

## Влияние самария на термоэлектрическую добротность твердых растворов $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$

© Ф.Ф. Алиев<sup>¶</sup>, Г.А. Гасанов<sup>¶¶</sup>

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 17 мая 2011 г. Принята к печати 21 июля 2011 г.)

Исследованы температурные и концентрационные зависимости электрических (проводимость  $\sigma$ , коэффициент Холла  $R$ ), термоэлектрических (термоэдс  $\alpha$ ) и тепловых (теплопроводность  $K_{\text{tot}}$ ) характеристик твердых растворов  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.08$ ) в интервале температур 100–500 К. По данным  $\sigma, \alpha, K_{\text{tot}}$  рассчитаны термоэлектрическая мощность  $\alpha^2\sigma$ , добротность  $Z$  и эффективность  $\delta$ . Установлено, что при концентрации дырок  $p \approx 1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при комнатной температуре  $\alpha^2\sigma$  и  $Z$  имеют максимальные значения.

Одной из важных особенностей редкоземельных твердых растворов на основе  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  является высокая дефектность их структуры. При известных методах синтеза [1] концентрация вакансий и межузельных атомов в таких твердых растворах достигает  $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Электроактивность данных дефектов не позволяет достичь низкой концентрации носителей заряда, необходимой для практического применения твердого раствора.

В работе [2] увеличение отношения  $u/K_{\text{ph}}$  ( $u$  — подвижность носителей заряда,  $K_{\text{ph}}$  — фоновая теплопроводность) обосновывается изменением кинетических свойств кристаллов в процессе искажения кристаллической решетки, являющегося следствием образования дополнительных дефектов. Для таких материалов характерны интересные физические процессы, высокая подвижность носителей заряда, низкая теплопроводность и перспективы их функционирования в широких температурном и концентрационном диапазонах. С этой точки зрения особый интерес вызывает случай, когда снижение интенсивности рассеяния фононов на фононах компенсируется за счет возрастания интенсивности рассеяния носителей заряда на дефектах [3]. Так как длина волны электронов больше, чем длина волны фононов, то это приводит к общему увеличению  $u/K_{\text{ph}}$ . Такая ситуация реализуется в твердых растворах системы  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ . Вышеизложенные особенности могут быть предпосылкой высокой термоэлектрической добротности  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ .

Для уточнения данного предположения проведены исследования температурных зависимостей электропроводности  $\sigma(T)$  (рис. 1), коэффициента Холла  $R(T)$  (рис. 2), термоэдс  $\alpha(T)$  (рис. 3) и теплопроводности  $K_{\text{tot}}(T)$ . Для выяснения механизма изменения термоэлектрической добротности  $Z$  проведен одновременный анализ всех трех параметров, определяющих  $Z(\alpha, \sigma, K_{\text{tot}})$ .

Далее приведены формулы [4–6], с помощью которых определяются  $\delta$  — величина, характеризующая эффективность термоэлемента, а также  $Z$ , являющиеся

основными параметрами термоэлемента:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \frac{ZT}{1 + ZT}, \quad (1)$$

где  $Z = \alpha^2\sigma/K_{\text{tot}}$ .

Кинетические и термоэлектрические параметры  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$  приведены в таблице.

Как видно из таблицы, уменьшение количества самария в твердом растворе приводит к увеличению  $K_{\text{tot}}$  в 1.2 раза. Причиной является преобладающая роль в теплопроводности дырочной составляющей  $K_h$  (0.04 Вт/см·К). Для анализа вкладов  $K_h$  и  $K_{\text{ph}}$  необходимо их выделить из общей теплопроводности:

$$K_{\text{ph}} = K_{\text{tot}} - L\sigma T. \quad (2)$$

Достаточно большое значение отношения  $K_h/K_{\text{ph}}$  в широком интервале температур позволяет проследить за изменением числа Лоренца  $L$  с температурой по мере перехода от теплового механизма рассеяния к дефектному. В сильно легированных образцах  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ , в которых подвижность носителей заряда не позволила достичь условия сильного поля, дырочная доля тепло-

