

УДК 621. 315. 592

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Pb_{1-x}Mn_xTe$ *n*-ТИПА

В.В.ЮСИФОВ, Э.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ

Министерство науки и образования, Институт физики
AZ 1143, Азербайджан, Баку, пр. Г.Джавида, 131
eumann0104@gmail.com

Получена: 01.04.2024

Принята к печати: 27.09.2024

РЕФЕРАТ

Исследованы температурные зависимости электропроводности, коэффициентов Зеебека и Холла в поликристаллических образцах *n*-типа $Pb_{1-x}Mn_xTe$ в интервале температур 90-300К. Показано, что концентрация носителей заряда в них определяется, в основном, расположением атомов марганца относительно кристаллической решетки.

Проведен анализ полученных результатов в рамках параболической зонной модели. Вычислена эффективная масса плотности состояний и установлено, что введение атомов Mn способствует росту коэффициентов Зеебека, но при относительно высоких концентрациях Mn фактор мощности уменьшается из-за возрастающего рассеяния носителей заряда.

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид свинца и твердые растворы на его основе являются перспективными материалами для создания термоэлектрических преобразователей, работающих в средних температурах (400-800К) [1,2]. За последние годы удалось значительно увеличить термоэлектрическую добротность (zT) материалов на основе PbTe. В частности, $(zT)_{\text{max}}=2,5$ и $(zT)_{\text{cp}}=1,5$ были получены в материалах *p*-типа [3,4]. Из-за относительно простой структуры зоны проводимости по сравнению с валентной зоной в PbTe образцы *n*-типа демонстрируют худшие термоэлектрические характеристики, чем их аналоги *p*-типа. Значительные усилия были направлены на оптимизацию параметров материалов *n*-типа на основе PbTe [5], в результате которых удалось увеличить $(zT)_{\text{max}}$ в них до ~2,0 [6].

Для достижения наилучших zT материал должен обладать как высоким фактором мощности ($PF=\alpha^2\sigma$), так и низкой теплопроводностью (χ). Поэтому стратегии достижения высокого zT направлены либо на увеличение PF ,

который определяется, в основном, электронным спектром, либо на уменьшение χ [1].

Модификация зонной структуры является эффективной стратегией оптимизации параметров термоэлектрических параметров. Так, увеличение ширины запрещённой зоны (E_g) приводит к подавлению биполярной диффузии носителей, которая особенно актуальна в узкозонных полупроводниках. Биполярная диффузия не только увеличивает общую теплопроводность, она также отрицательно скаживается на коэффициенте Зеебека и соответственно на факторе мощности. Одним из эффективных средств изменения E_g является образование твердых растворов со второй фазой, имеющей отличную E_g , например, PbTe-MgTe [7], SnTe-MnTe [8].

В данной работе рассматриваются термоэлектрические свойства твердых растворов системы PbTe-MnTe *n*-типа проводимости, а также влияние термической обработки на поведение кинетических коэффициентов в этих материалах. Влияние атомов марганца на ки-

нетические коэффициенты обсуждаются в рамках параболической зонной модели [2].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы были получены прямым сплавлением исходных компонентов в стехиометрическом соотношении в вакуумированных до $\sim 10^{-2}$ Па кварцевых ампулах. Внутренние поверхности ампул предварительно были графитизированы. Исходными компонентами служили свинец марки С-0000, теллур марки Т-3 (дополнительно очищенный от примесей методом зонной плавки) и электролитический марганец. Синтез проводился при температуре ~ 1300 К в течение 8 часов. Были синтезированы образцы $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с $x=0,00; 0,0025; 0,005; 0,02; 0,04$. Образцы для измерений с геометрическими размерами $3 \times 5 \times 12$ мм вырезали из синтезированных слитков диаметром ~ 10 мм на электроэррозионной установке.

Термообработка образцов проводилась в среде спектрально чистого аргона при температуре 780 К в течении 15 суток. Образцы до термообработки имели p -тип проводимости. После термообработки все образцы сменили тип проводимости на n -тип.

Электрические параметры (электропроводность σ , коэффициенты Зеебека α и Холла R_H) измеряли на постоянном токе зондовым методом вдоль длины образца (слитка) в интервале температур 90–300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1 представлены температурные зависимости электрических параметров образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с различным содержанием атомов Mn.

