

03,09

Композиционный и термический коэффициенты резонансного уровня кобальта в сплавах $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$

© Е.П. Скипетров¹, И.В. Шевченко¹, Л.А. Скипетрова¹, А.В. Кнотько²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах), Москва, Россия

E-mail: skip@mig.phys.msu.ru

Поступила в Редакцию 6 марта 2026 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2026 г.

Принята к публикации 18 мая 2026 г.

Исследованы химический состав и температурные зависимости гальваномагнитных параметров образцов из монокристаллического слитка $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ ($x = 0.08$, $y = 0.02$). Получены распределения олова и кобальта вдоль слитка и обнаружено появление областей с чередующимися полосами основной и второй фаз в самом конце слитка. В рамках модели электронной структуры сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ проведена аппроксимация температурных зависимостей коэффициента Холла $R_H(T)$ в образцах из двух легированных кобальтом слитков. Определены композиционный коэффициент движения уровня Со и зависимость его термического коэффициента от концентрации олова. Построены диаграммы перестройки электронной структуры сплавов с ростом температуры. Обсуждаются возможности формирования широкой примесной зоны Со и ее пересечения с потолком „тяжелой“ Σ -зоны в диапазоне температур 500–900 К.

Ключевые слова: примеси 3d переходных металлов, температурные зависимости коэффициента Холла, перестройка электронной структуры.

DOI: 10.61011/FTT.2026.05.63438.9226

1. Введение

Полупроводники группы $A^{IV}B^{VI}$ являются классическими термоэлектриками в области средних температур (500–900 К) [1–4]. Для повышения их термоэлектрической добротности $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ обычно варьировали тип и концентрацию примеси, концентрацию и подвижность носителей заряда, использовали материалы с микронеоднородностями состава и наноструктурированные материалы с пониженной фононной частью теплопроводности, и т.д. Такой традиционный подход к оптимизации параметров термоэлектриков применялся уже десятки лет. Его возможности практически исчерпаны и используются сейчас в качестве вспомогательных при реализации нового направления повышения термоэлектрической эффективности, т.н. „зонной инженерии (band engineering)“, которое активно развивается в последние 15 лет [4–8]. В его основе лежит идея значительного увеличения коэффициента Зеебека S и, следовательно, величины ZT при увеличении плотности состояний на уровне Ферми в результате направленной модификации зонной структуры полупроводника.

Сейчас можно выделить три основных пути реализации этой идеи. Во-первых, при сближении и пересечении краев „легкой“ и „тяжелой“ валентных подзон в точках L и Σ зоны Бриллюэна при вариации температуры, состава и степени легирования акцепторными

примесями. Этот подход был успешно реализован в сплавах $PbTe_{1-x}(Se, S)_x$ [5,9,10], $Pb_{1-x}Mg_xTe(Se)$ [11,12], $Pb_{1-x}Mn_xTe$ [13] и др. Во-вторых, при появлении резонансного примесного уровня с высокой плотностью состояний в окрестности уровня Ферми, находящегося в валентной зоне, в $PbTe$ с примесью Tl [14–17], в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с примесью Yb [18,19], и др. В-третьих, в $SnTe$ и $SnSe$ с примесью In [20–28], резонансный уровень которого находится на фоне валентных подзон. В последнем случае появляется также возможность достижения синергетического эффекта, обусловленного одновременным действием двух указанных выше механизмов: сближением и пересечением экстремумов валентных подзон и стабилизацией уровня Ферми резонансным примесным уровнем.

Перспективными термоэлектриками являются также сплавы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с резонансными уровнями 3d переходных металлов в валентной зоне, т.е. сплавы с примесями Fe , Co , Ni и Cu . Интересно отметить, что в эту группу материалов, скорее всего, входят и сплавы $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$. Несмотря на то, что уровень хрома в $PbTe$ находится в зоне проводимости, с ростом концентрации олова он движется вниз, пересекает запрещенную зону, и в сплавах с инверсным спектром с $x > 0.5$ в зависимости от состава и температуры может оказаться в валентной зоне примерно на тех же расстояниях от краев валентных подзон, как уровень Tl в $PbTe$ или уровень In в $SnTe$ [29,30].

При оценке возможностей практического использования этих сплавов большое значение имеют не только энергии примесных уровней, но и величины композиционных и термических коэффициентов их движения относительно краев валентных подзон. Определив их, можно, меняя состав сплава, управлять критической температурой пересечения резонансного уровня с потенциалом „тяжелой“ валентной подзоны, т. е. подбирать оптимальный состав матрицы и температурный интервал, в котором предполагается достижение максимального значения термоэлектрической эффективности материала. В настоящее время все эти данные получены только для сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xFe_yTe$ [29,31,32], в которых эффективным методом определения этих параметров оказалось моделирование аномальных температурных зависимостей коэффициента Холла при вариации состава матрицы. В то же время, в $Pb_{1-x-y}Sn_xNi_yTe$ [33] эти расчеты пока не проводились, первая информация об энергетическом положении уровня Co и только в узком диапазоне составов сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ была получена совсем недавно [34], а сплавы $Pb_{1-x-y}Sn_xCu_yTe$ пока вообще не исследовались.

Для уточнения энергетического положения и композиционного коэффициента движения уровня Co, а также определения зависимости его термического коэффициента от концентрации олова в сплавах в настоящей работе исследованы температурные зависимости гальваномагнитных параметров в образцах из монокристаллического слитка $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ ($x = 0.08$) с повышенным содержанием примеси кобальта ($y = 0.02$).

2. Образцы, методика эксперимента

Монокристалл $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ (1083) с содержанием олова $x = 0.08$ и кобальта $y = 0.02$ в ростовой шихте был синтезирован из особо чистых компонентов вертикальным методом Бриджмена–Стокбаргера. Для изучения возможности повышения растворимости примеси кобальта, в отличие от слитка $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ (1199) ($x = 0.08$, $y = 0.01$), исследованного нами ранее [34], примесь кобальта вводилась в шихту не в виде соединения $CoTe_2$, а в металлическом виде, и ее концентрация была увеличена в два раза. В остальном методики приготовления исходных компонентов и режимы синтеза монокристалла, подробно описанные в работе [31], не отличались.

Слиток диаметром ~ 11 mm с помощью струнной резки разрезался на 26 шайб, из которых затем на электроэрозионном станке вырезались образцы с характерными размерами $4.0 \times 0.7 \times 0.7$ mm³. Номера шайб в слитке соответствуют далее номерам исследованных образцов. Методика подготовки образцов к измерениям и монтажа контактов к образцам описана в работе [31].