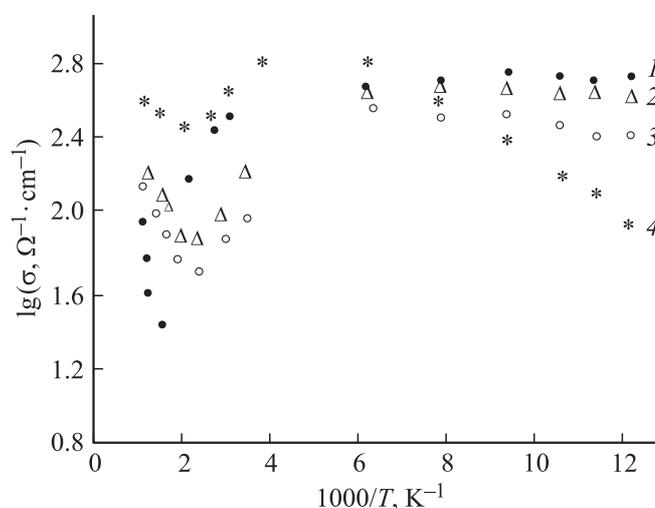


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  в твердых растворах  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ .  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.04, 4 — 0.08.

<sup>¶</sup> E-mail: farzali@physics.abaz

<sup>¶¶</sup> E-mail: hummat.hasanov@gmail.com

Кинетические коэффициенты и термоэлектрические параметры  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$  при 300 К

Образец	$p, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$\alpha, \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$K_{\text{tot}} \cdot 10^2, \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$Z \cdot 10^3, \text{ К}^{-1}$	$\delta, \text{ К} \cdot \text{мкВ}^{-1}$	$\alpha^2 \sigma \cdot 10^{-4}, \text{ Вт/м} \cdot \text{К}^2$
PbTe	4.1	240	570	16	2.1	1.61	3.3
$\text{Sm}_{0.02}\text{Pb}_{0.98}\text{Te}$	2.1	250	520	15	2.2	1.59	3.3
$\text{Sm}_{0.04}\text{Pb}_{0.96}\text{Te}$	1.5	260	500	14	2.5	1.65	3.4
$\text{Sm}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{Te}$	1.2	275	490	13	2.8	1.63	3.7

проводности не полностью подавлялась. Для этого необходимо знать  $\Delta K_h(H)$ . Из-за невозможности реализации условия сильного магнитного поля  $H$  (за счет малых значений подвижности дырок) для определения  $K_h$  была использована формула [7]

$$L = \frac{(r+3/2)(r+7/2)F_{r+1/2}F_{r+5/2} - (r+5/2)F_{r+1/2}^2}{(r+3/2)^2 F_{r+1/2}^2} \left(\frac{k_0}{e}\right)^2, \quad (3)$$

где  $r$  — параметр механизма рассеяния, принимающий значения 0, 1, 2 при рассеянии носителей заряда соответственно на акустических, оптических фононах и на ионизованных примесях,  $F(\mu^*)$  — однопараметрический интеграл Ферми,  $\mu^*$  — приведенный химический потенциал,  $k_0$  — постоянная Больцмана. В случае квадратичного закона дисперсии и любой степени вырождения

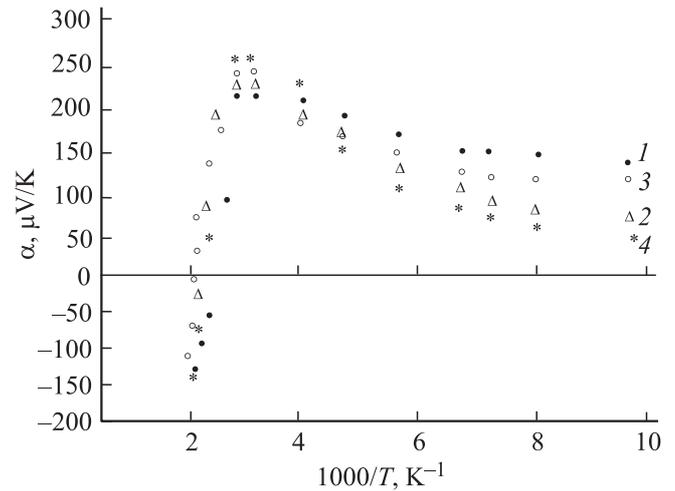


Рис. 3. Температурные зависимости термоэuds  $\alpha$  в твердых растворах  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ . Обозначения те же, что на рис. 1, 2.