Температурный ход электропроводности (Рис. 1а) для всех образцов одинаков и уменьшается с ростом температуры. При этом с увеличением концентрации атомов марганца значения электропроводности уменьшаются (от $17390\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ для чистого PbTe до $2254\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ для образца с $x=0,04$ при ~ 90 К).

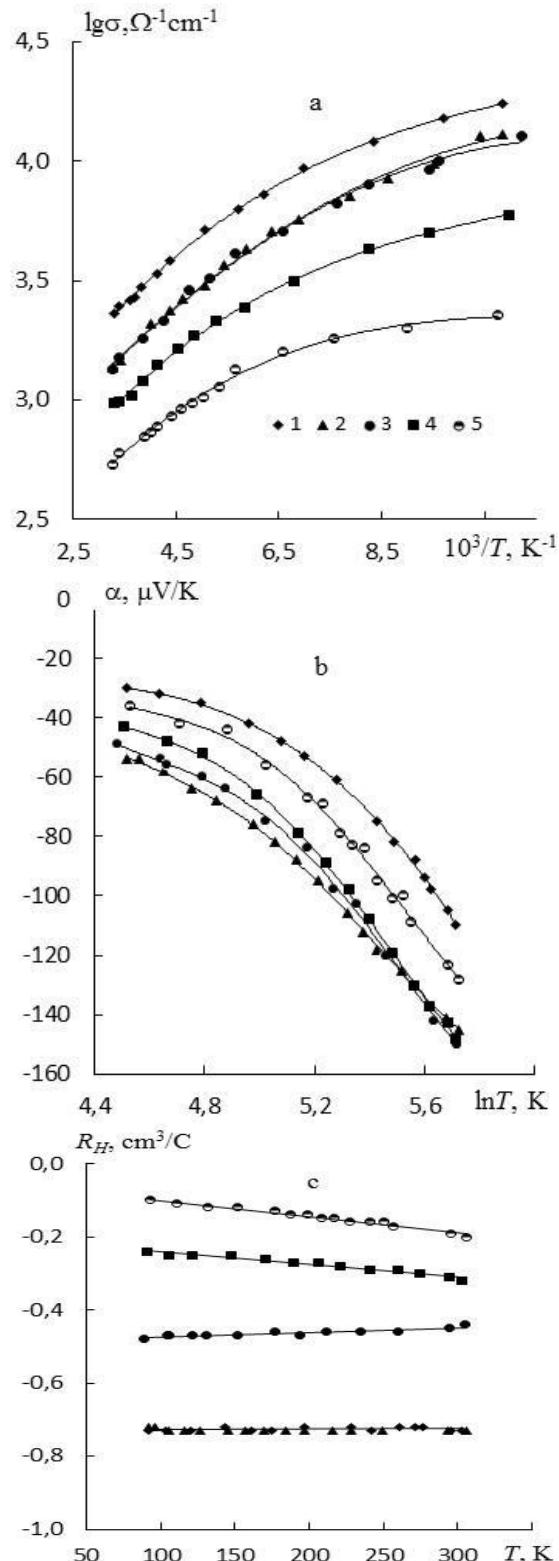


Рис.1
Температурные зависимости: а - электропроводности, б - коэффициента Зеебека и с - коэффициента Холла для образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$. Кривые 1 - 5 соответствуют $x=0,00; 0,0025; 0,005; 0,02; 0,04$.

Такое значительное уменьшение электропроводности с составом обусловлено, в основном, уменьшением концентрации носителей заряда с увеличением доли MnTe. Рассеяния на точечных дефектах, созданные атомами марганца, также способствуют уменьшению электропроводности.

Коэффициент Зеебека (Рис. 1б) для всех образцов возрастает (по модулю) с увеличением температуры. При этом образцы, содержащие Mn, имеют большую α по сравнению с чистым PbTe. Увеличение α с температурой можно объяснить увеличением эффективной массы электронов из-за эффекта выпрямления зоны (см. далее), а также уменьшением их концентрации.