Состав матрицы (концентрация олова) и концентрация примеси кобальта в образцах определялись методом рентгенофлуоресцентного микроанализа на скани-

рующем электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP с системой микроанализа INCA Energy+ (рис. 1). В отличие от образцов из исследованного ранее слитка $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ (1199) [34] и несмотря на вдвое большую номинальную концентрацию примеси кобальта, почти до конца слитка 1083 исследованные образцы имеют хорошую однородность и не содержат характерных микроскопических включений второй фазы, близких по составу к соединению $CoTe_2$. Но в самом конце слитка (в образце 2) обнаружены протяженные области с чередующимися полосами нормальной основной монокристаллической фазы (светлые полосы на рис. 1) и второй фазы, близкой по составу к $Co_{1-x}Sn_xTe$ с примесью свинца с примерно такими же концентрациями олова, как и в основной фазе (темные полосы на рис. 1).

Подобное упорядоченное пространственное фазовое расслоение наблюдалось ранее только в самом конце монокристаллического слитка $Pb_{1-y}Fe_yTe$ с высоким содержанием железа в исходной шихте ($y = 0.02$) [35], в котором светлые полосы основной фазы имели нормальный, близкий к соседнему образцу состав, а темные полосы второй фазы — состав, близкий к $FeTe$. По-видимому, в обоих случаях высокая концентрация примеси в исходной шихте и постепенное оттеснение ее к концу слитка в процессе синтеза монокристалла приводили к превышению предела растворимости примеси и спонтанному формированию полос основной и второй фазы.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа для основной фазы, представленные, в частности, в таблицах рядом с рентгеноэмиссионными спектрами (см. рис. 1), позволили построить распределения олова и примеси кобальта вдоль исследованного слитка (рис. 2). Зависимость концентрации олова от относительной координаты шайбы в слитке $L = h/h_0$ почти до конца слитка хорошо описывается экспоненциальной кривой, типичной для примесей замещения в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ [29,36,37], но в образце 2 концентрация олова резко увеличивается и оказывается намного выше нее.

Несмотря на то, что ошибка определения концентрации примеси кобальта в большей части образцов превышает саму величину концентрации, можно считать, что концентрация кобальта сначала медленно увеличивается вдоль слитка, затем почти не меняется или даже уменьшается, а в образце 2 скачкообразно увеличивается более чем на порядок. По этой причине и из-за появления в нем включений второй фазы, гальваномагнитные параметры образца 2 далее не используются при анализе экспериментальных результатов.

Таким образом, в основной фазе исследованных образцов концентрация олова изменяется в интервале $x = 0.065–0.12$, а концентрация кобальта не превышает величины $y = 0.005$ (см. рис. 2). При этом площадь под кривой распределения олова $S_x \approx 0.082$, соответствующая интегральной концентрации олова в слитке, хорошо согласуется с его концентрацией в ростовой шихте ($x = 0.08$), а площадь под кривой распределения

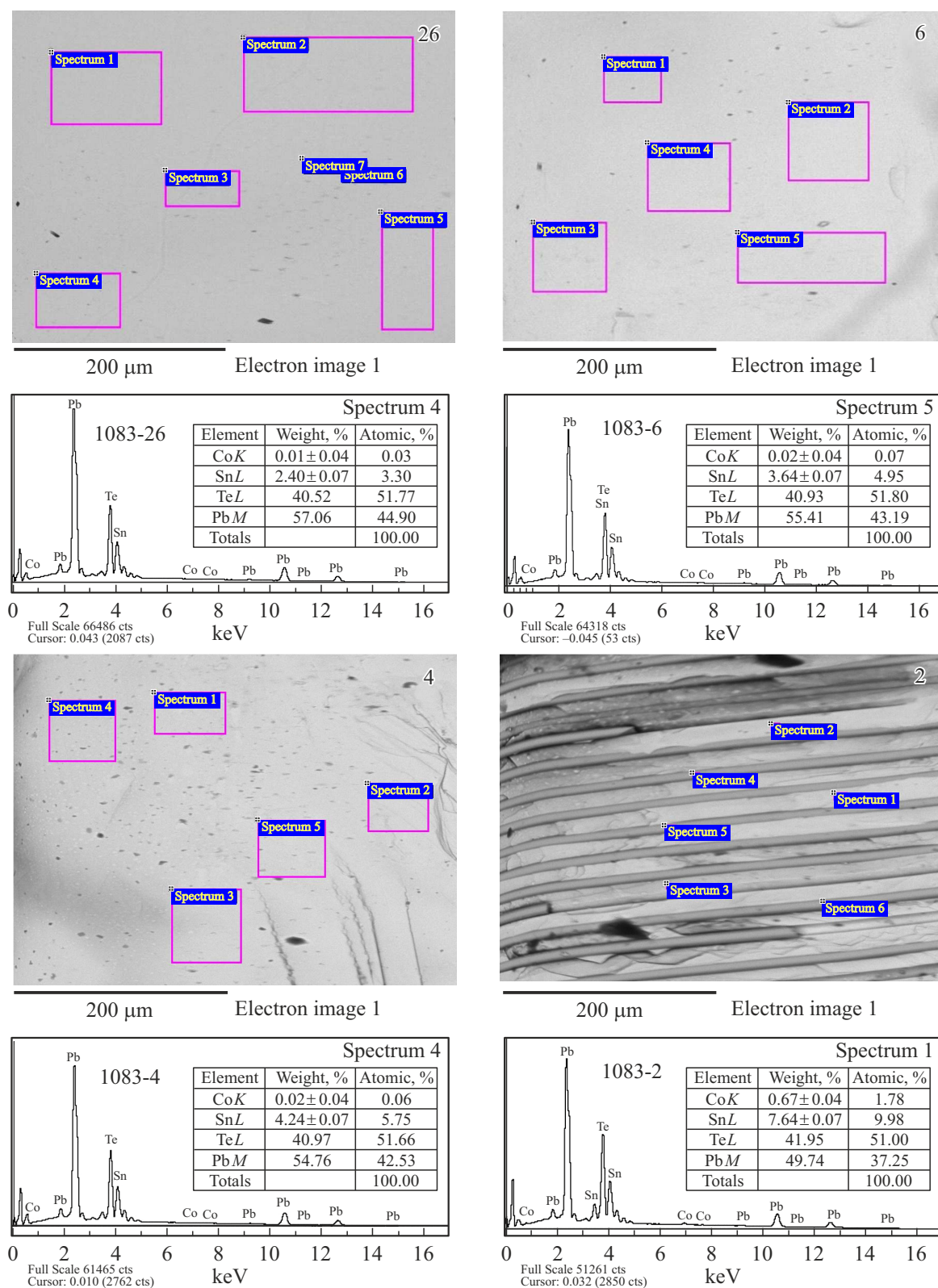


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей сколов образцов 26, 6, 4, 2 и результаты определения состава выделенных на них областей, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

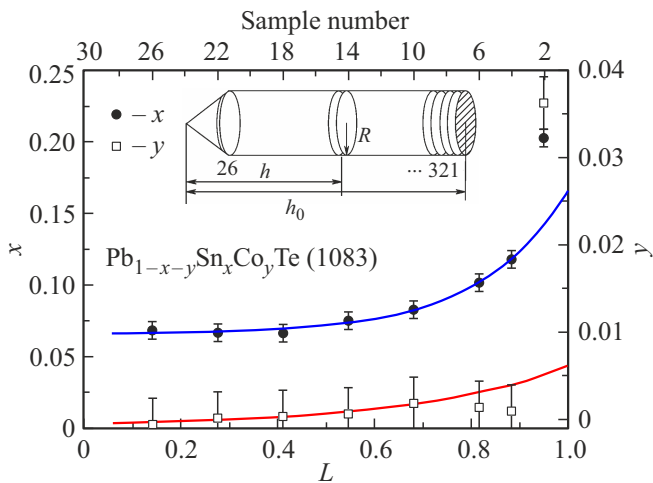


Рис. 2. Распределения олова и кобальта по слитку $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Co}_y\text{Te}$ (1083). Сплошные линии — аппроксимации экспериментальных данных экспоненциальными зависимостями.

