, \text{\AA}$	$\sigma_3, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_3, \text{мэВ}$
0.03	13	160	44
0.05	11	360	43
0.07	10	420	34
0.10	8.8	620	26
0.15	7.6	890	11

Энергия активации прыжковой проводимости ϵ_3 имеет тот же порядок величины (десятки мэВ), что и в $\text{PbTe}:\text{In}$. При $y > 5$ ат% она заметно убывает с ростом содержания y , т. е. при уменьшении расстояния между соседними атомами In. Это свидетельствует о корреляции энергии примесных состояний близко расположенных атомов In, обусловленной крупномасштабным хаотическим потенциалом. В этом случае чем больше концентрация, тем меньше длина прыжка и меньше разброс энергий переходов между ближайшими соседями.

Энергия активации ϵ_3 определялась в образцах с 3 и 5 ат% индия также при введении дополнительных донорных и акцепторных примесей Cl и Tl, не создающих примесных уровней вблизи химического потенциала, содержание дополнительных примесей достигало 2.5 ат%. В пределах разброса полученных значений (± 5 мэВ) энергия активации оказалась не зависящей от содержания дополнительных примесей и близкой к величине, представленной в табл. 1. Поскольку энергия активации характеризует разброс локализованных уровней, это означает, что дополнительные примеси в указанном количестве не влияют существенно образом на энергетический спектр уровней, создаваемых атомами In.

Анализ зависимости предельной электропроводности σ_3 от концентрации примесей индия N_{In} является наиболее прямым и точным методом определения радиуса локализованной волновой функции a из всех способов оценки размера волновой функции, примененных при исследовании примесных состояний элементов III группы в $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. Формула для этой зависимости, полученная методом теории протекания [11], имеет вид

$$\sigma_3 = \sigma_{30} \exp\left(-1.73/aN_{\text{In}}^{1/3}\right). \quad (3)$$

¹ В первой из работ [55] часть полученных данных по электропроводности и термоэдс была объяснена проводимостью, обусловленной тепловыми заборсами электронов в зону проводимости выше порога подвижности (ϵ_1 -проводимость). Уточнение экспериментальных данных по явлениям переноса и более тщательный анализ их совокупности привел к выводу, что при всех содержаниях индия в диапазоне $y = 3-15$ ат% при $T = 100-400$ К имеет место ϵ_3 -проводимость.

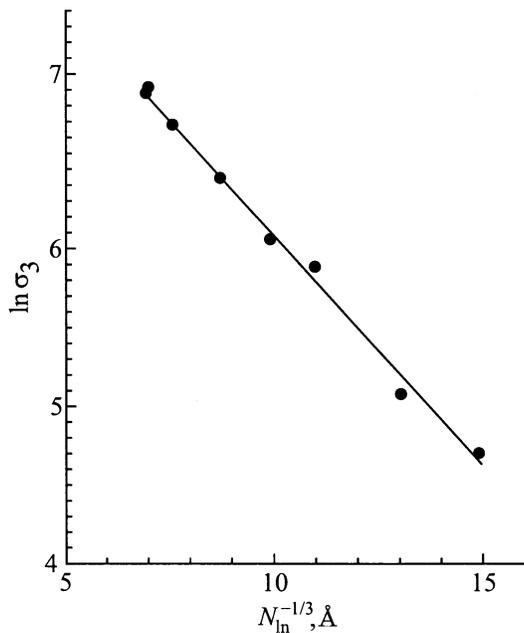


Рис. 9. Логарифм предельной прыжковой проводимости σ_3 как функция $N_{\text{In}}^{-1/3}$ [56]. Наклон прямой линии соответствует значению $a = 5.8 \text{ Å}$.

Наклон прямой линии, которая согласно (3) должна изображать зависимость $\ln \sigma_3$ от $N_{\text{In}}^{-1/3}$, определяется параметром a . Как видно из рис. 9, указанная зависимость близка к линейной, и наклон прямой соответствует $a \approx 6 \text{ Å}$. Таким образом, полученный результат подтверждает представление о сильной локализации примесных состояний In и находится в согласии с оценкой, полученной по началу заметной зависимости $\varepsilon_i(y)$ (см. разд. 1.1).

О размерах волновой функции качественно можно судить также по переходу к проводимости металлического типа при $y = 0.2$. Величина 0.2 является порогом протекания для задачи узлов в гранцентрированной кубической решетке [11]. Таким образом, металлизация происходит при условии, что образуется бесконечный кластер из атомов индия, разделенных наименьшим возможным расстоянием в узлах гранцентрированной кубической подрешетки металла, в которой расположены примесные атомы In. Отсюда также следует, что радиус волновой функции a по порядку величины равен расстоянию между атомами подрешетки, т. е. нескольким ангстремам.

Обсудим условия применимости формул (2) и (3), являющихся результатами теории прыжковой проводимости по ближайшим соседям. Чтобы перескоки осуществлялись в основном между соседними атомами, необходимо выполнение неравенства

$$2/aN_{\text{In}}^{1/3} > \varepsilon_3/kT. \quad (4)$$

Экспоненциальная температурная зависимость реализуется, если

$$\varepsilon_3/kT > 1. \quad (5)$$

Подстановка полученных параметров a и ε_3 в (4) и (5) показывает, что оба равенства выполняются в большей части исследованных температурного и концентрационного диапазонов, хотя и не являются сильными. Например, при $y = 0.03$ и $T = 200 \text{ K}$ левая часть неравенства (4) равна 4.3, а правая — 2.1. Подобные оценки получаются и для $y = 0.07$ [56]. Таким образом, при температурах выше 100 K перенос осуществляется прыжками между соседними атомами, т. е. средняя длина прыжка не зависит от температуры. При понижении температуры ниже 100 K неравенство (4) переходит в обратное, и должна иметь место проводимость с переменной длиной прыжка [11], которая обладает более слабой температурной зависимостью, описываемой законом Мотта:

$$\sigma_h = \sigma_0 \exp [-(T_0/T)^{1/4}]. \quad (6)$$

Однако измерения электропроводности [55,59] показали, что при $T < 100 \text{ K}$ имеется лишь некоторая тенденция к ослаблению зависимости электропроводности от температуры, причем результаты измерений, выполненных на различных образцах, обладают большим разбросом, и никаких закономерностей, плавно переходящих одна в другую, обнаружить не удалось, по-видимому, вследствие влияния межзеренных границ. Мы вернемся к обсуждению возможности проводимости с переменной длиной прыжка далее при рассмотрении термоэдс (разд. 3.2).

3.2. Термоэдс

Температурные зависимости коэффициента термоэдс представлены на рис. 10, *a, b* в диапазоне температур 100–400 K при различных содержаниях In.

Прежде всего обращает на себя внимание то, что в образцах с $y = 0.02$ –0.03 коэффициент Зеебека S отрицателен во всем температурном интервале, в то время как при $y \geq 0.05$ термоэдс изменяет знак на положительный при уменьшении температуры ниже приблизительно 200 K, причем отрицательный знак коэффициента Холла сохраняется. Такое изменение знака термоэдс при сохранении знака коэффициента Холла является обычным для некристаллических веществ [12] и объясняется отрицательной производной плотности состояний как функции энергии $dg/d\varepsilon < 0$ (или производной $d\sigma(\varepsilon)/d\varepsilon < 0$) вблизи химического потенциала.

