

Теплопроводность легированных твердых растворов на основе PbTe с нецентральными примесями

© Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева[¶], Д.А. Пшенин-Северин, М.И. Федоров, Ю.И. Равич*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 30 ноября 2005 г. Принята к печати 9 декабря 2005 г.)

В диапазоне 85–300 К (а в ряде случаев до 700 К) исследованы коэффициенты термоэдс, электро- и теплопроводности в твердом растворе $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$ с концентрацией электронов $(4.6-54) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Характер температурных зависимостей электро- и теплопроводности свидетельствует о существовании низкотемпературного рассеяния электронов и фононов, вызванного нецентральной примесью серы. В приближении параболического спектра и рассеяния электронов на акустических фононах и нейтральных примесях замещения рассчитаны температурные зависимости электронной и решеточной составляющих теплопроводности. Последняя в легированных образцах имеет особенность в виде неглубокого минимума в диапазоне 85–250 К. Подобная особенность, только выраженная не столь отчетливо, получена также для сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x \geq 0.15$) с нецентральной примесью олова. Рассмотрение возможных причин появления этого эффекта привело к заключению, что числа Лоренца L в исследованных материалах при низких температурах меньше использованных значений L_0 , соответствующих указанным выше механизмам рассеяния. Причиной понижения L является рассеяние электронов на двухуровневых системах, эффективность которого повышается с ростом энергии электронов. Анализ экспериментальных данных для высоких температур, а также для не легированных примесями образцов с минимальной концентрацией носителей тока позволил определить величины L для образцов с разной плотностью электронов. Минимальное отношение $L/L_0 = 0.75$ получено для слабо легированного образца при ~ 130 К.

PACS: 66.70.+f, 65.40.-b, 72.20.Fr

Ранее нами исследовалась теплопроводность слаболегированных твердых растворов $\text{PbTe}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ с $x = 0.025-0.15$ при температурах 85–300 К [1]. Было обнаружено, что нецентральная примесь серы [2] ответственна за появление дополнительного рассеяния фононов, которое при концентрации серы $x \geq 0.1$ оказывается настолько большим, что становится в значительной мере определяющим полное тепловое сопротивление решетки не только при 85, но и при 300 К. Влияние нецентральной примеси (НП) на электронную подвижность при не слишком низких температурах в твердом растворе с $x = 0.1$ оказывается не столь глубоким, поэтому названный сплав при температурах 150–300 К является гораздо более эффективным термоэлектрическим материалом по сравнению с PbTe.

Данная работа продолжает исследования свойств твердого раствора $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$. Представляет интерес информация о поведении теплопроводности в этом твердом растворе при повышении концентрации электронов.

Для исследований была приготовлена серия поликристаллических образцов твердого раствора $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$, легированных хлором, с концентрацией электронов $N = (4.6-54) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Нелегированные образцы с составом, близким к стехиометрическому, имели проводимость как n -, так и p -типа, они обладали самой низкой концентрацией носителей тока. Для

сравнения свойств материалов разного состава был приготовлен также ряд дополнительных образцов с другим набором примесей. Состав и параметры всех исследованных образцов при 300 К приведены в таблице. На всех образцах выполнены измерения коэффициентов термоэдс, электро- и теплопроводности (S , σ и κ) в диапазоне 85–300 К, для части образцов измерения продолжены до температур ~ 700 К. Температурные зависимости термоэдс в области примесной проводимости полностью совпадают с таковыми для n -PbTe. Различия касаются двух других коэффициентов. На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$, характерные для данного материала n -типа, содержащего нецентральную примесь серы. Видно, что при температурах $T \leq 200$ К скорость падения ρ с понижением температуры во всех образцах уменьшается до нуля, после чего при несильном легировании начинается обратный процесс — рост ρ при температурах ниже 100 К, как уже указывалось в [1]. В аналогичном образце тройного твердого раствора с такой же концентрацией примесных атомов, но только одного вида (Se), при всех температурах $d\rho/dT > 0$ (кривая II). Такое поведение ρ свидетельствует о включении дополнительного механизма рассеяния электронов, связанного с присутствием примесных атомов серы. В сильнолегированных образцах относительная роль этого механизма на фоне возрастающей с энергией интенсивности рассеяния на фононах и близкой действующем потенциале атомов примесей становится