кобальта $S_y \approx 0.0014$ более чем на порядок меньше концентрации введенной примеси ($y = 0.02$).

Температурные зависимости коэффициента Холла R_H , а также удельного сопротивления ρ и холловской подвижности μ_H измерялись четырехзондовым методом на постоянном токе при температурах 4.2–300 К, в слабых магнитных полях до 0.07 Т.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Температурные зависимости гальваномагнитных параметров

Установлено, что температурные зависимости удельного сопротивления ρ и холловской подвижности дырок $\mu_H = R_H/\rho$ в исследованных нами образцах из слитка 1083 имеют „металлический“ характер, типичный для нелегированных и легированных вырожденных сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с одним типом носителей заряда, и качественно не отличаются от соответствующих зависимостей для образцов из слитка 1199 [34]. При увеличении температуры величина ρ монотонно увеличивается почти на 2 порядка, а величина μ_H , достигающая при гелиевых температурах $10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, монотонно уменьшается более чем на порядок.

В то же время, зависимости коэффициента Холла от температуры $R_H(T)$ имеют аномальный для полупроводников с одним типом носителей заряда вид: с ростом температуры коэффициент Холла сначала не изменяется, а затем плавно увеличивается более чем вдвое (рис. 3). Такое поведение неоднократно наблюдалось ранее в PbTe и сплавах на его основе с резонансными уровнями In [38,39], Ga [40] и Cr [41,42] в зоне проводимости, а также с уровнями Fe [29,31,32,43], Ni [33] и Co [34] в

валентной зоне, и рассматривалось в качестве одного из важнейших признаков стабилизации (пиннинга) уровня Ферми резонансным примесным уровнем, находящимся при низких температурах в одной из разрешенных зон.

Считается, что во всех перечисленных случаях зависимости коэффициента Холла от температуры объясняются характером перестройки электронной структуры с ростом температуры. В частности, в сплавах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Co}_y\text{Te}$ с прямым спектром ($x < 0.35$) при увеличении температуры происходит увеличение ширины запрещенной зоны, а глубокий резонансный примесный уровень E_{Co} движется по линейному закону, почти не меняя своего положения относительно середины запрещенной зоны E_i и постепенно приближаясь к краю валентной зоны (рис. 4). Поэтому в условиях пиннинга уровня Ферми резонансным уровнем, находящимся в валентной зоне, концентрация дырок $p(T)$ в валентной зоне должна уменьшаться, а коэффициент Холла увеличиваться в результате перетекания электронов с уровня в валентную зону.

Таким образом, общий вид зависимостей $R_H(T)$ в сплавах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Co}_y\text{Te}$ должен определяться основными параметрами резонансного уровня Co. Величина коэффициента Холла при гелиевых температурах и, следовательно, концентрация дырок в образцах — положением уровня Co относительно потолка валентной зоны ($E_v - E_{Co}$) при низких температурах, а ее зависимость от состава матрицы (концентрации олова в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) — композиционным коэффициентом движения уровня относительно потолка валентной зоны $\beta = d(E_v - E_{Co})/dx$. В то же время, величина относительного увеличения коэффициента Холла и форма зависимости $R_H(T)$ при увеличении температуры должны зависеть от величины и знака термического коэффициента движения уровня относительно середины запрещенной зоны $\alpha = d(E_i - E_{Co})/dT$ (см. рис. 4).

Для определения параметров резонансного уровня Co мы в рамках описанной выше модели рассчитали теоретические температурные зависимости коэффициента Холла $R_H(T)$. При этом предполагалось, что концентрации дырок во всех образцах достаточно высоки, можно пользоваться вырожденной статистикой для одного типа носителей заряда и вычислять коэффициент Холла как $R_H(T) = 1/ep(T)$ (где e — элементарный заряд, p — концентрация дырок) во всем интервале температур. Кроме того, учитывалось, что в условиях пиннинга уровня Ферми резонансным уровнем Co положение уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны ($E_i - E_F$) меняется по линейным законам при вариации состава сплава и температуры, а концентрация дырок вычислялась по значениям энергии Ферми в рамках двухзонного закона дисперсии для полупроводников $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ [44] с параметрами, определенными для сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ в работе [45]. При согласовании теоретических зависимостей $R_H(T)$ с экспериментальными в качестве подгоночных параметров использовались положение уровня Co относительно потолка валентной