Для объяснения положительного знака термоэдс авторы [55] предположили, что по мере увеличения содержания индия примесная полоса уширяется, частично перекрываясь с расположенной поблизости зоной проводимости, причем щель между примесными и зонными состояниями отсутствует, а вместо нее возможно появление провала плотности состояний g как функции энергии (псевдощели). Из существования минимума функции $g(\varepsilon)$ следует, что ниже имеется также максимум и интервал энергии, в котором плотность состояний падает при увеличении энергии (рис. 11). Если химический потенциал μ расположен в этом интервале, то термоэдс может

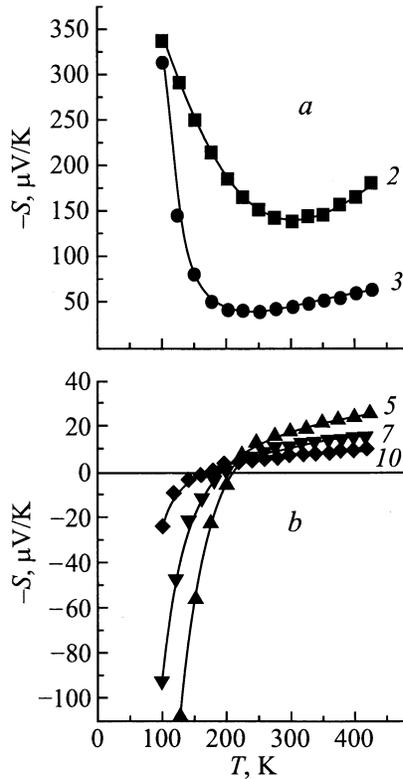


Рис. 10. Температурные зависимости коэффициента Зеебека в твердых растворах $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-y}\text{In}_y\text{Te}$ [57]. Номера кривых соответствуют содержанию индия y в ат%.

иметь знак, противоположный знаку заряда носителей тока. Поскольку число состояний в примесной полосе в 2 раза больше полного числа электронов, вносимых атомами In (разд. 1.1), такое расположение химического потенциала возможно, если примесная полоса не вполне симметрична, что не удивительно при перекрытии примесных и зонных состояний. К обсуждению вида функции $g(\varepsilon)$ мы вернемся в следующем разделе.

В предложенной модели химический потенциал расположен в области локализованных состояний, создаваемых примесью индия, а распространяющиеся зонные состояния расположены выше него. В связи с тем что исследуемая система вследствие хаотического расположения атомов In, Sn и Pb в катионной подрешетке сильно разупорядочена, часть зонных состояний электронов также может быть локализована. Граница между локализованными и делокализованными состояниями (порог подвижности ε_c) находится выше химического потенциала. Обычная зонная проводимость осуществляется электронами с энергиями $\varepsilon > \varepsilon_c$ и, таким образом, порог подвижности играет роль края зоны проводимости в исследуемых веществах, а активация зонной проводимости осуществляется через энергетический зазор $\varepsilon_c - \mu$.

Перейдем к обсуждению температурной зависимости термоэдс. В интервале температур $\approx 100\text{--}200\text{ K}$ абсолютная величина коэффициента Зеебека $|S|$ растет при

уменьшении температуры в качественном согласии с зависимостью $|S| \propto T^{-1}$, полученной для прыжковой проводимости по ближайшим соседям с помощью теории протекания [13,14]. При повышении температуры выше 200 K термоэдс пропорциональна T , как в металлах и сильно легированных полупроводниках, в то время как теория протекания предсказывает насыщение термоэдс при повышении температуры [12–14]. Можно сказать, что экспериментальная температурная зависимость коэффициента Зеебека описывается формулой $S = AT + BT^{-1}$. Именно такая зависимость была получена и теоретически методом эффективной среды для объяснения экспериментальных данных для ферми-стекло [13,63]:

$$S = -\frac{5k}{6e} \left(\frac{\varepsilon_3^2}{2kT} + \frac{2}{3}\pi^2 kT \right) \left(\frac{d \ln g}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu}, \quad (7)$$

где ε_3 — энергия активации прыжковой проводимости.

Если плотность состояний и ее производная мало изменяются с температурой, то переход от зависимости $S \propto T^{-1}$ к $S \propto T$ приводит к появлению минимума $|S|$ при температуре

$$T_{\min} = \sqrt{3}\varepsilon_3/2\pi k. \quad (8)$$

Такую форму имеет кривая зависимости $|S|$ от T при $y = 0.02\text{--}0.03$ (рис. 10, а). По экспериментальному значению T_{\min} можно оценить энергию активации, этим методом при $y = 0.03$ была получена величина $\varepsilon_3 = 62\text{ мэВ}$, по порядку величины соответствующая энергии активации электропроводности $\varepsilon_3 = 44\text{ мэВ}$.

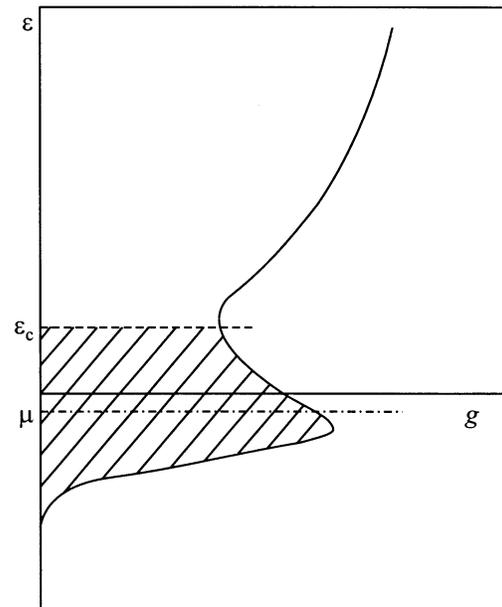


Рис. 11. Схема энергетического спектра твердого раствора $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-y}\text{In}_y\text{Te}$ при $y \geq 0.05$, предложенная для объяснения экспериментальных данных по термоэдс [55]. Область локализованных состояний заштрихована.

Однако, как показывает сам факт изменения знака термоэдс, логарифмическая производная плотности состояний на уровне химического потенциала $(d \ln g/d\varepsilon)_{\varepsilon=\mu}$ существенно изменяется, поэтому метод определения энергии активации по минимуму функции $|S(T)|$ пригоден только для оценок. В цитируемых выше работах [56–62] энергия активации ε_3 определялась главным образом из температурной зависимости электропроводности и затем использовалась, чтобы найти величину $(d \ln g/d\varepsilon)_{\varepsilon=\mu}$ при данной температуре из термоэдс по формуле (7).

Как указывалось выше, при $y \geq 0.05$ и $T < 200$ К химический потенциал находится в области отрицательных производных $dg/d\varepsilon$, и термоэдс положительна. В то же время при относительно высоких температурах $T = 200\text{--}400$ К коэффициент термоэдс отрицателен при любых содержаниях индия y . Отсюда следует, что, во-первых, при изменении y вид энергетического спектра (плотность локализованных состояний $g(\varepsilon)$) качественно изменяется; во-вторых, химический потенциал смещается с температурой относительно особенностей функции $g(\varepsilon)$. Поэтому представляют интерес эксперименты, в которых химический потенциал контролируемым образом изменяется при фиксированных значениях содержания индия и температуры. Такие эксперименты, проведенные на образцах, легированных дополнительными электрически активными примесями, описаны в следующем разделе.

Заканчивая описание термоэдс в образцах без дополнительного легирования, кратко обсудим температурную зависимость коэффициента Зеебека при $T < 100$ К. Из температурных оценок, основанных на неравенстве (4), следовало, что при уменьшении температуры ниже 100 К должен произойти переход к проводимости с переменной длиной прыжка, однако большой разброс экспериментальных данных по электропроводности помешал обнаружить этот эффект. Можно ожидать, что межзеренные границы влияют на бестоковый эффект Зеебека меньше, чем электропроводность, и, таким образом, измерения термоэдс позволят обнаружить закономерности, характерные для проводимости с переменной длиной прыжка, при $T < 100$ К. Если при перескоках электронов между ближайшими соседями величина $|S|$ убывает с ростом температуры при относительно низких температурах 100–200 К, то переход к переменной длине прыжка, согласно теории [12,64], качественно изменяет температурную зависимость термоэдс: коэффициент термоэдс убывает, когда средняя длина прыжка растет при уменьшении температуры.