[¶] E-mail: lprokofieva@mail.ioffe.ru

Состав и свойства исследованных образцов при 300 К

№ образца	Состав	Тип	Холловская концентрация носителей тока 10^{18} см^{-3}	$S, \text{ мкВ К}^{-1}$	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
1	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	<i>n</i>	0.6	-326	73
2	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	<i>n</i>	4.6	-203	424
3	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	<i>n</i>	6.4	-156	850
4	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	<i>n</i>	9	-128	1150
5	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	<i>n</i>	1.9	-81	1945
6	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	<i>n</i>	2.0	-76	2140
7	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	<i>n</i>	30	-63	2525
8	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	<i>n</i>	43	-46	2730
9	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	<i>n</i>	54	-37	3530
10	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	<i>p</i>	0.35	410	26
11	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$	<i>n</i>	8.7	-130	1280
12	$\text{PbTe}_{0.9}\text{Se}_{0.05}\text{S}_{0.05}$	<i>n</i>	5.0	-173	915
13	$\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$	<i>n</i>	4.9	-162	1030
14	$\text{Pb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$	<i>n</i>	4.8	-162	810
15	$\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$	<i>n</i>	0.9	-317	99

меньше, поэтому появление этого рассеяния, как видно из рис. 1, не меняет качественно ход кривой $\rho(T)$ в исследованном диапазоне температур (кривая 8).

Нетрадиционный вид имеют зависимости $\kappa(T)$ для легированных образцов (рис. 2) — при низких температурах характер кривых существенно изменяется: с уменьшением температуры теплопроводность падает; чем выше концентрация электронов, тем выше температура максимума на кривых $\kappa(T)$. В сильно легированных образцах последняя близка к комнатной температуре. Такое поведение теплопроводности при низких температурах не свойственно ранее изученным термоэлектрикам на основе PbTe и Bi_2Te_3 [3,4]. Обычно, например, в упомянутом выше сплаве $\text{PbTe}(\text{Se})$ (кривая 11), теплопроводность легированных твердых растворов монотонно растет с понижением температуры, при этом повышается не только решеточная κ_{ph} , но и электронная

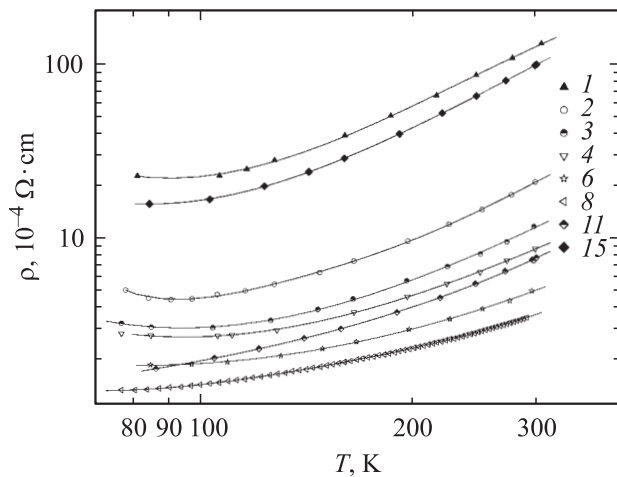


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления твердого раствора $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$ при разной концентрации электронов (см. таблицу).

составляющая теплопроводности κ_{el} . Последняя растет, поскольку в соответствии с законом Видемана–Франца пропорциональна произведению σT , а в легированных термоэлектрических материалах оптимального состава рост электропроводности, как правило, сильнее, чем понижение температуры до $T \approx 100 \text{ К}$, поэтому изменения характера кривой $\kappa_{\text{el}}(T)$ не наблюдается. Как указано выше, при растворении серы дело обстоит иначе.