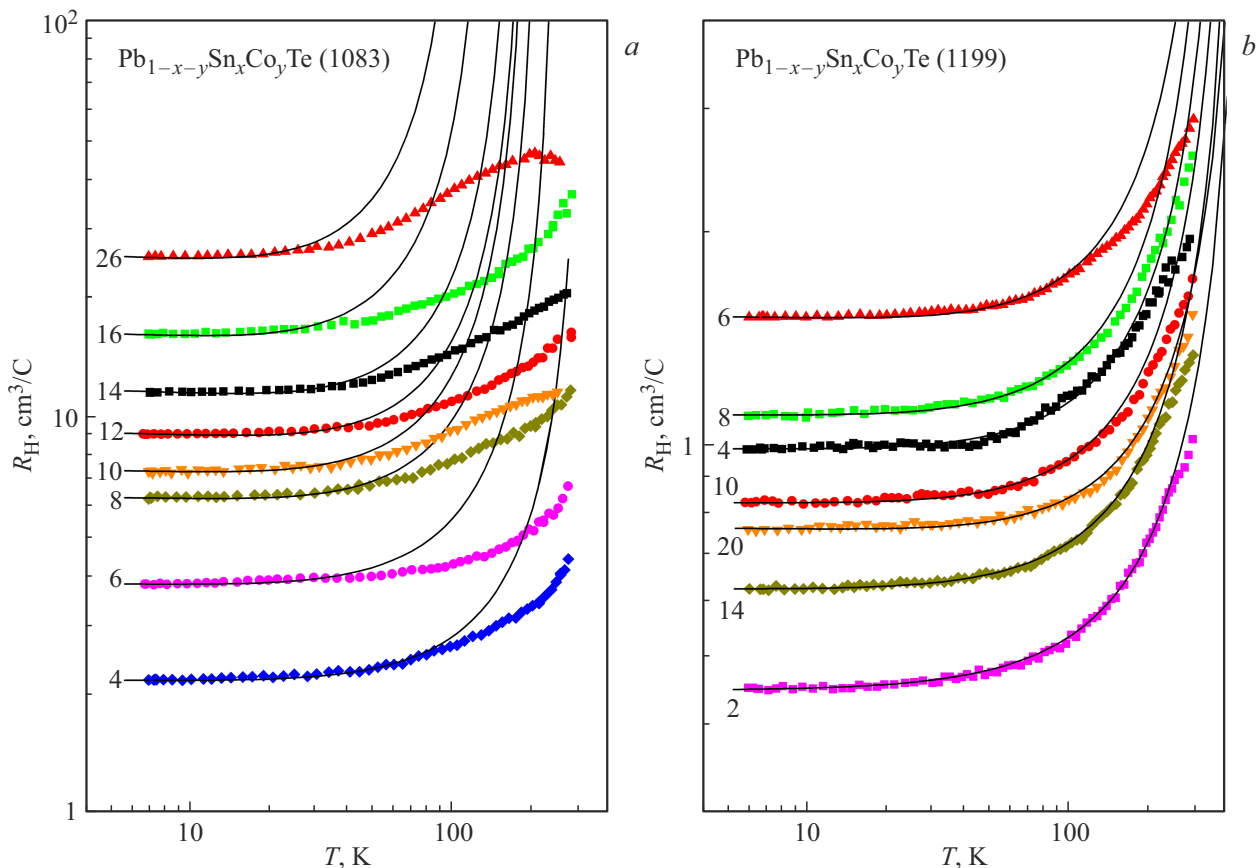


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Холла образцов из слитков $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Co}_y\text{Te}$ (1083) и (1199) [34] (кривые помечены номерами образцов в слитках).

зоны E_v в каждом образце при $T = 0$, а также композиционный β и термический α коэффициенты его движения относительно потолка валентной зоны E_v и середины запрещенной зоны E_i соответственно. Последовательность и детали подобных расчетов, проведенных ранее для сплавов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Fe}_y\text{Te}$, подробно описаны в работах [32,43].

Результаты расчета температурных зависимостей коэффициента Холла для всех исследованных образцов представлены сплошными линиями на рис. 3. Видно, что теоретические кривые $R_H(T)$ хорошо согласуются с экспериментальными данными в области низких температур, а с ростом температуры всё сильнее отклоняются вверх от экспериментальных зависимостей. Более того, с ростом величины коэффициента Холла при гелиевых температурах (т.е. с уменьшением концентрации дырок в образцах) температурный интервал согласия теоретических зависимостей с экспериментальными последовательно сужается. Эти обстоятельства отмечались ранее и при определении параметров резонансного уровня Fe в PbTe [43], и в сплавах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Fe}_y\text{Te}$ [32]. Причинами этого могут быть влияние собственной генерации носителей заряда при повышении температуры (нарушение предположения об одном типе носителей заряда во всем

температурном интервале), а также конечные емкость и степень заполнения резонансного уровня электронами.

3.2. Параметры примесного уровня кобальта

Зависимости основных параметров уровня Co от концентрации олова в сплавах, полученные нами, представлены на рис. 5. Хорошо видно, что во всех образцах из слитка 1083 энергия Ферми монотонно увеличивается с ростом концентрации олова вдоль слитка, а экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию (рис. 5, а). Это означает, что пиннинг уровня Ферми примесным уровнем кобальта наблюдается во всех образцах из этого слитка. При этом наклон прямой, соответствующий композиционному коэффициенту движения уровня Co, составляет $\beta = d(E_v - E_{Co})/dx \approx 7.7 \text{ meV/mol.}\%$, т.е. всего на несколько процентов больше композиционного коэффициента резонансного уровня Fe [29,31] ($\beta \approx 7.3 \text{ meV/mol.}\%$, см. верхние штриховые линии на рис. 5, а и б). Кроме того, этот результат близок и к значениям композиционных коэффициентов уровней Cr, V и Ni [33,42,46], которые в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ находятся в диапазоне значений $\beta = 7.1 - 7.75 \text{ meV/mol.}\%$.

Суммируя эти экспериментальные результаты, можно заключить, что несмотря на существенные различия в

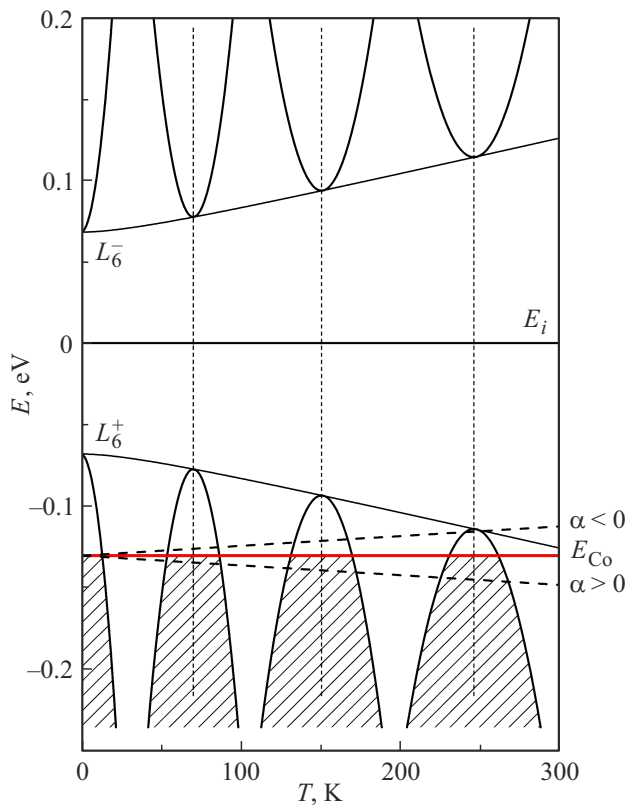


Рис. 4. Схема перестройки электронной структуры сплава $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Co}_y\text{Te}$ ($x = 0.10$) с резонансным примесным уровнем E_{Co} в валентной зоне, при увеличении температуры ($\alpha = d(E_i - E_{\text{Co}})/dT = \pm 0.05 \text{ meV/K}$).

энергетическом положении уровней примесей 3d переходных металлов (в зоне проводимости, в запрещенной зоне или в валентной зоне), с учетом экспериментальных ошибок их определения композиционные коэффициенты движения этих уровней относительно краев разрешенных зон практически совпадают. В то же время, термический коэффициент движения уровня Co $\alpha = d(E_i - E_{\text{Co}})/dT$, в отличие от коэффициента α для резонансного уровня Fe, во всех образцах из слитка 1083 оказался положительным, что соответствует медленному движению уровня Co вниз относительно середины запрещенной зоны с ростом температуры (см. рис. 4 и 5, а). Линейная аппроксимация зависимости $\alpha(x)$ показывает, что с ростом концентрации олова величина α уменьшается, при $x \approx 0.15$ коэффициент α может пройти через нуль и стать отрицательным, как и в исследованных ранее сплавах $\text{Pb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Te}$ [43] и $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Fe}_y\text{Te}$ [32].