Действительно, измерения термоэдс в твердых растворах $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ (при дополнительном легировании хлором и без него) в интервале температур, включающем область $T < 100$ К, показали, что вблизи $T \approx 50$ К имеет место максимум величины $|S|$, и при $T < 50$ К термоэдс уменьшается при убывании T , что характерно для проводимости с переменной длиной прыжка. Температура, при которой производная $d|S|/dT$

изменяет знак, по порядку величины находится в соответствии с приведенной выше теоретической оценкой. В области температур $20 < T < 50$ К термоэдс изменяется с температурой по степенному закону, несколько медленнее, чем следует из теории [12,64]. Однако при температурах $T < 20$ К величина $|S|$ резко падает с температурой, значительно быстрее, чем предсказывает теория. Возможно, это связано с переходом к температурам, где имеет место долговременная релаксация концентрации локализованных электронов, обусловленная перестройкой атомной подсистемы при электронных переходах (разд. 1.1). Этот эффект должен затруднять перескоки, прыжковый механизм проводимости может стать менее эффективным и замениться зонным механизмом, при котором низкотемпературная термоэдс мала. Повышению относительного вклада зонной проводимости может способствовать также приближение примесных уровней к зоне проводимости при низких температурах.

3.3. Термоэдс при дополнительном легировании

Применение метода дополнительного легирования донорными и акцепторными примесями, не создающими локализованных состояний вблизи химического потенциала, позволяет перемещать химический потенциал μ и, таким образом, зондировать спектр локализованных электронных состояний электронов на примесных атомах In. Измерения термоэдс и других кинетических коэффициентов при дополнительном легировании производились в твердых растворах $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ с 3 и 5 ат% индия [58–62]. В качестве донорной примеси использовался хлор (от 0 до 2.5 ат%), роль акцепторной примеси играл таллий (от 0 до 2 ат%). Хлор и таллий, как и индий, вводились как примеси замещения соответственно в анионной или катионной подрешетках кристалла. Хотя примесь Tl создает резонансные состояния в PbTe и твердых растворах на его основе [5,9], соответствующие энергетические уровни находятся глубоко в валентной зоне, далеко от химического потенциала в образцах с высоким содержанием донорной примеси In. Заполнение примесных состояний Tl электронами оказывает компенсирующее акцепторное действие, причем каждый атом Tl принимает один электрон, а атомы Cl являются однозарядными донорами.

Температурные зависимости термоэдс в образцах с $y = 0.05$ при дополнительном легировании хлором и таллием представлены на рис. 12. Наиболее интересным результатом эксперимента является изменение знака термоэдс на отрицательный при легировании как акцепторами, так и донорами в достаточном количестве при относительно низких температурах (150 К и ниже), где без дополнительных примесей термоэдс положительна. Полученный характер зависимости термоэдс от содержания электроактивных примесей совершенно необычен для полупроводников с широкими разрешенными

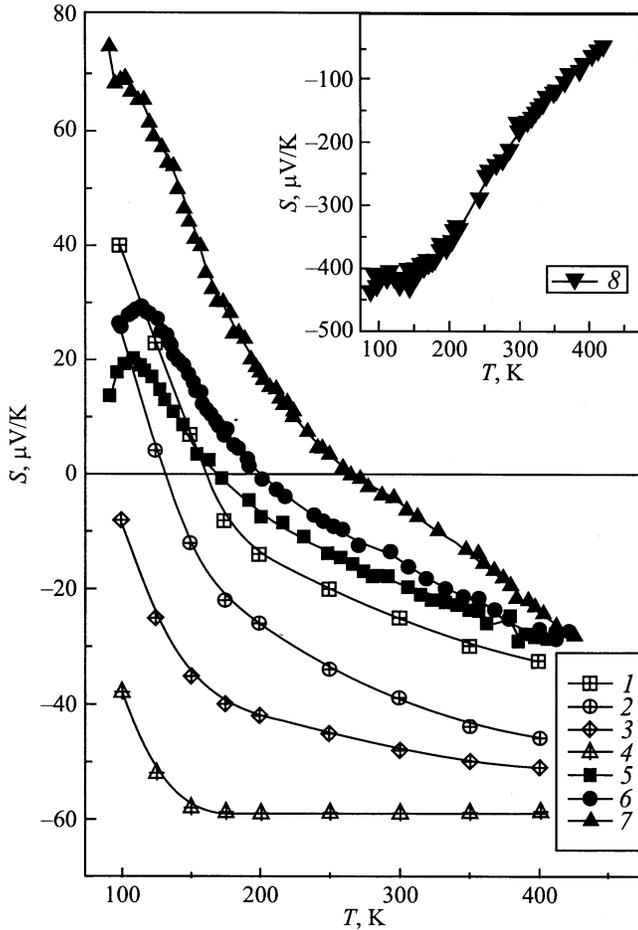


Рис. 12. Зависимость коэффициента термоэдс от температуры в образцах $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ при дополнительном легировании хлором и таллием [62]. Содержание Тl, ат%: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 1.5, 4 — 2; содержание Cl, ат%: 5 — 0, 6 — 1, 7 — 2, 8 — 2.5.

зонами, к которым относятся вещества типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. Действительно, при легировании донорной примесью In вплоть до 3 ат% получают образцы с нормальной отрицательной термоэдс, увеличение содержания In до 5 ат% и выше приводит к аномальной положительной термоэдс при относительно низких температурах ($T < 200$ K). Добавление акцептора Тl изменяет знак термоэдс на отрицательный. Повышение содержания доноров в образцах с 5 ат% In путем добавления Cl вплоть до 2 ат% увеличивает положительный коэффициент термоэдс, но при содержании Cl, равном 2.5 ат%, термоэдс также изменяет знак, резко возрастая по абсолютной величине. Такие результаты легирования, однако, полностью объясняются прыжковой проводимостью при сложном спектре локализованных состояний с максимумом функции плотности состояний и минимумом при более высоких энергиях. При перемещении химического потенциала производная $dg/d\varepsilon$ вблизи $\varepsilon = \mu$ дважды изменяет знак, что, согласно формуле (7), приводит к соответствующим изменениям знака S .

В образцах с 3 ат% In, в которых термоэдс отрицательна при всех температурах, и при дополнительном легировании хлором и таллием [58,59] коэффициент Зеебека S сохраняет отрицательный знак. Однако и при $y = 3$ ат% термоэдс при дополнительном легировании не вполне обычна: увеличение содержания как доноров, так и акцепторов приводит к росту величины $|S|$, что объясняется немонотонным характером зависимости производной $dg/d\varepsilon$ от энергии.

Анализ зависимостей термоэдс от содержания дополнительных примесей позволяет найти плотность локализованных состояний как функцию энергии. Зная экспериментальное значение S и энергию активации прыжковой проводимости ε_3 , определенную по температурной зависимости электропроводности σ , можно при каждом составе и фиксированной температуре по формуле (7) найти величину

$$f = \left(\frac{d \ln g}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu}, \quad (9)$$

которая получается как функция концентрации электронов в локализованных состояниях n .

