

УДК 621. 315. 592

## РАССЕЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>

Х.М.МАМЕДОВА\*, В.В.ЮСИФОВ, Э.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ

Министерство науки и образования, Институт физики

AZ 1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г.Джавида, 131

Бакинский Государственный Университет\*

AZ 1148, Азербайджан, г. Баку, ул. З.Халилова, 23

eypnulla0104@gmail.com

Получена: 07.12.2023

Принята к печати: 02.03.2024

### РЕФЕРАТ

В монокристаллических образцах PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> p-типа исследованы температурные зависимости электропроводности, коэффициентов Зеебека и Холла в интервале 80-300К. Показано, что наряду с акустическим рассеянием рассеяние на дефектах, созданных вторым компонентом (Se) в твердом растворе, является преобладающим механизмом, ограничивающим подвижность носителей заряда. Оценка эффективной массы плотности состояний в рамках параболической зонной модели показала, что увеличение коэффициента Зеебека с температурой обусловлено, в основном, ростом эффективной массы носителей заряда. Увеличение эффективной массы с концентрацией носителей и температурой объясняется сложной структурой валентной зоны PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>.

### ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды и истощение энергетических ресурсов, которые являются жизненно важными проблемами современности, рассматривают возобновляемые источники энергии как лучший подход к решению этих проблем. Данный подход сокращает использование природного топлива, которое и является главной причиной кризиса. Термоэлектрические (ТЭ) преобразователи энергии входят в число современных технологий возобновляемой энергетики, которые весьма привлекательны благодаря способности технологии напрямую преобразовывать тепловую энергию в электрическую и обратно [1].

Потенциал материала для термоэлектрических применений, как для производства электроэнергии, так и для охлаждения, в целом определяется безразмерной величиной - добротностью материала  $zT$ , определяемой как

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi} T, \text{ где } \alpha - \text{коэффициент Зеебека, } \sigma -$$

электропроводность,  $\chi$  - общая теплопроводность и  $T$  - абсолютная температура [2]. В настоящее время широкое применение термоэлектрических преобразователей ограничено, прежде всего, относительно невысокой эффективностью преобразования.

Теллурид свинца и его твердые растворы являются одними из наиболее перспективных ТЭ материалов в среднетемпературном (~500-900К) диапазоне. Из-за высокой стоимости, токсичности и дефицита теллура в земной коре PbSe стал многообещающей альтернативой для PbTe [3]. Несмотря на то, что ТЭ материалы на основе PbSe значительно уступают аналогам PbTe, в последнее время много внимания уделяется разработке ТЭ материалов на его основе.

В PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> p-типа можно добиться слияния (band convergence) зон (в данном случае

$L$ - и  $\Sigma$ -зон: зоны тяжелых и легких дырок) при желаемой температуре, что значительно улучшает термоэлектрические характеристики при легировании надлежащим образом. Так значение  $zT=1,8$  было достигнуто для  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$   $p$ -типа [4].

В данной статье рассматриваются термоэлектрические свойства  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$   $p$ -типа, так как одной из успешных стратегий повышения добротности является модификация соединения за счет синтеза изоструктурных твердых растворов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  были получены прямым сплавлением исходных компонентов в стехиометрическом соотношении в вакуумированных до  $\sim 10^{-2}$  Па кварцевых ампулах. Для предотвращения непосредственного контакта материала со стенкой ампулы внутренние поверхности ампул предварительно были графитизированы. Исходными компонентами служили свинец марки С-0000, теллур марки Т-сЧ и селен марки ОСЧ-22-4. Синтез проводился при температуре  $\sim 1300$  К в течение 8 часов. Были синтезированы образцы  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  с  $x=0.00, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5$ .

Выращивание монокристаллов из полученных поликристаллических образцов проводилось методом вертикальной зонной плавки [5]. Все образцы имели  $p$ -тип проводимости во всем рассмотренном температурном интервале.

Образцы для измерений с геометрическими размерами  $3 \times 5 \times 12$  мм вырезали из выращенных монокристаллических слитков диаметром  $\sim 10$  мм на электроэррозионной установке.

Электрические параметры (электропроводность  $\sigma$ , коэффициенты Зеебека  $\alpha$  и Холла  $R_H$ ) измеряли на постоянном токе зондовым методом вдоль роста монокристаллических слитков в интервале температур 80–300 К [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости электропроводности, коэффициентов Зеебека и Холла для образцов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  с различным содержанием атомов селена приведены на Рис. 1.