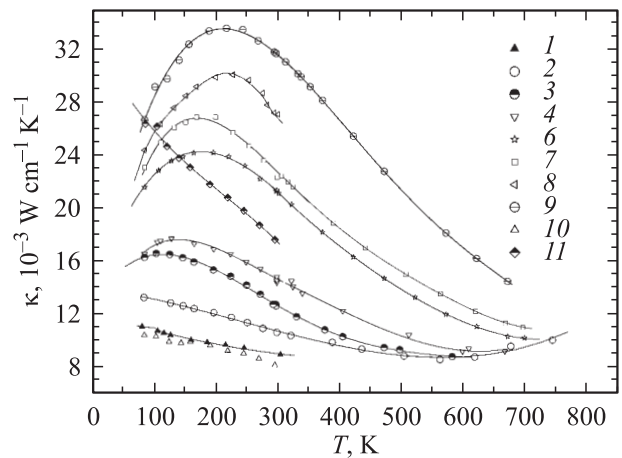


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности твердого раствора $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$ при разной концентрации электронов (см. таблицу).

Для исследованных образцов с разной концентрацией электронов была рассчитана электронная теплопроводность $\kappa'_{\text{el}}(T)$ с использованием для числа Лоренца L значения L_0 , соответствующего параболическому закону дисперсии и механизмам рассеяния с параметром r в зависимости времени релаксации от энергии, равным -0.5 (рассеяние на акустических фонах и близкодйствующем потенциале примесей). Затем из

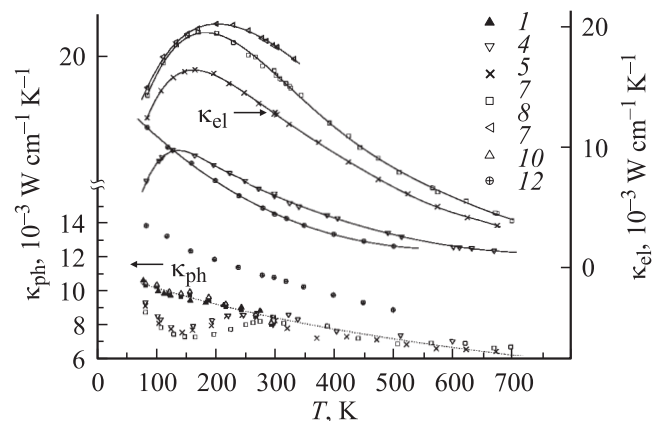


Рис. 3. Результаты расчета решеточной и электронной составляющих теплопроводности в исследованных образцах (см. таблицу) в предположении параболического закона дисперсии и рассеяния электронов на акустических фононах и нейтральных примесях замещения.

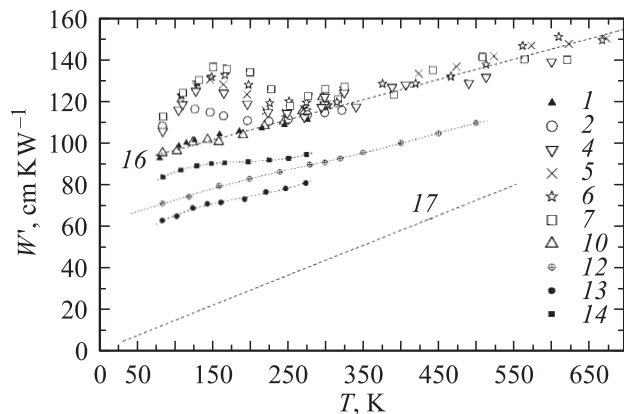


Рис. 4. Расчет теплового сопротивления решетки как функции температуры в твердых растворах разного состава (см. таблицу). 1, 2, 4–7, 10, 12–14 — $W'_{ph}(T)$, 16 и 17 — $W_{ph}(T)$ в твердом растворе $PbTe_{0.8}Se_{0.1}S_{0.1}$ и PbTe соответственно.