Преобладание прыжкового механизма проводимости означает, что в распространяющихся зонных состояниях находится пренебрежимо малая часть полного количества электронов, и концентрация n равна разности концентраций доноров и акцепторов:

$$n = N_{\text{In}} + N_{\text{Cl}} - N_{\text{Tl}}. \quad (10)$$

Изменение концентрации Cl и Tl дает функцию $f(n)$ при фиксированном содержании In, обеспечивающем неизменный характер функции плотности состояний $g(\varepsilon)$. Изменяя химический потенциал μ , получаем

$$f = \frac{1}{g} \frac{dg}{d\mu} = \frac{1}{g} \frac{dg}{dn} \frac{dn}{d\mu} = \frac{dg}{dn}, \quad (11)$$

поскольку

$$\frac{dn}{d\mu} = g. \quad (12)$$

Учитывая, что при понижении химического потенциала μ до края примесной полосы абсолютные величины n и g приближаются к нулю, интегрируем (11):

$$g(n) = \int_0^n f(n') dn'. \quad (13)$$

Функцию $\mu(n)$ находим интегрированием (12):

$$\mu - \mu_0 = \int_{n_0}^n \frac{dn'}{g(n')}, \quad (14)$$

где n_0 и μ_0 — наименьшие значения n и μ в имеющихся образцах, достигаемые в образце с наибольшим содержанием акцептора (Тl). Численный расчет интегралов (13)

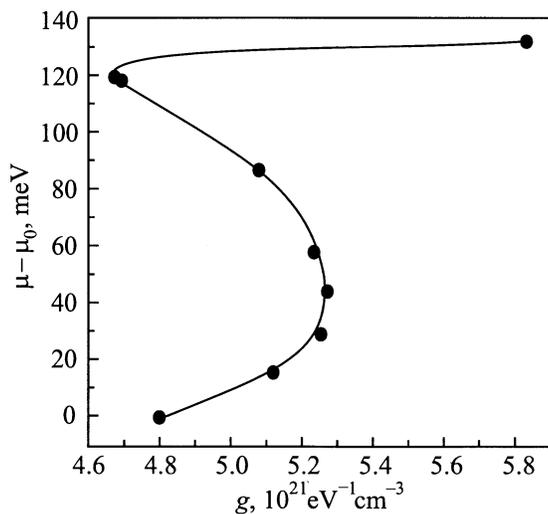


Рис. 13. Плотность локализованных состояний электронов в твердом растворе $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ при $T = 150$ К [62].

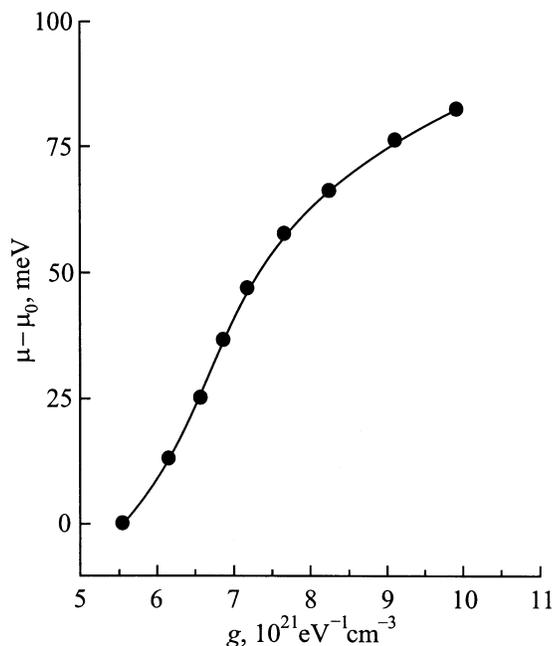


Рис. 14. Плотность локализованных состояний электронов в твердом растворе $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ при $T = 300$ К [61].

и (14) дает функцию $g(\mu)$ в параметрическом виде $g(n)$ и $\mu(n)$. Необходимость экстраполировать экспериментально полученную функцию $f(n)$ до $n = 0$ вносит некоторый произвол в расчет и снижает его точность, но результат расчета по формуле (13) качественно не зависит от способа экстраполяции.

Результаты расчета описанным выше методом приведены на рис. 13 и 14 для значений $y = 0.05$ и $y = 0.03$ соответственно. Кривая для большего содержания индия $y = 0.05$, полученная при температуре 150 К, имеет максимум и минимум, расположенный приблизительно

на 80 мэВ выше максимума. Этот результат подтверждает предложенную модель немонотонной зависимости плотности локализованных состояний от энергии.

Минимум функции $g(\varepsilon)$ оказывается неглубоким: между максимумом и минимумом плотность состояний изменяется приблизительно на 10%. В действительности зависимость $g(\varepsilon)$, по-видимому, несколько более резкая, но тепловое размытие края энергетического распределения электронов сглаживает эту функцию. Если перенос обусловлен электронами вблизи химического потенциала, то можно показать, что ширина области энергий, вносящих основной вклад в термоэдс, по порядку величины равна $4kT$ (ширина двух областей энергий над и под химическим потенциалом удваивается за счет множителя $\varepsilon - \mu$ под знаком интеграла по энергии). При $T = 150$ К величина $4kT = 52$ мэВ, что лишь немного меньше расстояния между максимумом и минимумом функции $g(\varepsilon)$, и сглаживание функции может быть заметным. При увеличении температуры до 300 К усреднение плотности состояний по энергетическому интервалу может привести к исчезновению немонотонности функции $g(\varepsilon)$. Это может быть второй причиной (кроме понижения химического потенциала) того, что термоэдс при относительно высоких температурах 200–400 К отрицательна при всех значениях y .

При $y = 0.03$ и $T = 300$ К была получена, как видно из рис. 14, монотонная зависимость $g(\varepsilon)$, однако след пика примесных состояний остался в виде перегиба кривой. В этом случае мы имеем еще более сглаженную кривую, чем при $y = 0.05$, $T = 150$ К (выполнить расчет при низких температурах для $y = 0.03$ оказалось невозможным из-за сильного разброса экспериментальных точек).

Кривые, изображенные на рис. 13 и 14, показывают, что полоса локализованных состояний простирается в глубь запрещенной зоны на энергетическое расстояние по меньшей мере порядка 100 мэВ. Эта величина заметно больше энергии активации прыжковой проводимости ($\varepsilon_3 \approx 40$ мэВ), которая определяется средним энергетическим расстоянием между уровнями электронов на соседних примесных центрах, в то время как ширина всей области локализованных состояний может быть увеличена крупномасштабным потенциальным рельефом. Таким образом, возникает еще одно свидетельство в пользу существования крупномасштабного случайного потенциала, о котором мы неоднократно упоминали выше в разд. 1.3, 2, 3.1.

3.4. Эффект Холла

Экспериментальные данные по эффекту Холла в твердых растворах $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ с большим содержанием индия сыграли важную роль в установлении механизма проводимости в этих соединениях. Знак коэффициента Холла R оказался неизменно отрицательным даже в тех случаях, когда термоэдс S положительна, что типично для ферми-стеклол. Холловские концентрации

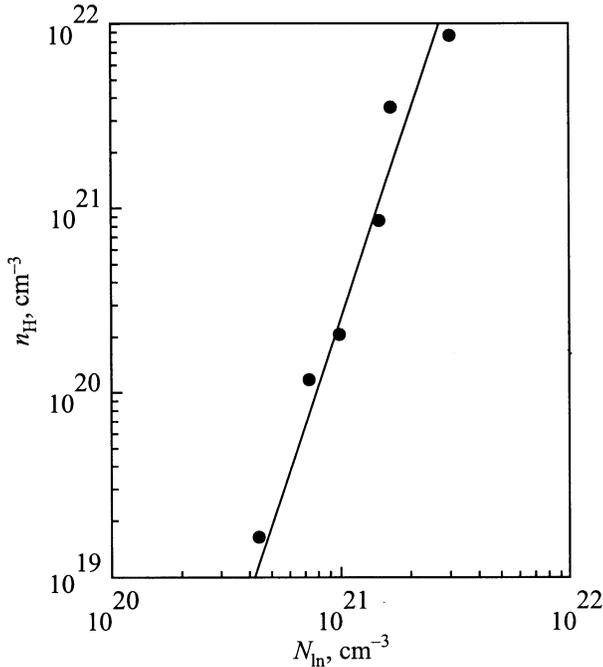


Рис. 15. Зависимость холловской концентрации электронов n_H при комнатной температуре от содержания примеси индия N_{In} в $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te:In$ [55].