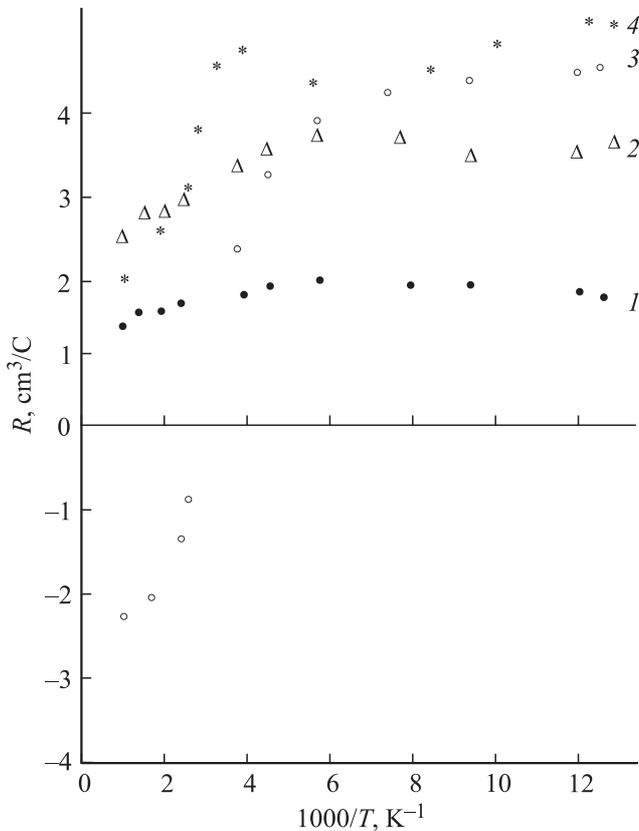


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла в твердых растворах  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ . Обозначения те же, что на рис. 1.

термоэuds в классически сильном магнитном поле имеет вид [8]

$$\alpha_\infty = -\frac{k_0}{e} \left[ \frac{5}{3} \frac{F_{3,2}(\mu^*)}{F_{1/2}(\mu^*)} - \mu^* \right]. \quad (4)$$

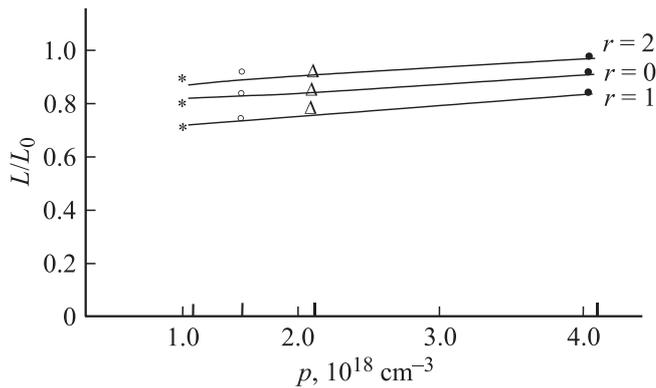
Известно [8], что  $\alpha_\infty = \alpha + \Delta\alpha_\infty$ , где  $\Delta\alpha_\infty$  — магнитотермоэuds при сильном магнитном поле. В узкозонных полупроводниках  $\Delta\alpha_\infty$  составляет  $\sim (10-15)\%$  от  $\alpha$  [9]. Определенные из (4) значения  $\eta^*$  учитывали в (3) для нахождения  $L$  при разных значениях  $r$  ( $r = 0, 1, 2$ ) (рис. 4). Расчет, проведенный по формуле (3), показал, что экспериментальные значения  $L(p)$  при  $r = 0, 1$  и  $p \leq 2.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  меньше зоммерфельдовского значения числа Лоренца  $L_0 = (\pi/3)(k_0/e)^2$ , а при  $r = 2$   $L = L_0$ .