В образцах из слитка 1199 монотонный рост энергии Ферми на зависимости $(E_v - E_F)(x)$, указывающий на пиннинг уровня Ферми резонансным уровнем Co, наблюдается только в узком интервале концентраций олова $x = 0.10 - 0.13$ (рис. 5, б). Кроме того, в этом диапазоне составов сплавов разброс точек на зависимостях $(E_v - E_F)(x)$ и $\alpha(x)$ гораздо больше, а в образцах из первой половины слитка и в самом конце слитка режим пиннинга уровня Ферми нарушается, что существенно затрудняет независимую аппроксимацию этих экспериментальных данных. Поэтому на рис. 5, б при постро-

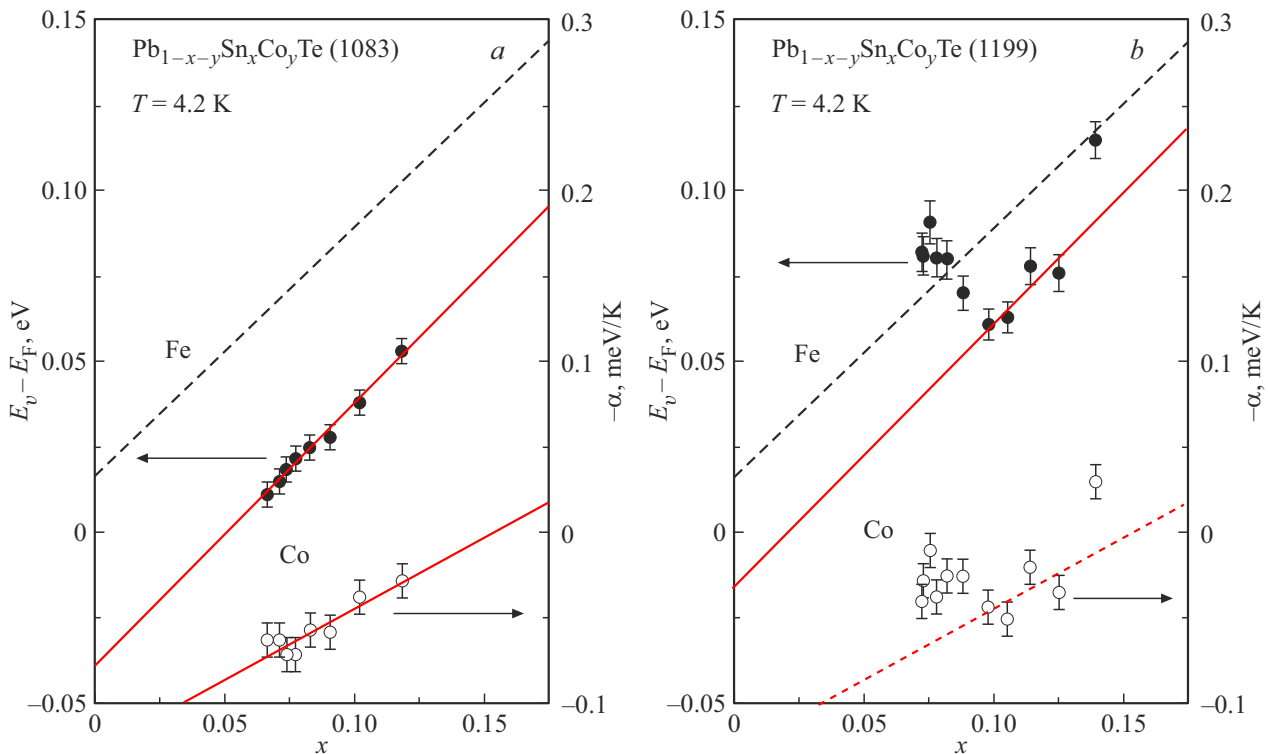


Рис. 5. Зависимости положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны $(E_v - E_F)$ при $T = 4.2 \text{ K}$ и термического коэффициента уровня α от концентрации олова в сплавах.

нии сплошной прямой на зависимости $(E_v - E_F)(x)$ фиксировался ее наклон ($\beta = 7.7 \text{ meV/mol.}\%$) и учитывались только экспериментальные точки из области пиннинга уровня Ферми, а при построении штриховой прямой на зависимости $\alpha(x)$ использовалась зависимость, полученная для образцов из слитка 1083, которая по крайней мере не противоречит экспериментальным данным.

Таким образом, композиционные и термические коэффициенты уровня Со для образцов из слитков 1083 и 1199 можно считать равными. Однако энергии Ферми при одинаковых концентрациях олова, которые должны быть равны энергиям уровня Со в образцах в условиях пиннинга уровня Ферми резонансным уровнем (см. рис. 4), не совпадают, т.к. сплошные прямые зависимостей энергии Ферми от состава сплавов $(E_v - E_F)(x)$ на рис. 5, *a* и *b* идут параллельно друг другу на значительном расстоянии $\sim 25 \text{ meV}$. Для сравнения отметим, что ранее в области пиннинга уровня Ферми в образцах из двух слитков сплавов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Cr}_y\text{Te}$ с разными концентрациями олова в исходной шихте ($x = 0.08, 0.15, y = 0.01$) [42] и в образцах из двух слитков $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Fe}_y\text{Te}$ с разными концентрациями примеси железа в шихте ($x = 0.08, y = 0.01, 0.02$) [31] экспериментальные точки на зависимостях энергии Ферми (т.е. энергии резонансных уровней Cr и Fe) от концентрации олова в областях стабилизации уровня Ферми ложились на единые прямые.

С другой стороны, в образцах $\text{Pb}_{1-y}\text{V}_y\text{Te}$ и $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{V}_y\text{Te}$ из четырех слитков с разными концентрациями олова и ванадия в шихте ($x = 0.08, 0.09, 0.13, y = 0.01, 0.02$) экспериментальные точки на подобных зависимостях оказались расположены внутри „коридора“, примерно такой же, как и в нашем случае примеси Со ширины [46]. Для объяснения этого в качестве основных причин рассматривались формирование широкой примесной зоны V и существенные различия в концентрациях примеси и собственных точечных дефектов в исследованных слитках. В этом случае в образцах из разных слитков полная емкость примесной зоны, степень ее заполнения электронами и положение стабилизированного уровня Ферми относительно середины примесной зоны, зависящие как от концентрации примеси, так и от концентрации собственных точечных дефектов, могут существенно отличаться. Поэтому можно предположить, что и при легировании $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ кобальтом в валентной зоне появляется не дискретный примесный уровень, а довольно широкая примесная зона Со, „мягко“ стабилизирующая уровень Ферми в нижней половине примесной зоны в образцах из слитка 1083 и в верхней половине примесной зоны в образцах из слитка 1199.