Коэффициент Холла для слаболегированных образцов (образцы с $x=0,00; 0,0025$ и $0,005$) почти не зависит от температуры (Рис. 1 с). В образцах с относительно высоким содержанием атомов марганца модуль R_H линейно увеличивается с температурой (образцы с $x=0,02; 0,04$). С увеличением доли MnTe модуль коэффициента Холла уменьшается значительно.

При формировании твердого раствора системы PbTe-MnTe атомы Mn замещают атомы свинца и входят в решетку PbTe в состоянии Mn^{2+} , нейтральном относительно подрешетки свинца, т.е. не являются электроактивной примесью [9]. Значительное различие в ионных радиусах Pb^{2+} и Mn^{2+} (1,2 и 0,92 Å, соответственно [10]) приводит к сильному искажению периодического потенциала кристалла. Из-за различия атомных масс в решетке при добавлении марганца возрастает плотность дефектных состояний, которая является центром рассеяния для носителей заряда. Таким образом, увеличение количества введенных атомов марганца приводит к уменьшению электропроводности (Рис. 1.а).

Согласно результатам исследований спектров ЭПР атомы Mn в кристаллах PbTe и PbSe, в основном, располагаются в междоузельном положении в зарядовом состоянии Mn^{2+} . Под действием лазерного излучения ($\hbar\omega < E_g$) изменяется концентрация носителей заряда и их подвижность вследствие распределения металлических компонент Mn и Pb

преимущественно по узлам кристаллической решетки. При этом компенсируются две дырки от вакансии свинца в валентной зоне [11-12]. По-видимому, термический отжиг приводит к тем же результатам. В исходном кристалле, который до термообработки имел p -тип проводимости, атомы марганца располагаются, в основном, в междоузельном положении, оставляя при этом вакантные узлы в подрешетке свинца. Вакансия свинца в соединениях PbTe является электроактивной и дает две дырки в валентной зоне [13]. Поэтому в образцах p -типа системы PbTe-MnTe с увеличением количества атомов марганца концентрация дырок возрастает, и это обнаруживается экспериментально [14, 15].

В процессе отжига происходит несколько параллельных процессов: во-первых, частичное улетучивание легколетучего компонента - теллура, который меняет стехиометрию в сторону избытка свинца. В результате образцы меняют тип проводимости на n -тип. Во-вторых, улучшение кристаллической структуры и равнораспределение атомов марганца по всему объему кристалла. При этом атомы Mn, находившиеся в междоузельном положении, перескакивают на вакантные узлы в подрешетке свинца (исчезает вакансия свинца), которые компенсировали отрицательный заряд вакансии теллура. Таким образом, в отожженных образцах с большим содержанием атомов марганца концентрация носителей оказывается больше. Как видно из Рис. 1с коэффициент Холла имеет наименьшее значение для образца с $x=0,04$. Таким образом, концентрация носителей тока в образцах PbTe-MnTe, в основном, определяется положением атомов марганца в кристаллической решетке.

С увеличением температуры может иметь место и обратный процесс - частичный переход атомов Mn в междоузельное положение. При этом возникает вакантный узел в подрешетке свинца, который компенсирует отрицательный заряд. В силу этого модуль коэффициента Холла в образцах, легированных марганцем, растет с увеличением температуры. В частности, для образца с $x=0,04$ это увеличение составляет ~2. В образцах же с низким со-

держанием марганца этот эффект незначителен и R_H имеет почти постоянное значение, также, как и в чистом PbTe.

Квантомеханическое вычисление зонной структуры системы PbTe-MnTe *n*-типа на основе теории функционала плотности в приближении суперячейки [16] показало, что минимум зоны проводимости в точке L зоны Бриллюэна существенно выпрямляется (band flattening) при добавлении атомов Mn. Из дисперсионного соотношения

$$m_b^* = \hbar^2 (\partial^2 E(k)/\partial k^2)^{-1}$$

вытекает, что выпрямление обусловлено увеличением m_b^* , где $m_b^* = (m_{||}^* m_{\perp}^{*2})^{1/3}$. В свою очередь, увеличивается эффективная масса плотности состояний m^* , равная $m^* = (N_V)^{2/3} m_b^*$, где $N_V=4$ число эквивалентных минимумов [2]. Этот факт отражается на поведении коэффициента Зеебека. Из Рис.1б видно, что образцы, содержащие атомы марганца, имеют большую термо-Э.Д.С по сравнению с чистым PbTe.