экспериментальных данных для $\kappa(T)$ определена теплопроводность решетки $\kappa'_{ph}(T)$. На рис. 3 приведены те и другие данные, полученные для ряда образцов твердого раствора $PbTe_{0.8}Se_{0.1}S_{0.1}$. Величины решеточной теплопроводности в образцах разного уровня легирования при $T > 300$ К различаются мало и слабо зависят от температуры. При $T < 300$ К в легированных образцах зависимость $\kappa'_{ph}(T)$ имеет особенность в виде неглубокого минимума, глубина минимума в определенном диапазоне концентраций возрастает с ростом N . Характер температурной зависимости электронной теплопроводности во всех образцах одинаковый: кривые немонотонны. Различие лишь в том, что начало низкотемпературного падения κ'_{el} приходится на разные температуры. Чем выше концентрация электронов и соответственно слабее температурное изменение электропроводности, как видно на рис. 1, тем выше температура максимума на кривых $\kappa'_{el}(T)$. И наконец, электронная теплопро-

водность в легированных образцах при температурах ниже комнатной заметно выше решеточной, при этом она гораздо резче меняется с температурой, поэтому именно ее поведение определяет характер зависимости полной $\kappa(T)$.

Появление минимума на кривой $\kappa'_{ph}(T)$, вероятнее всего, указывает на то, что число Лоренца L при низких температурах ниже значений L_0 , соответствующих механизмам с $r = -0.5$. В PbTe такой эффект наблюдался и связывался с неупругим рассеянием при межэлектронных столкновениях [3]. Так, в образцах с концентрацией электронов $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ отношение $L/L_0 \approx 0.6$ при 77 К. Повышение температуры и увеличение концентрации уменьшают вклад неупругого механизма рассеяния, при концентрациях выше 10^{19} см^{-3} рассеяние упругое при всех температурах в диапазоне 80–300 К. В твердых растворах на основе PbTe за счет появления рассеяния на нейтральных примесях эффект неупругого рассеяния еще меньше. Чем выше концентрация примесей и соответственно меньше относительная роль межэлектронного рассеяния, тем ближе отношение L/L_0 к 1. По этой причине уменьшение числа Лоренца наблюдалось лишь в чистых образцах $PbTe_{1-x}Se_x$ с $x \leq 0.1$. Иная ситуация в рассматриваемых сплавах с НП: во-первых, гораздо шире область электронных концентраций, в которой обсуждаемый минимум в решеточной теплопроводности может быть получен при указанном анализе экспериментальных данных; и во-вторых, влияние состава имеет обратный характер, т.е. в более концентрированных твердых растворах появление особенности в поведении $\kappa'_{ph}(T)$ не вызывает сомнений. Это иллюстрируют экспериментальные данные для величины $W'_{ph} = 1/\kappa'_{ph}(T)$, представленные на рис. 4 для твердых растворов разного состава. Можно видеть, что в твердом растворе $PbTe_{0.9}Se_{0.05}S_{0.05}$ с концентрацией электронов $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ отступление зависимости $W'_{ph}(T)$ (кривая 12) от линейного закона несравненно слабее, чем в исследуемом сплаве с близкой плотностью электронов (кривая 2), при этом $\sigma(T)$ и $\kappa'_{el}(T)$ для этого сплава монотонно растут во всем диапазоне от 300 до 85 К (рис. 3).

Такая же особенность, только менее заметная, свойственна зависимости $W'_{ph}(T)$ твердых растворов $Pb(Sn)Te(Se)$, в которых нецентральной примесью является олово [5]. Это иллюстрируют кривые 13 и 14 на рис. 4, последняя кривая более убедительна, поскольку относится к материалу с большей концентрацией SnSe.

Для оценки уменьшения числа Лоренца в образцах $PbTe_{0.8}Se_{0.1}S_{0.1}$ мы воспользовались данными, представленными на рис. 4. Из рисунка следует, что для не легированных примесями образцов p - и n -типа, в которых доля электронной теплопроводности составляет менее 2 и 7% соответственно, все значения W'_{ph} в интервале температур 85–300 К¹ оказываются на одной

¹ При более высоких температурах становится заметным вклад в $\kappa(T)$ электронно-дырочных пар.