3.3. Диаграммы перестройки электронной структуры $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Co}_y\text{Te}$

Полученные нами параметры резонансного уровня Со позволили построить диаграммы перестройки электрон-

ной структуры сплавов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Co}_y\text{Te}$ при увеличении температуры и прогнозировать изменение взаимного расположения уровня Со и экстремумов валентных подзон в точках *L* и Σ , в т.ч. за пределами исследованных нами диапазонов составов матрицы и температуры (рис. 6). Все диаграммы построены с учетом известных литературных данных по зависимостям ширины запрещенной зоны сплавов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и положения Σ -зоны относительно краев разрешенных зон от состава сплавов и температуры [32,44]. При этом использовались значения энергии уровня Со в PbTe при $T = 0$, соответствующее положению уровня Ферми при $x = 0$ в условиях пиннинга уровня Ферми уровнем примеси, а также композиционный и термический коэффициенты движения уровня Со, определенные нами для образцов из слитка 1083 с содержанием олова $x = 0.065\text{--}0.12$ (см. рис. 5, *a*).

Оказалось, что при гелиевых температурах в PbTe уровень Со должен находиться в запрещенной зоне, существенно выше потолка валентной зоны ($E_{\text{Со}} \approx E_v + 40 \text{ meV}$), но при увеличении концентрации олова в сплавах в результате уменьшения ширины запрещенной зоны и движения уровня вниз относительно середины запрещенной зоны постепенно приближаться к потолку валентной зоны. При $x \approx 0.05$ он должен пересекать потолок валентной зоны в точках *L* зоны Бриллюэна и двигаться вниз по энергии в сторону „тяжелой“ валентной Σ -зоны.

С ростом температуры происходит практически линейное увеличение ширины запрещенной зоны. При этом уровень Со, двигаясь сначала вниз, а при $x > 0.15$ — вверх относительно середины запрещенной зоны, на всех приведенных на рис. 6 диаграммах пересекает потолок „легкой“ валентной подзоны и выходит в запрещенную зону. В то же время, экстремумы „тяжелой“ валентной Σ -подзоны с ростом температуры быстро движутся вверх навстречу „легкой“ подзоне и уровню Со, при температурах $T = 450\text{--}600 \text{ K}$ становятся основными экстремумами валентной зоны и в диапазоне температур $600\text{--}850 \text{ K}$ должны пересекаться с резонансным уровнем Со. Если предполагать, что полученная нами линейная зависимость термического коэффициента уровня Со от концентрации олова сохраняется и за пределами исследованного нами диапазона составов сплавов, то при $x > 0.20$ точка пересечения уровня Со с Σ -зоной должна быстро уходить за пределы „рабочего“ для термоэлектриков на основе полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ диапазона температур $500\text{--}900 \text{ K}$.

Таким образом, проведенные нами оценки показывают, что так же, как и в случае примеси Fe [32], в широких диапазонах температур ($T = 600\text{--}900 \text{ K}$) и составов матрицы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x = 0.05\text{--}0.20$) возможно пересечение примесного уровня Со с потолком „тяжелой“ валентной зоны. Однако при сопоставлении полученных нами энергетических диаграмм с аналогичными диаграммами для исследованных ранее сплавов

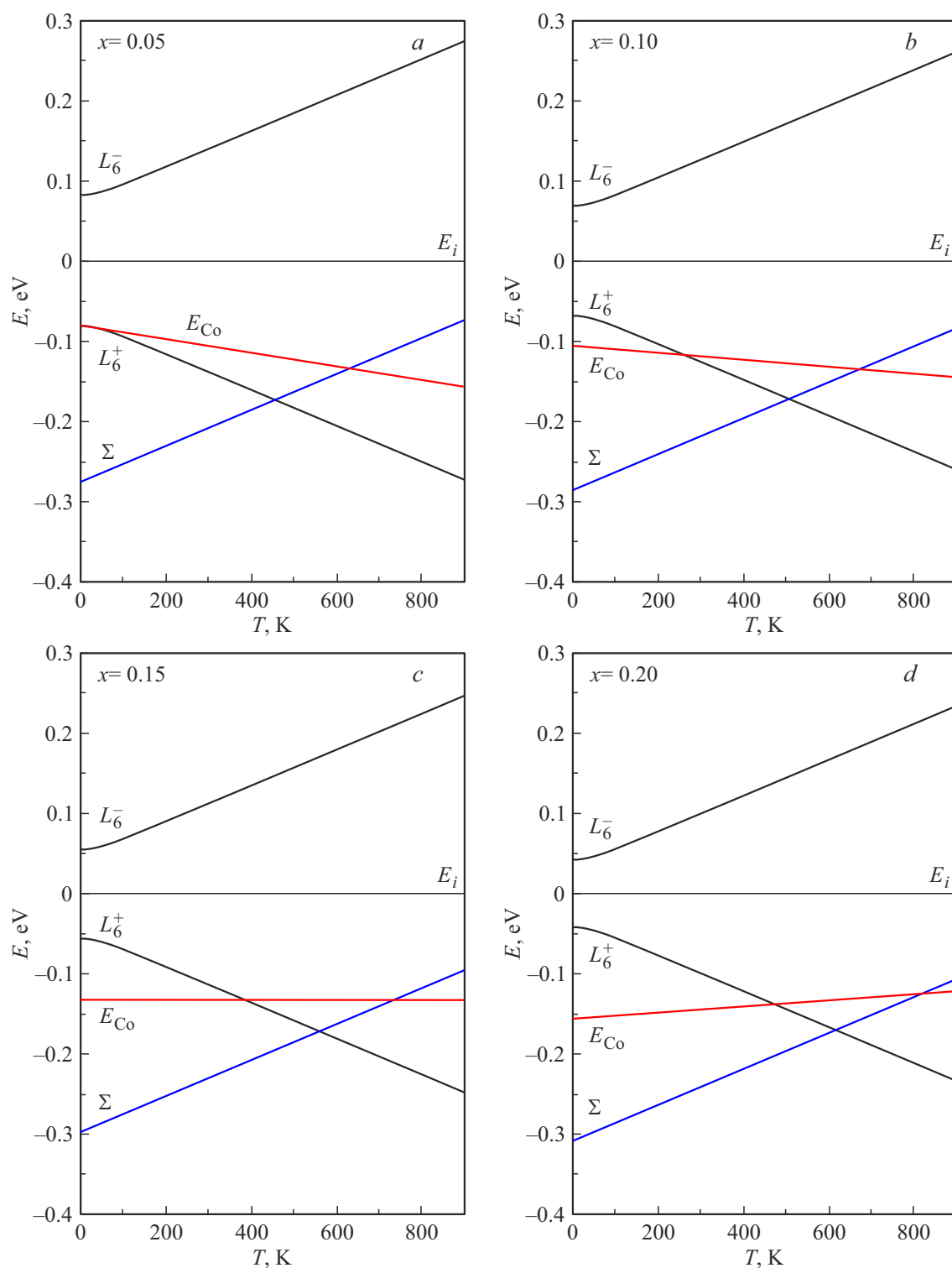


Рис. 6. Предполагаемые диаграммы перестройки электронной структуры сплавов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Co}_y\text{Te}$ с ростом температуры.

