

ТЕРМОЭДС И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ($\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$) $_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ В ОБЛАСТИ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПРИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ ЛЕГИРОВАНИИ

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

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 13 мая 1996 г. Принята к печати 22 мая 1996 г.)

Для исследования сложного характера электронного энергетического спектра и прыжковой проводимости в твердых растворах $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ с большим содержанием индия (3 ат%) использован метод дополнительного легирования донорной примесью Cl и акцепторной Tl , не создающими примесных состояний вблизи края зоны проводимости. Температурные зависимости термоэдс $S(T)$ в области $100 \div 400 \text{ K}$ при различных содержаниях дополнительных примесей (Cl до 3 ат%, Tl до 2 ат%) измерены и качественно интерпретированы. Согласно формуле для термоэдс, полученной в приближении эффективной среды, приращение ST линейно зависит от T^2 , и наклон прямой пропорционален логарифмической производной от плотности локализованных состояний по энергии. Оценки плотности состояний показали, что форма края зоны проводимости искажена примесными состояниями In , но пик плотности состояний отсутствует и край зоны имеет вид протяженного «хвоста», глубоко проникающего вглубь запрещенной зоны.

Исследование явлений переноса в $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с большим содержанием индия ($x = 0.02-0.20$) [1^{-3}] привело к выводу о сложном характере электронного спектра в этих четверных твердых растворах и о прыжковой проводимости по сильно локализованным состояниям In . Для объяснения полученных экспериментальных данных предполагалось, что вблизи дна зоны проводимости имеется относительно широкая область локализованных примесных уровней In , перекрывающаяся с зоной проводимости. Перекрывающиеся полосы образуют общую зону, называемую далее электронной, с порогом подвижности ϵ_c , находящимся выше уровня Ферми. Анализ прыжковой проводимости дал оценки энергии активации [$2,3$] и радиуса волновой функции примесных состояний [2].

Характер электронного спектра (в частности, энергетическая зависимость плотности состояний $g(\epsilon)$) и положение химического потенциала μ в исследуемых соединениях существенно зависели от содержания индия x , причем изменение термоэдс S с температурой давало

лишь логарифмическую производную функции $g(\epsilon)$ вблизи химического потенциала $(\partial \ln g / \partial \epsilon)_{\epsilon=\mu}$ и не позволяло изучить плотность состояний в относительно широком интервале энергий. Для выполнения этой задачи в настоящей работе применен метод двойного легирования, ранее успешно использованный при исследовании резонансных состояний In и Tl в PbTe [4,5] путем анализа явлений переноса при проводимости обычного зонного типа. В методе двойного легирования концентрация примеси, создающей локализованные или резонансные состояния (в нашем случае In), фиксируется, тем самым энергетический спектр сохраняется неизменным, а изменение концентрации дополнительной электроактивной примеси, не приводящей к возникновению новых электронных состояний, перемещает химический потенциал внутри примесной полосы и позволяет, таким образом, зондировать спектр электронных уровней.

В настоящей работе роль дополнительной донорной примеси выполняли атомы хлора. Акцепторная примесь таллия хотя и создает резонансные состояния, однако лишь в глубине валентной зоны, далеко от уровня химического потенциала, и поэтому при изучении состояний вблизи верхнего края запрещенной зоны она использовалась как простой акцептор, изменяющий заполнение электронной зоны, вид которой зависит только от содержания примеси In. Учитывая ограниченную растворимость примесей Cl и Tl (до $2 \div 3$ ат%), мы выбрали для исследования твердый раствор с не слишком большим содержанием In, равным 3 ат%. При этом составе термоэдс, измеренная ранее без дополнительных примесей [1,3], была отрицательной во всем температурном диапазоне, в отличие от составов с $x \geq 0.05$.