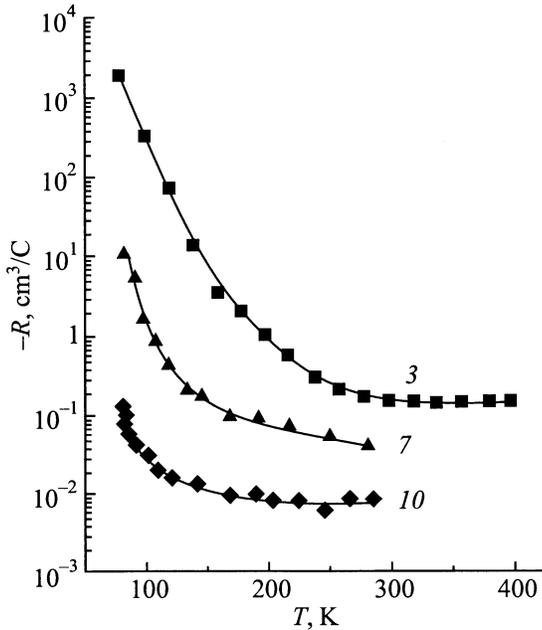


Рис. 16. Температурная зависимость коэффициента Холла в $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te:In$ [55,59]. Номера кривых соответствуют содержанию примеси индия в ат%.

$n_H = (e|R|)^{-1}$ при высоких температурах растут с ростом концентрации индия (рис. 15), при самых больших его содержаниях достигают величин $10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$, т.е. превышают концентрации индия. Если предположить,

что такое количество электронов находится в зоне проводимости, то следует считать, что электронный газ сильно вырожден. В то же время, как следует из быстрого спада величины $|R|$ при увеличении температуры (рис. 16), температурная зависимость холловской концентрации носит активационный характер, что противоречит предположению о сильном вырождении электронов.

Из теории прыжковой проводимости известно, что коэффициент Холла, пропорциональный недиагональной компоненте тензора электропроводности в поперечном магнитном поле σ_{xy} , в случае прыжковой проводимости пренебрежимо мал [11,13]. Причиной такого результата является независимость вероятности прыжка между двумя узлами от магнитного поля в области слабых магнитных полей и необходимость для вычисления прыжкового вклада в σ_{xy} рассматривать перескоки между тремя и более узлами. Малость величины $|R_h|$ для чисто прыжкового механизма требует при вычислении полного коэффициента Холла R учитывать вклад делокализованных электронов в зоне проводимости даже в том случае, когда в электропроводности σ_{xx} доминирует прыжковый механизм, $\sigma_{xx} \approx \sigma_h$. Используемая при этом модель аналогична двухзонной модели для полупроводников [11] и приводит к формуле

$$R = \frac{R_b \sigma_b^2 + R_h \sigma_h^2}{(\sigma_b + \sigma_h)^2}, \quad (15)$$

где индекс b означает вклад электронов в зоне проводимости с энергиями выше порога подвижности. Пренебрегая, в соответствии с вышеизложенным, парциальным коэффициентом Холла R_h и зонным вкладом в электропроводность σ_b , получаем

$$R \approx R_b \left(\frac{\sigma_b}{\sigma_h} \right)^2. \quad (16)$$

Предполагая, что концентрация электронов в делокализованных состояниях изменяется с температурой пропорционально $\exp(-\varepsilon_1/kT)$, приходим к температурной зависимости коэффициента Холла вида [11]:

$$R \propto \exp\left(\frac{2\varepsilon_3 - \varepsilon_1}{kT}\right). \quad (17)$$

В слабо легированных компенсированных полупроводниках с водородоподобными примесными центрами обычно $\varepsilon_3 \ll \varepsilon_1$, и в области прыжковой проводимости коэффициент Холла $|R|$ экспоненциально растет с температурой [11,65]. Напротив, в описываемых нами веществах с сильно локализованными примесными состояниями величина $|R|$ быстро убывает при увеличении температуры, что означает экспоненциальный рост холловской концентрации n_H с положительной энергий активации

$$\varepsilon_R = 2\varepsilon_3 - \varepsilon_1. \quad (18)$$

Из $\varepsilon_R > 0$ следует $\varepsilon_1 < 2\varepsilon_3$. Более того, согласно экспериментальным данным, параметр ε_R оказывается приблизительно вдвое больше энергии активации электропроводности ε_3 . Например, при $y = 0.03$ энергия активации равна $\varepsilon_R \approx 80$ мэВ, $\varepsilon_3 = 44$ мэВ [55], при $y = 0.07$ соответствующие параметры $\varepsilon_R \approx 72$ мэВ, $\varepsilon_3 = 34$ мэВ. Хотя точность определения параметров ε_R и ε_3 не позволяет найти энергию активации зонной проводимости (ε_1 -проводимости), можно сделать вывод, что величина ε_1 мала по сравнению с ε_3 или зонная проводимость вообще не имеет активационного характера. Поэтому с ростом температуры прыжковая проводимость увеличивается быстрее, чем зонная, и величина коэффициента Холла падает.

Таким образом, исследуемая при больших содержаниях In и температурах 100–400 К прыжковая проводимость по сравнению с наблюдаемой в обычных слабо легированных полупроводниках может считаться высокотемпературной.

На первый взгляд кажется странным, что энергия активации ε_1 -проводимости мала, в то же время при значительном повышении химического потенциала методом дополнительного легирования донорной примесью хлора химический потенциал μ не достигает порога подвижности ε_c и остается в области локализованных состояний, т.е. величина $\varepsilon_c - \mu$ в исследованной температурной области 100–400 К имеет тот же порядок величины, что и ε_3 (рис. 11, 13 и 14). Противоречие разрешается, если учесть заметную температурную зависимость положения центра примесной полосы In относительно края зоны проводимости, обнаруженную при относительно малых содержаниях In в PbTe [5,17] (разд. 1.1). Считая, что величина $\mu - \varepsilon_c$ уменьшается с ростом температуры так же, как ε_1 при малых y , получаем для энергетического зазора $\varepsilon_c - \mu$:

$$\varepsilon_c - \mu = \text{const} + ckT, \quad (19)$$

где не зависящий от температуры безразмерный параметр c равен приблизительно 3 ± 1 . Активационный характер температурной зависимости концентрации делокализованных электронов описывается первой константой в формуле (10), которую, таким образом, следует отождествлять с параметром ε_1 . Поскольку при низких температурах $T \rightarrow 0$ К примесный уровень индия в $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ расположен вблизи края зоны проводимости (разд. 1.2), параметр ε_1 может быть малым, в согласии с экспериментальными данными по эффекту Холла (а также Нернста–Эттингсгаузена, см. далее разд. 3.5). Вполне вероятное падение подвижности делокализованных электронов при увеличении температуры также уменьшает величину ε_1 и даже может сделать ее отрицательной, что соответствует падению зонной проводимости σ_b с ростом температуры. В то же время энергетический зазор $\varepsilon_c - \mu$ в области высоких температур достаточно велик благодаря второму слагаемому в (19), например, $\varepsilon_c - \mu \approx 80$ мэВ при $T = 300$ К.

Быстрое падение коэффициента Холла с ростом температуры в соответствии с формулой (16) обеспечивает также уменьшение холловской подвижности

$$|R\sigma| = |R_b\sigma_b| \frac{\sigma_b}{\sigma} \propto \exp\left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_1}{kT}\right). \quad (20)$$

Поскольку $\sigma_b \ll \sigma$, холловская подвижность $|R\sigma|$ значительно меньше соответствующей величины для зонной проводимости $|R_b\sigma_b|$, и при комнатной температуре эксперимент дает значения порядка $1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (и менее) при больших содержаниях индия $y \geq 10$ ат%. Рост обратной величины $|R\sigma|^{-1}$ характеризуется энергией активации, приблизительно равной ε_3 , в согласии с экспериментом. Температурную зависимость холловской подвижности, как будет видно далее, можно также получить из измерений эффекта Нернста–Эттингсгаузена.

3.5. Эффект Нернста–Эттингсгаузена

Поперечный эффект Нернста–Эттингсгаузена (ПЭНЭ) исследовался в твердых растворах $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ с содержанием индия $y = 0.03$ в интервале температур 100–400 К [59,61]. Полученные экспериментальные зависимости коэффициента ПЭНЭ Q от температуры представлены на рис. 17.