$\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Fe}_y\text{Te}$ [32] оказывается, что сплавы, легированные Fe, обладают некоторыми преимуществами. Самое главное то, что при низких температурах уровень Fe расположен существенно ниже уровня Co и при $x = 0$ уже находится в валентной зоне. Поэтому при почти одинаковых композиционных коэффициентах и несмотря

на заметные различия в температурных коэффициентах движения этих уровней, в сплавах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Fe}_y\text{Te}$ диапазоны температур и концентраций олова, в которых возможно пересечение примесного уровня с Σ -зоной, значительно шире. Кроме того, только в этих сплавах при увеличении температуры может происходить од-

новременное пересечение примесного уровня с краями „легкой“ и „тяжелой“ валентных подзон, предполагающее возможность достижения синергетического эффекта повышения термоэлектрической эффективности.

С другой стороны, если подтвердится наше предположение о значительной ширине примесной полосы Co, существенное преимущество появится и у сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$, поскольку до сих пор рекордные значения термоэлектрической эффективности по второму из описанных во Введении механизму были достигнуты именно в полупроводниках на основе PbTe с широкими примесными зонами Tl и Yb, находящимися на фоне „тяжелой“ валентной Σ -зоны [14–19]. И, наконец, необходимо учитывать, что для реального применения и выбора оптимальных составов матрицы и типа примеси в этих перспективных термоэлектриках, кроме приведенных выше соображений, большое, а может, и решающее значение будет иметь учет „технологических“ факторов: степени растворимости конкретной примеси, возможности вариации концентрации дырок и достижения пиннинга уровня Ферми в широких диапазонах составов при легировании, и т. д.

4. Заключение

Установлено, что в монокристаллическом слитке 1083 — $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ ($x = 0.08$) с повышенным содержанием примеси Co ($y = 0.02$) концентрации олова и кобальта растут вдоль слитка по экспоненциальным законам почти до самого его конца. Однако в конце слитка появляются протяженные области с чередующимися полосами основной и второй фазы, близкой по составу к $Co_{1-x}Sn_xTe$, а концентрации олова и кобальта в основной фазе резко увеличиваются, примерно в полтора раза и более чем на порядок соответственно.

В рамках модели электронной структуры сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ с уровнем Co, стабилизирующим уровень Ферми в валентной зоне, в образцах из двух слитков ($x = 0.08$, $y = 0.01$, 0.02) проведена аппроксимация экспериментальных температурных зависимостей коэффициента Холла $R_H(T)$ теоретическими. Получены зависимости энергии Ферми ($E_v - E_F$) при $T = 4.2$ К и термического коэффициента движения уровня Co $\alpha = d(E_i - E_{Co})/dT$ от концентрации олова. Определен композиционный коэффициент уровня Co ($\beta = d(E_v - E_{Co})/dx \approx 7.7$ meV/mol.%), почти совпадающий с композиционными коэффициентами уровней Cr, V, Fe и Ni в $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Построены предполагаемые диаграммы перестройки электронной структуры сплавов $Pb_{1-x-y}Sn_xCo_yTe$ ($x = 0.05$ – 0.20) при увеличении температуры. Показано, что с ростом температуры резонансный уровень Co должен выходить в запрещенную зону и сближаться с потолком „тяжелой“ Σ -зоны, движущейся вверх по энергии навстречу ему. Однако в результате уменьшения абсолютной величины и смены знака коэффициента α

пересечение уровня Co с Σ -зоной в „рабочем“ для термоэлектриков на основе полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ интервале температур 500–900 К оказалось возможно только в сплавах с прямым спектром с $x \leq 0.2$.

Сделано предположение о возникновении при легировании достаточно широкой резонансной примесной зоны Co, „мягко“ стабилизирующей уровень Ферми, емкость и степень заполнения которой электронами зависят от концентраций примеси кобальта и собственных точечных дефектов в образцах из двух слитков.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Е.В. Богданову (физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в обработке результатов рентгенофлуоресцентного микроанализа.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.J. Snyder, E.S. Toberer. *Nature Mater.* **7**, 2, 105 (2008).
- [2] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 46, 8616 (2009).
- [3] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. *УФН* **180**, 8, 821 (2010). [A.V. Dmitriev, I.P. Zvyagin. *Phys. — Usp.* **53**, 8, 789 (2010).]
- [4] A.D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, G.J. Snyder. *Mater. Today* **14**, 11, 526 (2011).
- [5] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, G.J. Snyder. *Nature* **473**, 7345, 66 (2011).
- [6] Y. Pei, H. Wang, G.J. Snyder. *Adv. Mater.* **24**, 46, 6125 (2012).
- [7] L.-D. Zhao, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1, 251 (2014).
- [8] A.M. Dehkordi, M. Zebajadi, J. He, T.M. Tritt. *Mater. Sci. Eng. R* **97**, 1 (2015).
- [9] R.J. Korkosz, T.C. Chasapis, S. Lo, J.W. Doak, Y.J. Kim, C. Wu, E. Hatzikraniotis, T.P. Hogan, D.N. Seidman, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8, 3225 (2014).
- [10] S.A. Yamini, H. Wang, Z.M. Gibbs, Y. Pei, S.X. Dou, G.J. Snyder. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5, 1835 (2014).
- [11] Y. Pei, A.D. LaLonde, N.A. Heinz, X. Shi, S. Iwanaga, H. Wang, L. Chen, G.J. Snyder. *Adv. Mater.* **23**, 47, 5674 (2011).
- [12] T. Fu, X. Yue, H. Wu, C. Fu, T. Zhu, X. Liu, L. Hu, P. Ying, J. He, X. Zhao. *J. Materiomics* **2**, 2, 141 (2016).
- [13] Y. Pei, H. Wang, Z.M. Gibbs, A.D. LaLonde, G.J. Snyder. *NPG Asia Mater.* **4**, 9, e28 (2012).
- [14] J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder. *Sci.* **321**, 5888, 554 (2008).