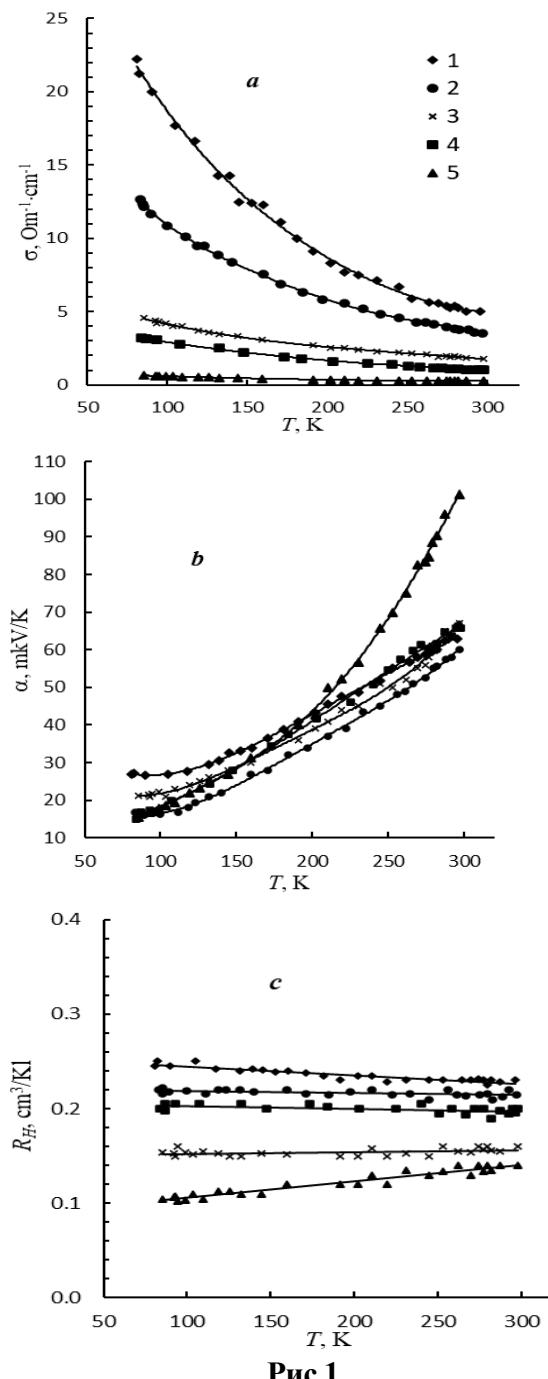


Рис.1

Температурные зависимости: а - электропроводности, б - коэффициента Зеебека, в - коэффициента Холла для образцов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ; кривые 1 - 5 соответствуют  $x=0.00; 0.10; 0.15; 0.25; 0.50$ .

Коэффициент Холла практически не зависит от температуры Рис.1с. С увеличением доли PbSe в PbTe значения  $R_H$  уменьшаются. При этом концентрация носителей заряда  $n$ , определенная как  $n=1/(eR_H)$ , изменяется в пределах  $(2,7\text{--}4,5)\cdot10^{19}\text{ см}^{-3}$ . Изоморфное замещение одного халькогена другим, в частности Te на Se, не создает электроактивных примесных центров в солях свинца [7]. Увеличение концентрации носителей тока не отражается на поведении электропроводности. Как видно из Рис.1а, с ростом содержания атомов селена электропроводность уменьшается. Температурная зависимость электропроводности для всех образцов имеет аналогичный вид и уменьшается с ростом температуры. Экспериментально измеренные значения коэффициента Холла показывают, что концентрация носителей тока практически не зависит от температуры. Добавление селена в PbTe так же не приводит к значительному изменению концентрации носителей заряда. Так для образцов с  $x=0,00$  и  $x=0,5$  коэффициенты Холла при  $\sim 77\text{K}$  составляют 0,23 и  $0,14\text{ см}^3/\text{Кл}$ , соответственно, тогда как значения  $\sigma$  для тех же образцов составляют  $2222$  и  $645\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$ , т.е. отличаются более, чем на порядок. Исходя из этого можно предположить, что характер температурной и концентрационной зависимости электропроводности, в основном, определяется процессами рассеяния и особенностью зонной структуры PbTe.