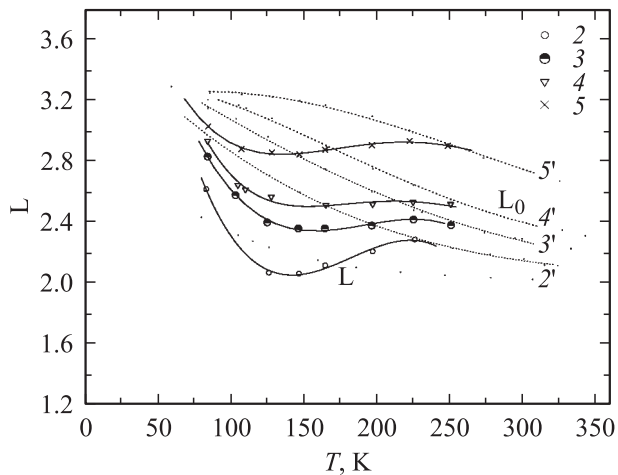


Рис. 5. Экспериментальные значения числа Лоренца L [в единицах $(k_0/e)^2$] в зависимости от температуры для твердого раствора $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$ с разной концентрацией электронов (см. таблицу). Пунктирные кривые — числа Лоренца для тех же образцов в случае рассеяния электронов на акустических фононах и нейтральных примесях замещения (L_0).

прямой 16 (пунктир), доходящей до нижней границы исследованного диапазона температур. Эта прямая дает реальные значения теплового сопротивления решетки W_{ph} в этих образцах. Для образцов с более высокой концентрацией электронов в диапазоне от комнатной T и выше практически все значения W'_{ph} ложатся на продолжение этой же прямой. Это означает, что при отмеченных температурах доминируют указанные выше механизмы рассеяния с параметром $r = -0.5$ и найденные значения W'_{ph} совпадают с реальными W_{ph} . Рассеяние фононов на атомах электроактивной примеси в легированных образцах оказывается незаметным на фоне сильного рассеяния на нейтральных примесях Se и особенно S. Таким образом, прямая 16 позволяет определить значения решеточного теплосопротивления в исследованных образцах при всех температурах. Используя эту возможность, мы определили электронную теплопроводность как $\kappa - 1/W_{\text{ph}}$, а затем оценили число Лоренца L из закона Видемана–Франца и сравнили его с величиной L_0 (рис. 5). Из рисунка видно, что в образцах, в которых наблюдается максимум W'_{ph} , число Лоренца L заметно ниже L_0 . Минимальное отношение $L/L_0 = 0.75$ получено для слабо легированного образца 2 при температуре 120–140 К.

Кроме межэлектронных столкновений, которые мы обсудили выше, к некоторому уменьшению числа Лоренца по отношению к L_0 может приводить непараболичность зоны проводимости, которая в исследуемых твердых растворах так же велика [6], как в PbTe. Однако результаты расчетов, приведенные в [7], показывают, что эффект непараболичности слишком мал, чтобы объяснить полученные значения L/L_0 . Например, за счет непараболичности можно получить величину L/L_0 не

меньше 0.9 для образца 2 при $T \approx 130$ К, т.е. заметно больше приведенного выше экспериментального значения.

Принимая во внимание все приведенные выше данные, можно полагать, что в рассматриваемом случае причиной уменьшения числа Лоренца является низкотемпературное рассеяние электронов, которое появляется в сплавах, содержащих в достаточно большой концентрации нецентральную примесь. Такой эффект может вызываться рассеянием электронов на нецентральных примесных атомах, которые образуют двухуровневые системы (туннельные состояния) [8]. Ранее двухуровневые системы в твердом растворе $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$ привлекались нами для объяснения кондо-подобного максимума на кривой $\sigma(T)$ и дополнительного теплового сопротивления кристаллической решетки, наблюдавшихся в образцах с относительно низкими концентрациями электронов [1]. Тот же механизм рассеяния электронов может быть ответственным и за уменьшение числа Лоренца в исследуемых легированных образцах.