- [15] J.P. Heremans, B. Wiendlocha, A.M. Chamoire. *Energy Environ. Sci.* **5**, 2, 5510 (2012).
- [16] B. Wiendlocha. *Phys. Rev. B* **97**, 20, 205203 (2018).
- [17] T. Parashchuk, B. Wiendlocha, O. Cherniushok, R. Knura, K.T. Wojciechowski. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 41, 49027 (2021).
- [18] P.K. Rawat, B. Paul, P. Banerji. *Physica Status Solidi RRL* **6**, 12, 481 (2012).
- [19] P.K. Rawat, B. Paul, P. Banerji. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 39, 16686 (2013).
- [20] G. Tan, F. Shi, S. Hao, H. Chi, L.-D. Zhao, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 15, 5100 (2015).
- [21] G. Tan, W.G. Zeier, F. Shi, P. Wang, G.J. Snyder, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. *Chem. Mater.* **27**, 22, 7801 (2015).
- [22] L. Wang, X. Tan, G. Liu, J. Xu, H. Shao, B. Yu, H. Jiang, S. Yue, J. Jiang. *ACS Energy Lett.* **2**, 5, 1203 (2017).
- [23] X. Tan, G. Liu, J. Xu, X. Tan, H. Shao, H. Hu, H. Jiang, Y. Lu, J. Jiang. *J. Mater. Chem.* **4**, 1, 62 (2018).
- [24] A. Doi, S. Shimano, D. Inoue, T. Kikitsu, T. Hirai, D. Hashizume, Y. Tokura, Y. Taguchi. *APL Mater.* **7**, 9, 091107 (2019).
- [25] S. Misra, B. Wiendlocha, J. Tobola, F. Fesquet, A. Dauscher, B. Lenoir, C. Candolfi. *J. Mater. Chem. C* **8**, 3, 977 (2020).
- [26] S. Misra, B. Wiendlocha, J. Tobola, P. Levinsky, J. Hejtmánek, S. Migot, J. Ghanbaja, A. Dauscher, B. Lenoir, C. Candolfi. *Phys. Rev. B* **106**, 7, 075205 (2022).
- [27] S. Misra, B. Wiendlocha, S. El Oualid, A. Dauscher, B. Lenoir, C. Candolfi. *J. Mater. Chem. A* **12**, 2, 1166 (2024).
- [28] D. Liu, S. Bai, Y. Tian, J. Peng, S. Liu, H. Shi, H. Liang, Y. Qin, L. Su, X. Qian, B. Qin, L.-D. Zhao. *Adv. Mater.* **37**, 32, 2506999 (2025).
- [29] E.P. Skipetrov, B.B. Kovalev, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, V.E. Slynko. *J. Alloys Compd.* **775**, 769 (2019).
- [30] A. Królicka, K. Gas, W. Dobrowolski, H. Przybylińska, Y.K. Edathumkandy, J. Korczak, E. Łusakowska, R. Minikayev, A. Reszka, R. Jakiela, L. Kowalczyk, A. Mirowska, M. Gryglas-Borysiewicz, J. Kossut, M. Sawicki, A. Łusakowski, P. Bogusławski, T. Story, K. Dybko. *Phys. Rev. B* **112**, 23, 235207 (2025).
- [31] Е.П. Скипетров, Б.Б. Ковалев, Л.А. Скипетрова, А.В. Кнотко, В.Е. Слынько. *ФНТ* **45**, 2, 233 (2019). [E.P. Skipetrov, B.B. Kovalev, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, V.E. Slynko. *Low Temp. Phys.* **45**, 2, 201 (2019).]
- [32] Е.П. Скипетров, Б.Б. Ковалев, Л.А. Скипетрова, А.В. Кнотко, В.Е. Слынько. *ФТП* **53**, 11, 1459 (2019). [E.P. Skipetrov, B.B. Kovalev, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, V.E. Slynko. *Semiconductors* **53**, 11, 1419 (2019).]
- [33] E.P. Skipetrov, N.S. Konstantinov, E.V. Bogdanov, A.V. Knotko, V.E. Slynko. *Low Temp. Phys.* **47**, 1, 24 (2021).
- [34] Е.П. Скипетров, Н.С. Константинов, И.В. Шевченко, Е.В. Богданов, Л.А. Скипетрова, А.В. Кнотко. *ФТП* **59**, 8, 492 (2025). [E.P. Skipetrov, N.S. Konstantinov, I.V. Shevchenko, E.V. Bogdanov, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko. *Semiconductors* **59**, 8, 450 (2025).]
- [35] E.P. Skipetrov, O.V. Kruleveckaya, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, E.I. Slynko, V.E. Slynko. *J. Appl. Phys.* **118**, 19, 195701 (2015).
- [36] Е.П. Скипетров, А.В. Кнотко, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько. *ФНТ* **41**, 2, 185 (2015). [E.P. Skipetrov, A.V. Knotko, E.I. Slynko, V.E. Slynko. *Low Temp. Phys.* **41**, 2, 141 (2015).]
- [37] E.P. Skipetrov, A.V. Khvorostin, A.V. Knotko, V.E. Slynko. *Mater. Res. Bull.* **132**, 111002 (2020).
- [38] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. *УФН* **145**, 1, 51 (1985). [V.I. Kaidanov, Yu.I. Ravich. *Phys. — Usp.* **28**, 1, 31 (1985).]
- [39] S. Nemov, M. Auslender, R. Shneck, Z. Dashevsky. In: *Advanced Thermoelectric Materials — Theory, Development, and Applications* / Ed. U.B. Al-Naib. IntechOpen (2025). Ch. 4.
- [40] Е.П. Скипетров, Е.А. Зверева, Н.Н. Дмитриев, А.В. Голубев, В.Е. Слынько. *ФТП* **40**, 8, 922 (2006). [E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, N.N. Dmitriev, A.V. Golubev, V.E. Slynko. *Semiconductors* **40**, 8, 893 (2006).]
- [41] V.D. Vulchev, L.D. Borisova. *Physica Status Solidi A* **99**, 1, K53 (1987).
- [42] Е.П. Скипетров, Н.А. Пичугин, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько. *ФНТ* **37**, 3, 269 (2011). [E.P. Skipetrov, N.A. Pichugin, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. *Low Temp. Phys.* **37**, 3, 210 (2011).]
- [43] E.P. Skipetrov, O.V. Kruleveckaya, L.A. Skipetrova, V.E. Slynko. *J. Appl. Phys.* **121**, 4, 045702 (2017).
- [44] G. Nimtz, B. Schlicht. In: *Narrow-Gap Semiconductors*, Springer Tracts in Modern Physics, v. 98. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y.–Tokyo (1983). P. 1.
- [45] Б.А. Акимов, Р.С. Вадхва, С.М. Чудинов. *ФТП* **12**, 10, 1927 (1978). [B.A. Akimov, R.S. Vadhva, S.M. Chudinov. *Sov. Phys. Semicond.* **12**, 10, 1146 (1978).]
- [46] Е.П. Скипетров, А.Н. Голованов, А.В. Кнотко, Е.И. Слынько, В.Е. Слынько. *ФТП* **46**, 6, 761 (2012). [E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, A.V. Knotko, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. *Semiconductors* **46**, 6, 741 (2012).]

Редактор Е.В. Толстякова