Характер изменения эффективной массы с температурой определялся в рамках параболической зонной модели [2,17], где коэффициент Зеебека и концентрация n выражается как

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{r + 2,5 F_{r+1.5}(\xi^*)}{r + 1,5 F_{r+0.5}(\xi^*)} - \xi^* \right\} \quad (1)$$

$$n = 4\pi \left(\frac{2m^* k_B T}{h^2} \right)^{1/5} F_{0.5}(F_{0.5}(\xi^*)), \quad (2)$$

здесь k_B - постоянная Больцмана, e - заряд электрона, $\xi^* = \xi/k_B T$ - приведенный химпотенциал, h - постоянная Планка, r - показатель степени в зависимости времени релаксации носителей заряда от энергии: $r = -0,5$ при рассеяние на акустических колебаниях, $F_i(\xi^*)$ - интегралы Ферми

$$F_i(\xi^*) = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^i d\varepsilon}{1 + \exp(\varepsilon - \xi^*)}.$$

Концентрация электронов (n) определялась из Холловской концентрации $n = n_H r_H$, где Холл фактор (r_H) определялся как

$$r_H = \frac{3}{2} F_{0.5}(\xi^*) \frac{F_{-0.5}(\xi^*)}{F_0^2(\xi^*)}. \quad (3)$$

Из выражений (1)-(3) определялось значение эффективной массы в предположении, что рассеяние электронов происходит на акустических колебаниях решетки. Результаты расчета приведены на Рис.2.

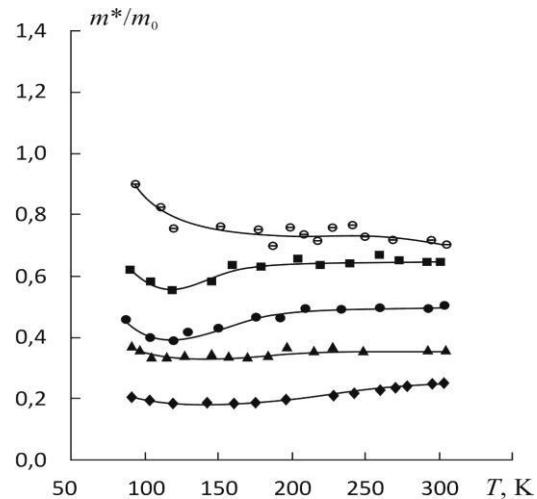


Рис.2

Температурная зависимость эффективной массы электронов в Pb_{1-x}Mn_xTe, m_0 - масса свободного электрона (обозначение те же, что и на Рис.1).

Как видно из рисунка образцы, содержащие атомы марганца, имеют более высокую m^* по сравнению с чистым PbTe. Начиная со ~150К для всех образцов m^* почти не зависит от температуры. Это хорошо согласуется с выводами параболической зонной модели, хотя аномалии на зависимости $m^*(T)$ ниже ~150К сложно интерпретировать с этой точки зрения. Относительное изменение эффективной массы вблизи края зоны обусловлено как взаимодействием носителей заряда с фононами, так и относительным изменением ширины запрещённой зоны, связанной с тепловым расширением: $(\partial \ln m_b^* / \partial T)_0 = (\partial \ln \epsilon_a / \partial T)_0$ [2]. Ширина запрещённой зоны в соединениях PbTe-MnTe, определенная из оптических измерений [18] и из максимума коэффициента Зеебека [16], линейно возрастает с увеличением доли MnTe. Таким образом, с ростом концентрации атомов

Mn эффективная масса электронов в $Pb_{1-x}Mn_xTe$ возрастает.

Хотя эффект выпрямления зоны (увеличение m^*) благоприятно сказывается на поведении коэффициента Зеебека, он отрицательно влияет на подвижность носителей тока.

Значения Холловской подвижности, определенные из значений электропроводности и коэффициента Холла ($\mu_H = \sigma R_H$), приведены на Рис. 3. Как видно, образцы, содержащие атомы Mn, имеют меньшую подвижность по сравнению с чистым PbTe, причем с увеличением температуры μ для всех образцов уменьшается по линейному закону. Некоторое отклонение от линейности при низких температурах, которое также обнаруживается на зависимости $\alpha(T)$, по-видимому, связано с частичным вырождением электронного газа [19], так как температурная зависимость подвижности в вырожденном состоянии слабее, чем при отсутствии вырождения [2].