Измерения на образцах с двойным легированием показали, что температурные зависимости электропроводности при введении дополнительных примесей Cl до 3 ат% и Tl до 2 ат% сохраняли свой экспоненциальный характер, указывающий на прыжковую проводимость с постоянной энергией активации при температурах T порядка $100 \div 400$ К. Экспериментальные температурные зависимости термоэдс при различных концентрациях дополнительных доноров Cl и акцепторов Tl приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, термоэдс отрицательна почти для всех составов при температурах $77 \div 400$ К, как и в образцах твердого раствора без дополнительного легирования [1]. Термоэдс, обусловленная прыжками между близкими соседями, в приближении эффективной среды описывается формулой [6]

$$S = -\frac{5}{6} \frac{k}{e} \left(\frac{\epsilon_a^2}{2kT} + \frac{2}{3} \pi^2 kT \right) \left(\frac{\partial \ln g}{\partial \epsilon} \right) \Big|_{\epsilon=\mu}, \quad (1)$$

где ϵ_a — энергия активации прыжковой проводимости. Отрицательный знак S при всех уровнях химического потенциала свидетельствует о положении последнего в электронной зоне и о монотонно растущей с энергией плотности состояний в зоне $\partial \ln g / \partial \epsilon > 0$. Изменение знака S , наблюдаемое при наибольшем содержании Tl и $T \geq 350$ К, можно объяснить появлением подвижных дырок вследствие близости химического потенциала к валентной зоне при наименьшей концентрации электронов.

Как следует из (1), произведение ST как функция T^2 в области проводимости с постоянной энергией активации прыжков должно изобра-

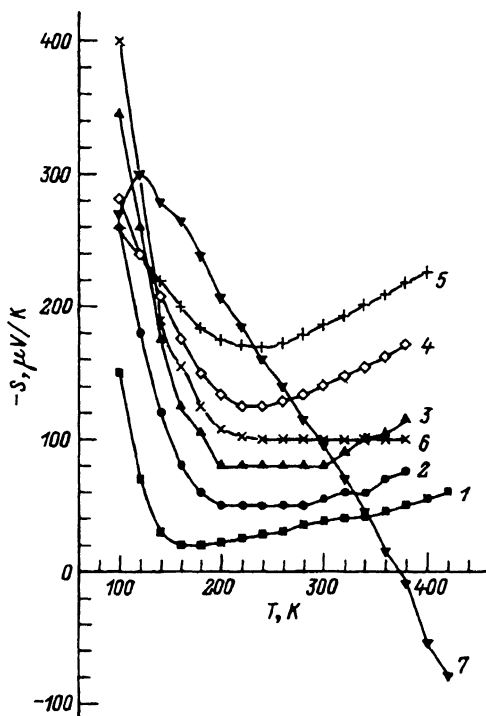


Рис. 1. Зависимости коэффициента термоэдс S от температуры в образцах $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ при дополнительном легировании: Cl — 1–5; Tl — 6, 7. Концентрация примеси, ат%: 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 2.5, 5 — 3, 6 — 0.5, 7 — 2.

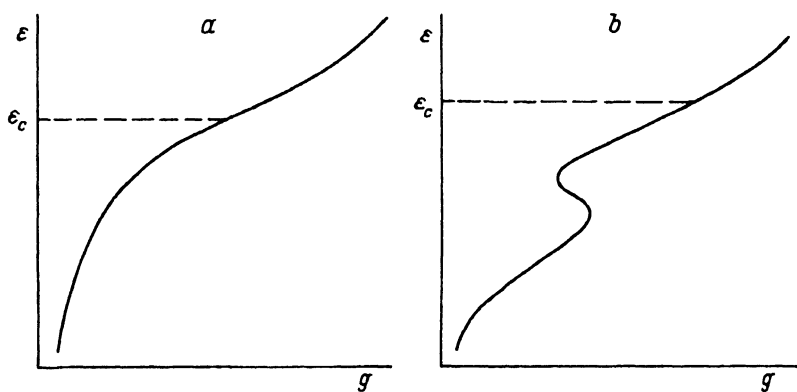


Рис. 2. Качественный вид функции плотности локализованных состояний на краю электронной зоны: а — $x \approx 0.03$, б — $x \geq 0.05$.

жаться прямой линией, по наклону которой можно найти логарифмическую производную $g(\epsilon)$ на уровне химического потенциала. Такие прямые линии были построены по экспериментальным кривым $S(T)$ для образцов с разным легированием дополнительными примесями и получена величина $(\partial \ln g / \partial \epsilon)_{\epsilon=\mu}$ как функция концентрации электронов в зоне

$$n = N_{\text{In}} + N_{\text{Cl}} - N_{\text{Tl}}. \quad (2)$$

Имея эти данные, можно восстановить функцию плотности локализованных состояний, как это ранее делалось для плотности состояний в зоне [7,8]. Произведенные оценки показали, что плотность состояний на уровне Ферми в образце без дополнительного легирования порядка $10^{21} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$. Форма края зоны проводимости при слиянии с примесной полосой существенно искажена и имеет вид протяженного хвоста плотности состояний, глубоко проникающего в запрещенную зону (рис. 2, а).