Величина Q при комнатной температуре в исследуемых твердых растворах с большим содержанием индия на порядок меньше, и в то же время отношение Q к холловской подвижности на порядок больше, чем в образцах PbTe, легированных галогенами [66–68]. Но еще

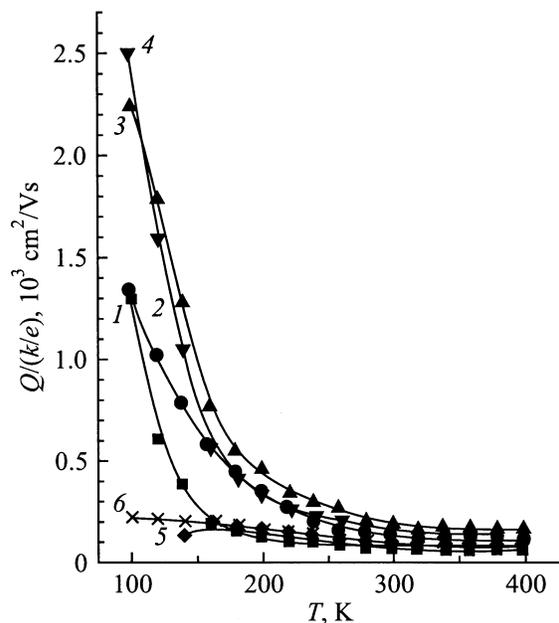


Рис. 17. Температурная зависимость коэффициента Нернста–Эттингсгаузена в образцах $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ [59]. Образцы: 1 — без дополнительного легирования, 2–4 — с дополнительным легированием хлором, 5, 6 — с дополнительным легированием таллием. Содержание дополнительной примеси: 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3 ат% Cl; 5 — 1, 6 — 1.5 ат% Tl.

Таблица 2. Результаты измерений кинетических коэффициентов в твердом растворе $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ без дополнительной примеси [59] и теоретических оценок слагаемых в формуле (25) согласно [61] после расчета Q_2 (см. в тексте)

T, K	Экспериментальные данные					Теоретические оценки			
	$\sigma, \text{OM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$S, \text{мкВ/К}$	$R, \text{см}^3/\text{Кл}$	$ 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	50	475	-80	445
200	12	-41	-2.7	25	150	15	140	-12	143
300	28	-45	-0.35	10	80	6	54	-5	55

более яркое различие между образцами, легированными галогенами и индием, заключается в знаке коэффициента Нернста–Эттингсгаузена. При обычном переносе заряда делокализованными электронами коэффициент ПЭНЭ в области примесной проводимости пропорционален параметру рассеяния, описывающему зависимость времени релаксации τ от энергии ε :

$$r = \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon}. \quad (21)$$

В халькогенидах свинца и их твердых растворах благодаря рассеянию на фонах и значительной непараболичности закона дисперсии электронов параметр r отрицателен, поэтому при легировании галогенами обычно наблюдается отрицательный коэффициент ПЭНЭ [66], в то время как в исследуемых образцах с большим содержанием индия знак ПЭНЭ положительный.

Наконец, коэффициент ПЭНЭ во всех образцах $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ быстро падает с температурой, на 3–4 порядка в интервале $T = 100\text{--}400 \text{ K}$.

Указанная температурная зависимость и малость величины Q в случае прыжковой проводимости имеют ту же причину, что и аналогичные свойства коэффициента Холла. Действительно, феноменологическое выражение для коэффициента ПЭНЭ содержит два слагаемых, одно из которых пропорционально, как и коэффициент Холла, величине

$$\sigma_{xy} = \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \sigma_{xy}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (22)$$

а другое — недиагональной компоненте тензора, определяющего термоэлектрические и термомагнитные эффекты,

$$b_{xy} = \frac{1}{eT} \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) \sigma_{xy}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (23)$$

В поперечном магнитном поле величина b_{xy} определяет составляющую тока вдоль оси x при градиенте температуры, направленном вдоль оси y . Малость функции $\sigma_{xy}(\varepsilon)$, обуславливающая малость коэффициента Холла R , приводит также к малости обоих слагаемых в выражении для коэффициента ПЭНЭ при прыжковом механизме проводимости. Отсюда следует, что для расчета Q , как и R , необходимо учитывать одновременно

два типа проводимости. ”Двухзонная” модель дает следующую формулу для коэффициента ПЭНЭ:

$$Q = Q_b \frac{\sigma_b}{\sigma} + Q_h \frac{\sigma_h}{\sigma} + \frac{\sigma_b \sigma_h}{\sigma^2} (S_b - S_h) (R_b \sigma_b - R_h \sigma_h), \quad (24)$$

где для парциальных величин используются такие же обозначения, как и в предыдущем разделе. Пренебрегая величинами Q_h и R_h и учитывая, что $\sigma \approx \sigma_h$ и $S = S_h$, получаем выражение для Q , состоящее из трех слагаемых [59]:

$$Q \approx Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_b \frac{\sigma_b}{\sigma} + S_b R \sigma - S R \sigma. \quad (25)$$

При расчете Q_3 не требуется применять микроскопической теории, так как третий член в (25) содержит только измеряемые независимо коэффициенты σ , S и R . При $y = 0.03$ слагаемое Q_3 отрицательно, поскольку $S < 0$ и $R < 0$. Его абсолютная величина оказывается заметно меньше измеренного полного коэффициента ПЭНЭ Q (табл. 2).

Расчет положительного слагаемого Q_2 требует вычисления парциальной зонной термоэдс S_b , основанного на формуле

$$S_b = -\frac{1}{eT} \frac{\int_{\varepsilon_c}^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) \sigma_b(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_{\varepsilon_c}^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \sigma_b(\varepsilon) d\varepsilon}. \quad (26)$$

Применяя формулу (26), следует учитывать существование потенциального рельефа, приводящего к росту функции $\sigma_b(\varepsilon)$ с энергией при $\varepsilon > \varepsilon_c$. При расчете S_b предполагалось [61], что выше порога подвижности ток течет по перколяционным каналам, и функция $\sigma_b(\varepsilon)$ пропорциональна $(\varepsilon - \varepsilon_c)^t$, где t — критический индекс электропроводности, равный $t = 1.6$ [11]. При относительно высоких температурах $T \geq 100 \text{ K}$ считалось, что $\mu < \varepsilon_c$, и в качестве f_0 использовалась функция распределения Больцмана. В результате расчета, не требующего больше никаких предположений, была получена формула [61]

$$S_b = -\frac{k}{e} \left(t + 1 + \frac{\varepsilon_c - \mu}{kT} \right). \quad (27)$$

Дальнейшая численная оценка S_b и Q_2 в работе [61] была основана на предположении, что энергетический

зазор $\varepsilon_c - \mu$ равен энергии активации зонной проводимости ε_1 . Оказалось, что положительное второе слагаемое в (25) больше двух других и по порядку величины близко к экспериментальному коэффициенту ПЭНЭ, что позволило объяснить полученные знак и величину Q . Уточняя выполненные в [61] оценки, мы учтем температурную зависимость величины $\varepsilon_c - \mu$ по формуле (19), заменив первую константу на величину ε_1 , которая пренебрежимо мала, что следует из температурных зависимостей коэффициентов Холла (разд. 3.4) и Нернста–Эттингсгаузена (см. далее в настоящем разделе). Формула (27) тогда принимает вид:

$$S_b = -\frac{k}{e}(t + 1 + c). \quad (28)$$

При $t = 1.6$ и $c \approx 3$ получаем для Q_2 :

$$Q_2 \approx 5.6 \frac{k}{e} |R\sigma|. \quad (29)$$

Результаты расчета Q по формуле (29) также приведены в табл. 2. Учет температурной зависимости величины $\varepsilon_c - \mu$ позволил улучшить численное согласие теоретических оценок с экспериментальными значениями.