Теория рассеяния электронов на двухуровневых системах [8] показала, что подвижность в вырожденных образцах быстро падает с ростом энергии Ферми E_F : формула для обратной подвижности в случае преобладания этого механизма рассеяния содержит слагаемые, пропорциональные E_F , E_F^2 и E_F^3 (кроме известного логарифмического множителя в третьем слагаемом). Отсюда следует, во-первых, что роль обсуждаемого механизма рассеяния должна быть существенной в легированных образцах с относительно высокой энергией Ферми. Во-вторых, соответствующее время релаксации, очевидно, быстро убывает с ростом энергии, что должно приводить к уменьшению числа Лоренца при умеренном вырождении.

Хотя энергетическая зависимость времени релаксации не может быть описана степенным законом с фиксированным показателем степени, представляется интересным оценить, насколько следует уменьшить эффективное значение параметра рассеяния, чтобы получить в расчете найденное экспериментально описанным выше способом значение L . Для образца 2 при $T = 130$ К вычисленное значение L/L_0 оказалось равным 0.8 при $r = -1$ и 0.6 при $r = -1.5$; экспериментальная величина L/L_0 находится между этими числами. Подобные результаты были получены и для образца 5, имеющего в несколько раз более высокую плотность электронов. В этом случае благодаря более сильному вырождению электронов числа Лоренца при различных r ближе друг к другу и к константе $\pi^2/3$.

Таким образом, в легированных образцах твердого раствора $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$ при температурах в диапазоне 85–250 К наблюдается существенное понижение числа Лоренца, объясняемое рассеянием электронов на двухуровневых системах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-17605).

Список литературы

- [1] Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, М.И. Федоров. ФТП, **37**, 292 (2003).
- [2] Z. Wang, B.A. Bunker. Phys. Rev. B, **46**, 1277 (1992).
- [3] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., Наука, 1968).
- [4] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [5] И.А. Случинская. Автореф. канд. дис. (М., МГУ, физ. фак., 1989).
- [6] Е.А. Гуриева, Б.А. Ефимова, Ю.И. Равич, Л.В. Бузылёва. ФТП, **5**, 1715 (1971).
- [7] И.А. Смирнов, Ю.И. Равич. ФТП, **1**, 891 (1967).
- [8] S. Katayama, S. Maekawa, H. Fukuyama. J. Phys. Soc. Japan, **56**, 697 (1987).

Редактор Л.В. Беляков

Thermoconductivity of doped PbTe-based solid solutions with off-center impurities

*E.A. Gurieva, P.P. Konstantinov, L.V. Prokofieva, D.A. Pshenay-Severin, M.I. Fedorov, Yu.I. Ravich**

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract In temperature range 85–300 K (for a series of samples up to 700 K), the thermopower, electro- and thermoconductivity coefficients have been studied in $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$ solid solution with electron density of $(4.6–54) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Nature of electro- and thermoconductivity temperature dependences is evidence of existence of low-temperature electron and phonon scattering caused by the off-center sulfur impurity. Using a parabolic spectrum and electron scattering by acoustic phonons and neutral substitutional impurities, temperature dependencies of electron and lattice components of thermoconductivity have been calculated. The latter in the doped samples has a peculiarity in a form of obvious minimum in temperature range 85–250 K. The similar peculiarity, only expressed not so distinctly, is also obtained for the $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ solid solutions ($x \geq 0.15$) with the Sn off-center impurity. A consideration of potential causes of this effect has led to conclusion that the Lorentz numbers L in the materials under study are smaller the used values L_0 , corresponding to the scattering mechanisms indicated above, at low temperatures. The cause of lowering L is a scattering of electrons on the two-level systems, the efficiency of which increases with growing the electron energy. Using the experimental data for high temperatures and also those for samples undoped with impurities with minimum density of charge carriers, the L values have been determined for samples with different electron concentration. The minimum ratio $L/L_0 = 0.75$ has been get for the weak-doped sample at ~ 130 K.