Холловская подвижность в халкогенидах свинца, определенная из электропроводности и коэффициента Холла ( $\mu_H = \sigma R_H$ ), изменяется с температурой по степенному закону:  $\mu \sim T^{-v}$  [7]. Данные для холловской подвижности в координатах  $\lg(\mu_H)$ - $\lg(T)$  приведены на Рис. 2. Как видно, в образцах, содержащих атомы Se, подвижность носителей заряда значительно меньше по сравнению с чистым PbTe, причем с увеличением температуры  $\mu_H$  для всех образцов уменьшается по линейному закону.

При низких температурах наблюдается некоторое отступление от линейной зависимости  $\lg(\mu_H)$  от  $\lg(T)$ , которое также обнаруживается на зависимости  $\alpha(T)$ . Это отступление может происходить с частичным вырождением

электронного газа [8], так как температурная зависимость подвижности в частично вырожденном состоянии слабее, чем при отсутствии вырождения.

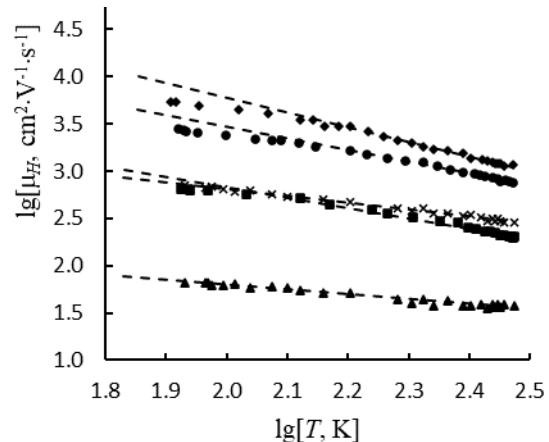


Рис.2

Зависимости холловской подвижности от температуры в  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ; обозначение те же, что и на Рис.1.

Для образца PbTe  $v=1,6$ , но в образцах, содержащих атомы Se, это значение значительно меньше. Так для образцов с  $x=0,1; 0,15; 0,25$  и  $0,5$   $v=1,2; 0,8; 1,0$  и  $0,5$ , соответственно.

Температурные зависимости подвижности при средних и высоких температурах во всех трех халькогенидах свинца (PbTe, PbSe и PbS) объясняются, в основном, рассеянием на длинноволновых акустических колебаниях с учетом температурной зависимости эффективной массы [9].

$$\mu \sim m^{\ast -5/2} T^{-3/2}. \quad (1)$$

Температурное изменение эффективной массы определялось в рамках параболической зонной модели [10], в предположении, что рассеяние электронов происходит на акустических колебаниях решетки (Рис.3).

Из наклона кривых на Рис. 3 можно установить, что  $m^{\ast}/m_0 \sim T^s$  ( $m_0$  - масса свободного электрона), где  $s=0,07; 0,29; 0,24$  и  $0,91$  для образцов с  $x=0,00; 0,15; 0,25$  и  $0,5$ , соответственно. Учет этих значений в зависимости (1) для чистого PbTe дает  $\mu \sim T^{-1,67}$ , которое подтверждается экспериментальной зависимостью  $\mu(T)$  (Рис.2). Для образцов, содержащих Se, полученные значения не согласуются с экспери-

ментальной зависимостью  $\mu(T)$ . Это указывает на появление в этих образцах дополнительного механизма рассеяния.

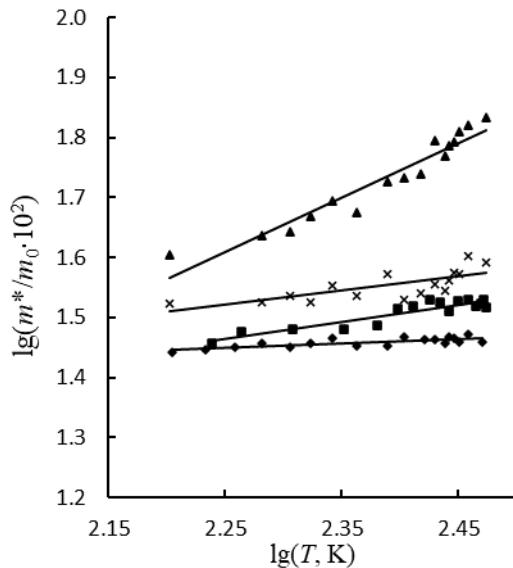


Рис.3

Температурная зависимость эффективной массы электронов в PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>; обозначение те же, что на Рис.1.