При оценке величины Q_b , входящей в первое слагаемое в (25), необходимо учесть, что в kT -слое вблизи порога подвижности плотность состояний можно считать слабо зависящей от энергии, а не пропорциональной $\varepsilon^{1/2}$, как вблизи дна зоны проводимости. Поэтому под знаком интегралов по энергии, определяющих кинетические коэффициенты, вместо обычного сомножителя $\varepsilon^{3/2}$ входит величина $\varepsilon - \varepsilon_c$. Несмотря на это, для величины Q_b была получена [59,61] обычная формула

$$Q_b = -\frac{k}{e} r R_b \sigma_b, \quad (30)$$

где эффективный параметр рассеяния r определяет относительный вклад электронов с различными энергиями в интегральную величину Q_b . Под знаком всех интегралов, входящих в выражение для Q_b , находится величина

$$\sigma(\varepsilon) = (\varepsilon - \varepsilon_c) \tau(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1+r}. \quad (31)$$

Отсюда следует, что $1 + r = t$ и $r = 0.6$. Подставляя эту величину в (30) и используя формулы (20) и (25), получаем [61]

$$Q_1 \approx 0.6 \frac{k}{e} |R\sigma|. \quad (32)$$

Положительный член Q_1 на порядок меньше Q_2 , его численные оценки и результаты расчета полной величины $Q_1 + Q_2 + Q_3$ вместе с ее экспериментальным значением Q приведены в табл. 2. Оценка Q_1 наименее надежна из оценок трех слагаемых в (25), поскольку включает в себя предположение о значении эффективного параметра r . Однако можно ожидать, что грубость оценки Q_1 вследствие относительной малости этой величины не приводит к заметной ошибке суммарного коэффициента Q , определяемого главным образом слагаемым Q_2 .

Как и в обычной теории эффекта Нернста–Эттингсгаузена в полупроводниках, величина Q оказывается пропорциональной холловской подвижности $|R\sigma|$, что в исследуемых материалах объясняет малость измеренного коэффициента Q . Вместе с тем вычисленный коэффициент при $|R\sigma|$ положителен и по абсолютной величине на порядок больше, чем в обычной теории для случая рассеяния на акустических фононах ($r = -0.5$), что обеспечивает совпадение теории с экспериментальными данными для знака Q и порядка величины $Q/|R\sigma|$.

Пропорциональность всех трех слагаемых в Q холловской подвижности $|R\sigma|$ объясняет наблюдаемый быстрый спад коэффициента ПЭНЭ при увеличении температуры. Согласно формуле (20), этот спад описывается экспонентой, причем энергия активации величины Q^- равна $\varepsilon_Q = \varepsilon_3 - \varepsilon_1$. Определяя величину ε_Q из экспериментальных данных, получаем $\varepsilon_Q = 37$ мэВ, что близко к ε_3 и свидетельствует, как и результаты определения ε_R , о малости величины ε_1 .

Таким образом, положительный знак, величина и температурная зависимость коэффициента Нернста–Эттингсгаузена, как и другие рассмотренные явления переноса, находят объяснение в рамках представлений о доминирующей роли прыжковой проводимости и участия делокализованных электронов с энергиями выше порога подвижности в формировании кинетических эффектов в поперечном магнитном поле.

Заключение

В заключение перечислим свидетельства в пользу прыжковой проводимости, наблюдаемой в твердых растворах $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-y}\text{In}_y\text{Te}$.

1. Экспоненциальный рост электропроводности как функции температуры с энергией активации ε_3 .
2. Рост электропроводности как функции содержания примеси индия.
3. При "металлических" холловских концентрациях носителей электропроводность значительно меньше минимальной металлической проводимости.
4. Высокая холловская концентрация при комнатной температуре (до $10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$) наблюдается одновременно с ее активационной температурной зависимостью.
5. Малость холловской подвижности (до десятых долей $\text{см}^2/\text{Вс}$ при комнатной температуре) свидетельствует о переносе по локализованным состояниям.
6. Наблюдаемое сосуществование положительной термоэдс с отрицательным коэффициентом Холла обычно для неупорядоченных систем.
7. Температурная зависимость коэффициента термоэдс S типична для ферми-стекол: при низких температурах $\approx 20 - 50 \text{ К}$ величина $|S|$ растет с температурой, как при проводимости с переменной длиной прыжка, при переходе к прыжковой проводимости между ближайшими соседями $|S|$ падает при увеличении температуры приблизительно как $1/T$, при дальнейшем повышении

температуры $|S|$ снова растет (как T). Граница области проводимости с переменной длиной прыжка соответствует теоретическим оценкам.

8. Необычная зависимость термоэдс от дополнительного легирования электрически активными примесями, не создающими локализованных состояний. В частности, в некоторых случаях введение акцепторной примеси приводит к изменению знака коэффициента термоэдс с положительного на отрицательный.

9. Коэффициент Нернста–Эттингсгаузена Q аномально мал, что связано с малостью холловской подвижности $|R\sigma|$, но в то же время отношение $Q/|R\sigma|$ на порядок больше, чем в обычных полупроводниках с примесной проводимостью. Обе величины Q и $Q/|R\sigma|$ соответствуют теоретическим оценкам, полученным с учетом прыжковой проводимости и проводимости электронами в распространяющихся состояниях выше порога подвижности.

10. Коэффициент Нернста–Эттингсгаузена положителен в противоположность ПЭНЭ, обычно наблюдаемому в халькогенидах свинца в области примесной проводимости.

11. Активационный характер температурной зависимости величин, обратных коэффициентам Холла и Нернста–Эттингсгаузена. Первая из них характеризуется энергией активации, близкой к $2\varepsilon_3$, вторая — к ε_3 , что объясняется сочетанием возрастания прыжковой проводимости с температурой и отсутствия быстрого роста проводимости делокализованных электронов вследствие увеличения энергетического расстояния между порогом подвижности и химическим потенциалом.

Таким образом, вся совокупность большого количества экспериментальных данных при наличии увязанных между собой параметров, характеризующих различные явления переноса, свидетельствуют о том, что в исследованных твердых растворах $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-y}\text{In}_y\text{Te}$ имеет место прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия.