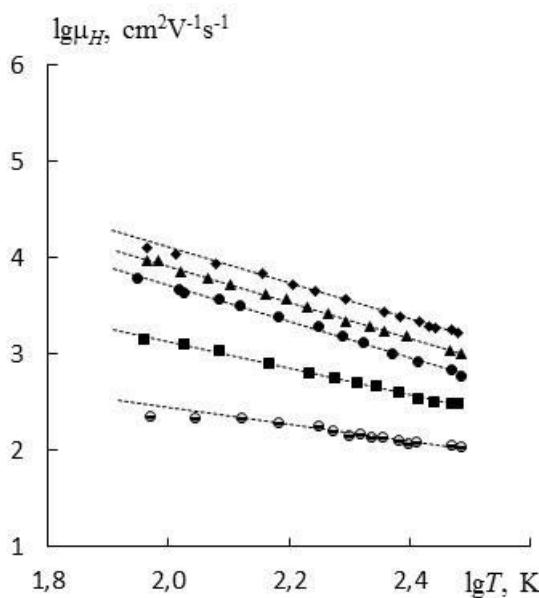


Рис.3

Температурная зависимость холловской подвижности электронов в $Pb_{1-x}Mn_xTe$ (обозначение те же, что и на Рис.1).

Для образцов, содержащих малое количество атомов Mn, наклоны кривых (v в зависимости $\mu \propto T^{-v}$) почти одинаковы и составляют $v=1,9$ (образцы с $x=0,00; 0,0025$ и $0,005$). Это

хорошо согласуется с литературными данными [20,21] и свидетельствует о преобладании рассеяния на акустических колебаниях решетки. Но в образцах, содержащих относительно большое количество атомов Mn, это значение несколько меньше. Так для образцов с $x=0,02$ и $0,04$ $v=1,3$ и $1,0$, соответственно. Это скорее всего связано с тем, что в этих образцах и другие механизмы рассеяния могут внести значительный вклад. Рассеяние, обусловленное возмущением кристаллического потенциала вследствие случайного расположения атомов примеси в кристаллической решетке (alloy scattering), также может внести вклад. Этот механизм в $Pb_{1-x}Mn_xTe$ особенно ярко проявляется при высоких содержаниях атомов Mn. Рассеяние на случайно расположенных примесях дает относительно слабую температурную зависимость подвижности через $\mu \propto T^{-1/2}$ [22] (Рис.3 кривые 4 и 5).

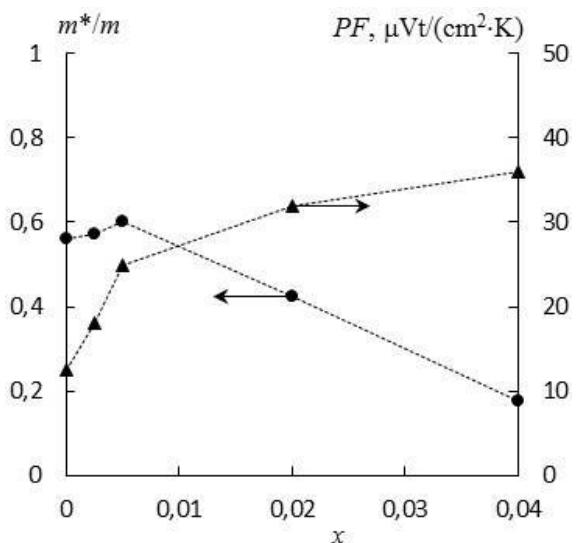


Рис.4

Зависимость эффективной массы носителей и фактора мощности в $Pb_{1-x}Mn_xTe$ от содержания Mn при 300К.