Монотонный характер функции $g(\epsilon)$ при $x = 0.03$ требует обсуждения. Как известно [4], плотность состояний в примесной полосе в $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}$ с относительно малым содержанием In ($N_{\text{In}} \approx 0.5 \div 1.0 \text{ ат\%}$) имеет вид острого пика, обеспечивающего пиннинг уровня Ферми. При содержании олова $y = 0.22$ этот пик расположен вблизи дна зоны проводимости. При $x = 0.03$, как мы видим, полоса примесных состояний размывается настолько, что пик исчезает, и функция $g(\epsilon)$, описывающая единую электронную зону, монотонна. Причиной уширения полосы могут быть флуктуации концентрации индия в условиях значительной зависимости положения энергетических уровней от x ; такая зависимость наблюдалась ранее в PbTe [4,9]. Однако при дальнейшем увеличении x до 0.05 и выше появляется участок с отрицательной производной $\partial g/\partial \epsilon$, что видно по изменению знака термоэдс [1]. Это означает, что при $x \geq 0.05$ имеется размытый пик плотности локализованных состояний и минимум между пиком и краем зоны проводимости, что качественно соответствует картине, изображенной на рис. 2, б. Такой пик может образоваться в результате смещения центра примесной полосы вниз с ростом x . Смещение полосы, линейно зависящее от N_{In} , при относительно больших концентрациях N_{In} может оказаться больше дальнейшего уширения примесной полосы при флуктуациях, пропорционального $N_{\text{In}}^{1/2}$, и создать псевдощель между примесной полосой и зоной проводимости.

Полученная путем анализа термоэдс величина $(\partial \ln g/\partial \epsilon)^{-1} \sim 0.2 \text{ эВ}$ характеризует энергетический интервал, на котором относительное изменение плотности состояний не мало. Этот интервал значительно больше kT , что является одним из условий применимости формулы (1).

Список литературы

- [1] С.А. Немов, Ю.И. Равич, А.В. Березин, В.Э. Гасумянц, М.К. Житинская, В.И. Прошин. ФТП, 27, 299 (1993).
- [2] Ю.И. Равич, С.А. Немов, В.И. Прошин. ФТП, 29, 1448 (1995).
- [3] С.А. Немов, В.И. Прошин, Ю.И. Равич. ФТП, 30, 2164 (1996).
- [4] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, 145, 51 (1985).
- [5] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, 26, 201 (1992).
- [6] Т.Е. Whall. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 14, L887 (1981).
- [7] И.Н. Дубровская, Ю.И. Равич. ФТТ, 8, 1455 (1966).
- [8] С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, 22, 1370 (1988).
- [9] В.Г. Голубев, Н.И. Гречко, С.Н. Лыков, Е.П. Сабо, И.А. Черник. ФТП, 11, 1704 (1977).

Редактор Т.А. Полянская

Seebeck coefficient and electron energy band in $(\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ solid solutions with additional doping in range of hopping conduction

T.G. Abaidulina, S.A. Nemov, V.I. Proshin, Yu.I. Ravich

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

An additional doping with donor impurity Cl and acceptors Tl is applied for an investigation of complex energy band structure and hopping conduction of electrons in the $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$ with the high In concentration (3 at%). The impurities Cl and Tl create delocalized state near the edge of conduction band. The temperature dependencies of Seebeck coefficient $S(T)$ in the range from 100 to 400 K at various contents of additional impurities (Cl up to 3 at%, Tl up to 2 at%) are measured and qualitatively analyzed. According to theory based on the effective media approximation, the product ST versus T^2 is a linear function and a slope of the straight line is proportional to the logarithmic derivative $g(\epsilon)$. According to the estimations, the bottom of conduction band is distorted by the In impurity states, any peak of density of states is however absent and edge of band looks like an extended «tail» penetrating deeply into the energy gap.