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).
- [2] R. Dalven. In: *Solid State Physics*, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (N. Y., Academic Press, 1973) v. 28, p. 179.
- [3] R. Darnhaus, G. Nimtz, B. Schlicht. *Narrow Gap Semiconductors*, Springer Tracts in Mod. Phys., **98** (Berlin, Springer Verlag, 1983).
- [4] *Lead Chalcogenides: Physics and Applications*, ed. by D. Khokhlov (N. Y., Gordon and Breach, 2000).
- [5] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [6] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **26**, 201 (1992).
- [7] В.А. Акимов, А.Д. Дмитриев, Д.Р. Хохлов, Л.И. Рябова. Phys. St. Sol. (a), **137**, 9 (1993).
- [8] Yu.I. Ravich. In: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe (Boca Raton, FL, CRC Press, 1995) p. 67.
- [9] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН, **168**, 817 (1998).
- [10] Н. Мотт, У.Д. Туз. УФН, **79**, 691 (1963).
- [11] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [12] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1.
- [13] H. Böttger, V.V. Bryksin. *Hopping Conduction in Solids* (Berlin, Academic Verlag, 1985).
- [14] *Hopping Transport in Solids*, ed. by B. Shklovskii, M. Pollak (Elsevier Science Publishers B. V., 1991).
- [15] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, V.I. Tamarchenko. Phys. St. Sol. (b), **43**, 11; 453 (1971).
- [16] Д.М. Заячук. ФТП, **31**, 217 (1997).
- [17] А.А. Аверкин, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник. ФТП, **5**, 91 (1971).
- [18] В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, И.А. Черник. ФТП, **7**, 759 (1973).
- [19] A.I. Rosenberg, R. Grierson, I.C. Wooley, C. Nicolici. Trans. AIME, **230**, 342 (1964).
- [20] K.F. Cuff, M.R. Ellett, C.D. Kuglin. J. Appl. Phys., **32**, 2179 (1961).
- [21] С.Н. Лыков, И.А. Черник. ФТП, **14**, 47 (1980).
- [22] Ю.В. Андреев, К.И. Гейман, И.А. Драбкин, А.В. Матвиенко, Е.А. Можаяев, Б.Я. Мойжес. ФТП, **9**, 1879 (1975).
- [23] С.Н. Лыков, И.А. Черник. ФТП, **14**, 1861 (1980).
- [24] И.А. Драбкин, М.А. Квантов, В.В. Компаниец, Ю.П. Костиков. ФТП, **16**, 1276 (1982).
- [25] P.W. Anderson. Phys. Rev. Lett., **34**, 953 (1975).
- [26] Б.Я. Мойжес, И.А. Драбкин. В кн.: *Проблемы современной физики* (Л., Наука, 1980) с. 128.
- [27] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. ФТП, **15**, 625 (1981).
- [28] В.И. Кайданов, С.А. Рыков, М.А. Рыкова. ФТТ, **31**, 68 (1989).
- [29] В.И. Кайданов, С.А. Рыков, М.А. Рыкова, О.В. Сюрис. ФТП, **24**, 144 (1990).
- [30] Б.Я. Мойжес. Письма ЖТФ, **7**, 570 (1981).
- [31] Б.Я. Мойжес, С.Г. Супрун. ФТТ, **27**, 1395 (1985).
- [32] Б.Я. Мойжес, С.Г. Супрун. ФТТ, **29**, 441 (1987).
- [33] T.H. Geballe, V.Ya. Mozhzes, P.H. Dickinson. Proc. Mater. Res. Soc., Spring Meeting, San Francisco (1999).
- [34] И.А. Черник, С.Н. Лыков. Письма ЖТФ, **7**, 94 (1981).
- [35] И.А. Черник, С.Н. Лыков. ФТТ, **23**, 1400; 2956, 3548 (1981).
- [36] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур. Письма ЖЭТФ, **35**, 517 (1982).
- [37] И.А. Черник, С.Н. Лыков, Н.И. Гречко. ФТТ, **24**, 2931 (1982).
- [38] Г.С. Бушмарина, И.А. Драбкина, В.В. Компаниец, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, М.А. Шахов. ФТТ, **28**, 1094 (1986).
- [39] Б.М. Вул, И.Д. Воронова, Г.А. Калужная, Т.С. Мамедов, Т.Ш. Рагимова. Письма ЖЭТФ, **29**, 21 (1979).
- [40] Б.М. Вул, С.П. Гришечкина, Т.Ш. Рагимова. ФТП, **16**, 1452 (1982).
- [41] Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, С.А. Богословский, Л.И. Рябова, С.М. Чудинов. Письма ЖЭТФ, **29**, 11 (1979).
- [42] Б.А. Акимов, Н.Б. Брандт, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Письма ЖТФ, **6**, 1269 (1980).
- [43] С.Н. Лыков, И.А. Черник. ФТП, **14**, 47: 1232 (1980).
- [44] Б.А. Волков, В.В. Осипов, О.А. Панкратов. ФТП, **14**, 1385 (1980).

- [45] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. ДАН СССР, **255**, 93 (1980).
- [46] Ю. Каган, К.А. Кикоин. Письма ЖЭТФ, **31**, 367 (1980).
- [47] Б.А. Акимов, Р.С. Вадхва, В.П. Зломанов, Л.И. Рябова, С.М. Чудинов. ФТП, **11**, 1077 (1977).
- [48] Б.А. Акимов, Л.И. Рябова, О.В. Яценко, С.М. Чудинов. ФТП, **13**, 752 (1979).
- [49] Б.А. Акимов, В.П. Зломанов, Л.И. Рябова, С.М. Чудинов, О.В. Яценко. ФТП, **13**, 1293 (1979).
- [50] Г.С. Бушмарина, Б.Ф. Грузинов, И.А. Драбкина, Е.Я. Лев, В.М. Юнесев. ФТП, **18**, 2203 (1984).
- [51] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, С.А. Немов. ФТП, **14**, 1054 (1980).
- [52] В.В. Голубев, Н.И. Гречко, С.Н. Лыков, Е.П. Сабо, И.А. Черник. ФТП, **11**, 1704 (1977).
- [53] С.Н. Лыков, Ю.И. Равич, И.А. Черник. ФТП, **11**, 1731 (1977).
- [54] Л.И. Бытенский, П.П. Константинов, Ю.И. Равич. ФТП, **14**, 1027 (1980).
- [55] С.А. Немов, Ю.И. Равич, А.В. Березин, В.Э. Гасумянц, М.К. Житинская, В.И. Прошин. ФТП, **27**, 299 (1993).
- [56] Ю.И. Равич, С.А. Немов, В.И. Прошин. ФТП, **29**, 1448 (1995).
- [57] С.А. Немов, В.И. Прошин, Ю.И. Равич. ФТП, **30**, 2164 (1996).
- [58] Т.Г. Абайдулина, С.А. Немов, В.И. Прошин, Ю.И. Равич. ФТП, **30**, 2173 (1996).
- [59] С.А. Немов, Ю.И. Равич, В.И. Прошин, Т.Г. Абайдулина. ФТП, **32**, 311 (1998).
- [60] С.А. Немов, В.Э. Гасумянц, Д.А. Потапова, В.И. Прошин, Ю.И. Равич. ФТП, **34**, 926 (2000).
- [61] Ю.И. Равич, С.А. Немов. ФТП, **35**, 164 (2001).
- [62] С.А. Немов, Д.А. Потапова, Ю.И. Равич, С.Д. Ханин. ФТП, **35**, 1197 (2001).
- [63] N.T.E. Whall. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **14**, L 887 (1981).
- [64] *Hopping Transport in Solids*, ed. by B. Shklovskii, M. Pollak (Elsevier Science Publishers B. V., 1991) p. 143; И.П. Звягин. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* (М., Изд-во МГУ, 1984).
- [65] H. Fritzsche, M. Cuevas. Phys. Rev., **96**, 1226 (1954).
- [66] М.К. Житинская, В.И. Кайданов, И.А. Черник. ФТТ, **8**, 295 (1966).
- [67] И.А. Черник, В.И. Кайданов, Е.П. Ишутинов. ФТП, **2**, 995 (1968).
- [68] Ю.И. Равич, Е.А. Гурьева, И.Н. Дубровская, Б.А. Ефимова, Л.В. Прокофьева, В.И. Тамарченко. ФТТ, **12**, 917 (1970).

Редактор Л.В. Беляков

Hopping conduction via highly localized impurity states of indium in PbTe and its solid solutions

Yu.I. Ravich, S.A. Nemov

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

Abstract Results of experimental investigation of the transport phenomena (the electric conduction, Seebeck, Hall and Nernst–Ettingshausen coefficients) in PbTe and $Pb_{1-x}Sn_xTe$ solid solutions with high contents of In impurity (as high as 20 at%) at temperatures up to 400 K have been considered. Many features of substances in question are like those of non-crystalline materials. An analysis of the experimental data has been made on the base of an idea of hopping conduction via highly localized impurity states created by indium atoms. The temperature dependences of transport coefficients unusual for the IV–VI-type semiconductors, the change of sign of the thermopower at negative Hall coefficient, the positive Nernst–Ettingshausen coefficient are explained. The activation energy of the hopping conduction, characterizing discrepancy between impurity energy levels the effective wave function radius and the density of localized states as the energy function are found experimentally. An account of the results of study of the hopping conduction is preceded by a brief description of the resonance and deep localized electron states created by In-impurity in the IV–VI-type compounds, with the special attention to peculiarities of impurity states in samples with high contents of In-impurity where the hopping conduction is observed.