На Рис. 4 показаны зависимости фактора мощности и эффективной массы носителей заряда от концентрации введенных атомов марганца в PbTe при 300К. Как видно из рисунка, при сравнительно больших концентрациях Mn параметр мощности ухудшается. Предположительно, это связано с рассеянием носителей заряда на точечных дефектах, созданных

атомами Mn и увеличением эффективной массы, связанной с эффектом выпрямления зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования электрических свойств поликристаллических образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ n -типа, прошедших термообработку при 780К в течении 15 суток показали, что концентрация носителей заряда определяется, в основном, положением атомов марганца в кристаллической решетке. Вычисления, проведенные в рамках параболической зонной модели, показали, что с увеличением доли MnTe в PbTe эф-

ективная масса электронов возрастает. Это приводит к относительному изменению значения коэффициента Зеебека в этих образцах. Предполагается, что преобладает рассеяния на акустических колебаниях кристаллической решетки, хотя при относительно высоких содержаниях Mn, рассеяние на случайно расположенных примесных атомах вносит ощущимый вклад. Из-за увеличения эффективной массы носителей заряда и рассеяния на случайно расположенных примесных атомах параметр мощности ухудшается с увеличением содержания атомов Mn.

1. А.В.Дмитриев, И.П.Звягин. *Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов*, УФН, **180** (2010) 821-838.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0180.201008b.0821>
2. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидом свинца PbTe, PbSe и PbS*, М., Наука, (1968).
3. G.Tan, F.Shi, S.Hao, L.-D.Zhao, H.Chi, X.Zhang, C.Uher, C.Wolverton, V.P.Dravid, M.G.Kanatzidis. *Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in PbTe -SrTe*, Nat. Commun., **7** (2016) 12167.
<https://doi.org/10.1038/ncomms12167>
4. Y.Wu, P.Nan, Z.Chen, Z.Zeng, R.Liu, H.Dong, L.Xie, Y.Xiao, Z.Chen, H.Gu, W.Li, Y.Chen, B.Ge, Y.Pe. *Thermoelectric Enhancements in PbTe Alloys Due to Dislocation-induced strains and sonverged sands*, Adv. Sci., **7** (2020) 1902628.
<https://doi.org/10.1002/advs.201902628>
5. Y.Zhong, J.Tang, H.Liu, Z.Chen, L.Lin, D.Ren, B.Liu, R.Ang. *Optimized Strategies for Advancing n-Type PbTe Thermoelectrics: A Review*, ACS Appl. Mater. Interfaces, **12** (2020) 49323-49334.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c15730>
6. Z.-Z.Luo, S.Cai, S.Hao, T.P.Bailey, X.Su, I.Spanopoulos, I.Hadar, G.Tan, Y.Luo, J.Xu, C.Uher, C.Wolverton, V.P.Dravid, Q.Yan, M.G.Kanatzidis. *Strong Valence Band Convergence to Enhance Thermoelectric Performance in PbSe with Two Chemically Independent Controls*, J. Am. Chem. Soc., **141** (2019) 16169-16177.
<https://doi.org/10.1002/anie.202011765>
7. L.D.Zhao, H.J.Wu, S.Q.Hao, C.I.Wu, X.Y.Zhou, K.Biswas, J.Q.He, T.P.Hogan, C.Uher, C.Wolverton, V.P.Dravid, M.G.Kanatzidis. *All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance*, Energy Environ. Sci., **6** (2013) 3346-3355.
<https://doi.org/10.1039/C3EE42187B>
8. H.J.Wu, C.Chang, D.Feng, Y.Xiao, X.Zhang, Y.L.Pei, L.Zheng, D.Wu, S.K.Gong, Y.Chen, J.Q.He, M.G.Kanatzidis, L.D.Zhao. *Synergistically optimized electrical and thermal transport properties of SnTe via alloying high-solubility MnTe*, Energy Environ. Sci., **8** (2015) 3298-3312.
<https://doi.org/10.1039/C5EE02423D>
9. Б.А.Акимов, А.В.Никорич, Л.И.Рябова, Н.А.Широкова. *Переход металл-диэлектрик в твердых растворах $Pb_{1-x}Mn_xTe(In)$* , ФТП, **23** (1989) 1019-1024.
10. Г.В.Бокий. *Кристаллохимия*, М. Наука, (1970).
11. Yu.C.Gromovoj, S.V.Plyatsko, F.F.Sizov. *Migration of paramagnetic impurities in PbTe in an external electric field*, Mater. Lett., **8** (1989) 495-499.
12. Ю.С.Громовой, С.К.Кадышев, С.В.Пляцко. *Фотостимулированное изменение положения ионов Mn^{2+} в кристаллической решетке селенида свинца*, ФТП, **26** (1992) 2098-2102.
13. G.Nimtz, B.Schlicht. *Narrow-gap lead salts*. In: *Narrow-Gap Semiconductors*, Springer Tracts in Modern Physics, Berlin-Heidelberg - N.Y. - Tokyo, Springer, (1983) **98** 1-118.
14. Е.И.Рогачева, И.М.Кривулькин. *Температурные и концентрационные зависимости*