При образовании твердого раствора в кристаллической решетке происходит возмущение кристаллического потенциала. Это приводит к рассеянию как фононов, так и носителей заряда [11] и к относительно слабой температурной зависимости подвижности через  $\mu \sim T^{-1/2}$  [12] в отличие от рассеяния на акустических колебаниях решетки, где  $\mu \sim T^{-3/2}$ , т.е к более низкой скорости снижения подвижности. Таким образом, наряду с акустическим рассеянием рассеяние на дефектах, созданных вторым компонентом (Se) в твердом растворе, является преобладающим механизмом, ограничивающим холловскую подвижность.

Валентная зона теллурида свинца имеет сложную структуру. Экстремум этой зоны расположен в точке L зоны Бриллюэна (зона легких дырок) и имеет зонное вырождение  $N_V=4$ . Кроме этого существует вторая зона с экстремумами вдоль линии Σ зоны Бриллюэна, отделенная от L зоны энергетическим зазором ~0,2 eV и имеет  $N_V=12$  [13].

На Рис. 4 схематически показана структура валентной зоны PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>.

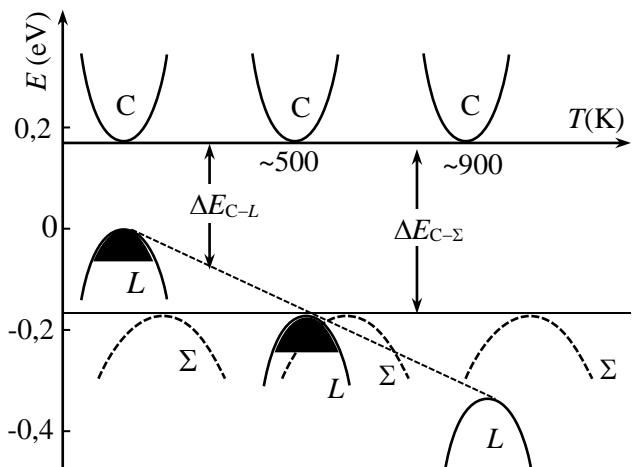


Рис.4

Структура валентной зоны PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> [4]: С - зона проводимости, L- зона легких дырок, Σ - зона тяжелых дырок.

При меньших концентрациях носителей в транспортных свойствах преобладает зона легких (L зона) дырок. При увеличении концентрации носителей заряда уровень Ферми приближается к вершине второй валентной зоны, и зона тяжелых дырок (Σ зона) играет более существенную роль. Вклад каждой зоны зависит не только от концентрации носителей, но и от температуры. С ростом температуры влияние Σ зоны растет, причем температурная зависимость ( $T$ , в K) смещения энергии ( $\Delta E$ , в eV) зон L, Σ и зоны проводимости C определяются выражением [4]:

$$\Delta E_{C-L} = 0,18 + (4T/10,000) - 0,04x$$

$$\Delta E_{C-\Sigma} = 0,36 + 0,10x$$

Коэффициент Зеебека (Рис. 1б) для всех образцов возрастает с увеличением температуры. При этом значения  $\alpha$  образцов твердого раствора мало чем отличаются от данных для чистого PbTe. Исключение составляет образец с  $x=0,5$ , для которого рост  $\alpha$  более крутой. В данном случае, из-за высокого значения концентрации носителей заряда уровень Ферми располагается ближе к вершине Σ зоны и влияние тяжелых дырок становится ощутимым. Это способствует росту коэффициента Зеебека.

При повышении температуры энергетический зазор между двумя зонами ( $\Delta E_{L-\Sigma}$ ) уменьшается линейно, и все большая часть дырок может перейти в зону с большей эффективной массой, способствуя росту коэффициента Зеебека с температурой.

1. Y.Shtern, A.Sherchenkov, M.Shtern, M.Rogachev, D.Pepelyaev. *Challenges and perspective recent trends of enhancing the efficiency of thermoelectric materials on the basis of PbTe*, Mater. Today, **37** (2023) 107083.
2. А.Ф.Иоффе, *Полупроводниковые термоэлементы*, Изд. АН СССР, (1956) 103.
3. B.Ge, H.Lee, L.Huang, C.Zhou, Z.Wei, B.Cai, S.Cho, J.Li, G.Qiao, X.Qin, Z.Shi, I.Chung. *Atomic Level Defect Structure Engineering for Unusually High Average Thermoelectric Figure of Merit in n-Type PbSe Rivalling PbTe*, Adv. Sci., **9** (2022) 142-150.
4. Y.Pei, X.Shi, A.D.Lalonde, H.Wang, L.Chen, G.J.Snyder. *Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics*, Nature, **473** (2011) 66-69.
5. A.Bjrshchevsky. *Preparation of thermoelectric materials from melts*. Handbook of thermoelectrics, CRC Press LLC, New York, (1995) 701.
6. А.С.Охотин, А.С.Пушкарский, Р.ПБоровикова, В.А.Симонов. *Методы измерения характеристики термоэлектрических материалов и преобразователей*, М. Наука, (1974) 168.
7. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов. *Методы исследования полупроводников в приме-*нении к халькогенидом свинца *PbTe, PbSe и PbS*. М., Наука, (1968) 384.
8. И.А.Смирнов, Б.Я.Мойжес, Е.Д.Ненсберг. *Об эффективной массе носителей тока в селенистом свинце*, ФТТ, **2** (1960) 1992-2005.
9. Д.М.Заячук. *К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца*, ФТП, **31** (1997) 217-221
10. H.Naithani, T.Dasgupta. *Critical Analysis of Single Band Modeling of Thermoelectric Materials*, **3** (2020) 2200-2213
11. H.Wang, R.Gurunathan, C.Fu, R.Cui, T.Zhu, G.J.Snyder. *Thermoelectric transport effects beyond single parabolic band and acoustic phonon scattering*, Mater. Adv., **3** (2022) 734-755.
12. H. Xie, H.Wang, Y.Pei, C.Fu, X.Liu, G.J.Snyder, X.Zhao, T.Zhu. *Beneficial contribution of alloy disorder to electron and phonon transport in half-heusler thermoelectric materials*, Adv. Funct. Mater., **23** (2013) 5123-5130.
13. G.Nimtz, B.Schlicht. *Narrow-gap lead salts*. In: *Narrow-Gap Semiconductors*, Springer Tracts in Modern Physics, vol.98 (Berlin-Heidelberg-N.Y.-Tokyo, Springer, (1983) 118.

## **PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> BƏRK MƏHLULUNDA YÜK DAŞIYICILARIN SƏPİLMƏSİ**

**X.M.МӘММӘDOVA, V.V.YUSIFOV, E.Ә.ALLAHVERDİYEV**

PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> monokristallarında elektrikkeçirmə, Holl və Zeebek əmsalları 77-300K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilib ki, akustik rəqslərdən səpilmə ilə yanaşı bərk məhlulda ikinci komponent selenin yaratdığı defektlərdən səpilmə yük daşıyıcılarının yürüklüyünü məhdudlaşdırın əsas mexanizmlərdir. Hal sıxlığı effektiv kütlənin parabolik zona çörçivəsində qiyamətləndirilməsi göstərir ki, Zeebek əmsalının temperaturla artması əsasən effektiv kütlənin artımı ilə əlaqədardır. Effektiv kütlənin yük daşıyıcılarının konsentrasiyası və temperaturla artması PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>-un valent zonasının müsəkkəb quruluşu ilə izah olunur.

## **SCATTERING OF CHARGE CARRIERS IN PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> SOLID SOLUTION**

**Ch.M.MAMEDOVA, V.V.YUSIFOV, E.A.ALLAHVERDIYEV**

In p-type single-crystal samples PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, the temperature dependences of electrical conductivity, Seebeck and Hall coefficients in the interval 77-300K were investigated. It is shown that, along with acoustic scattering, scattering from defects created by the second component (Se) in a solid solution is the predominant mechanism that limits the mobility of charge carriers. The evaluation of density of state effective mass within the framework of the parabolic zone model showed that the increase in the Seebeck coefficient with temperature is mainly due to the increase in the effective mass. The increase in the effective mass with carrier concentration and temperature is explained by the complex structure of the valence band of PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>.