- подвижности носителей заряда в твердых растворах $PbTe-MnTe$, *ФТП*, **36** (2002) 1040-1044.
15. З.Ф.Агаев, Э.А.Аллахвердиев, Г.М.Муртузов, Д.Ш.Абдинов. *Выращивание и электрические свойства кристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$* , *Неорганические материалы*, **39** (2003) 543-545.
16. L.Zhao, Y.Xiao, H.Wu, J.Cui, D.Wang, L.Fu, Y.Zhang, Y.Chen, J.He, S.J.Pennycook. *Realizing high performance n-type PbTe by synergistically optimizing effective mass and carrier mobility and suppressing bipolar thermal conductivity*, *Energy Environ. Sci.*, **11** (2018) 2486-2495.
<https://doi.org/10.1039/C8EE01151F>
17. H.Naithani, T.Dasgupta. *Critical Analysis of Single Band Modeling of Thermoelectric Materials*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3** (2020) 2200-2213.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02015>
18. И.А.Драбкин, И.В.Нельсон, Г.Ф.Захарюгина. *Оптическая ширина запрещенной зоны в твердых растворах $Pb_{1-x}Mn_xTe$* , *ФТП*, **5** (1971) 325-327.
19. И.А.Смирнов, Б.Я.Мойжес, Е.Д.Ненсберг. *Об эффективной массе носителей тока в селенистом свинце*, *ФТП*, **2**, 1960, 1992-2005.
20. A.F.May, E.S.Toberer, A.Saramat, G.J.Snyder. *Characterization and analysis of thermoelectric transport in n-type $Ba_8Ga_{16-x}Ge_{30+x}$* . *Phys. Rev. B*, **80** (2009) 125205.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.125205>
21. Д.М.Заячук. *К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца*, *ФТП*, **31** (1997) 217-221.
22. 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.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201300663>

***n*-TİP $Pb_{1-x}Mn_xTe$ -un ELEKTRİK XASSƏLƏRİ**

V.V.YUSIFOV, E.A.ALLAHVERDİYEV

$Pb_{1-x}Mn_xTe$ polikristal nümunələrində elektrikkeçirmənin, Zeebek və Holl əmsallarının temperatur asılılıqları 90-300K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, yük daşıyıcılarının konsentrasiyası, əsasən, manqan atomlarının kristal qəfəsdə vəziyyəti ilə təyin edilir.

Alınmış nəticələr parabolik zona çərçivəsində təhlil edilmişdir. Hal səxlığı effektiv kütəsi təyin edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, Mn atomlarının daxil edilməsi Zeebek əmsalının artmasına zəmin yaradır, lakin Mn atomlarının nisbətən yüksək konsentrasiyalarda yük daşıyıcılarının səpilməsi hesabına güc faktoru azalır.

ELECTRICAL PROPERTIES OF *n*-TYPE $Pb_{1-x}Mn_xTe$

V.V.YUSIFOV, E.A.ALLAHVERDİYEV

The temperature dependences of electrical conductivity, Seebeck and Hall coefficients in the range 90-300K In polycrystalline samples of n-type $Pb_{1-x}Mn_xTe$ have been studied. It has been shown that the concentration of charge carriers is determined mainly by the location of manganese atoms relative to the crystal lattice.

An analysis of the obtained results was carried out within the framework of the parabolic band model. The effective mass of the density of states was calculated and it was found that the introduction of Mn atoms promotes an increase in the Seebeck coefficients, but at relatively high concentrations of Mn the power factor decreases due to increasing scattering of charge carriers.