Результаты, полученные при  $L < L_0$ , свидетельствуют о том, что имеет место неупругое рассеяние дырок в  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ , которое, согласно [10], может быть обусловлено либо взаимодействием между носителями заряда (дырками), либо рассеянием носителей заряда на оптических фононах (рис. 4).

Согласно [10], при сильном вырождении ( $\mu^* \gg 1$ ) число Лоренца имеет вид

$$\frac{L}{L_0} = \left[ 1 + \frac{W_{\text{el}}}{W_0} - \frac{u}{u_{0n}} \left( \frac{L}{L_0} - 1 \right) \right]^{-1}, \quad (5)$$

где  $W_0 = (L_0 \sigma T)^{-1}$  — тепловое сопротивление для упругого рассеяния,  $W_{\text{el}}$  — тепловое сопротивление, обусловленное столкновениями между носите-



**Рис. 4.** Зависимость  $L/L_0$  от концентрации дырок в твердых растворах  $Sm_xPb_{1-x}Te$ . Обозначения те же, что на рис. 1–3.

лями,  $u$  — экспериментальное значение подвижности,  $u_{0n}$  — подвижность при рассеянии носителей заряда на оптических фононах. В результате для отношения  $W_{el}/W_0$  получаем

$$\frac{W_{el}}{W_0} = 2\pi^4 \frac{e^3 (k_0 T) (k_F r_s)^2 u p}{\varepsilon_\infty^2 \hbar^3 k_F^3 v_F^4} B(Z), \quad (6)$$

где  $v_F$  — скорость звука в кристалле,  $k_F$  — квазиимпульс на уровне Ферми,  $r_s = [\varepsilon_\infty / 4\pi e^2 \rho(\mu)]^{1/2}$  — радиус экранирования, соответствующий диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_\infty$ ;  $\rho(\mu) = 3e r \alpha_\infty / \pi^2 k_0 T$  — плотность состояний,  $\mu$  — химический потенциал. Выражения для функции Иоффе  $B(Z)$ , а также для  $Z$ ,  $\varepsilon_\infty$  и других параметров взяты из работ [2,4,10,11]. Все сказанное вполне применимо к  $Sm_xPb_{1-x}Te$  при  $\mu^* \geq 4$  и энергии фононов  $\hbar\omega = 0.0136$  эВ.

Для случая невырожденного полупроводника ( $\mu^* \leq 4$ ) и рассеяния носителей заряда на акустических фононах при использовании значений  $L$ ,  $K_{ph}$ ,  $\sigma$  может возникнуть такая ситуация, когда  $Z$  при данной температуре определяет и положение уровня Ферми, и безразмерный коэффициент, описываемый формулой

$$\beta = \frac{2(2\pi)^{3/2}}{e \hbar^3} k_0^{7/2} \frac{u}{K_{ph}} (m_p^*)^{3/2} T^{5/2}. \quad (7)$$

Для заданной температуры максимальное значение термоэлектрической добротности  $Z_{max}$  определяется оптимальной концентрацией  $p$ , увеличивающейся с ростом температуры. Для невырожденных полупроводников с малой (в сравнении с фоновой) величиной дырочной теплопроводности, в которых концентрация дырок  $p = 2(2\pi m_p^* k_0 T)^{3/2} \hbar^3$ ,  $Z_{max}$  определяется согласно формуле  $Z_{max} = M(m_p^*) (u/K_{ph}) T^{3/2} e^{r+1/2}$ , где  $m_p^*$  — эффективная масса дырок,  $M$  — эффективная средняя молекулярная масса.

Оптимальной концентрации и оптимальной подвижности можно достичь либо путем легирования, либо каскадированием слоистой формы материала, где каскады имеют разные концентрации носителей заряда. Из-за технических проблем осуществление второго варианта практически невозможно.

Анализ полученных данных показывает, что для достижения  $Z_{max}$ , кроме получения оптимальной концентрации  $p$ , необходимо использовать материалы со сложной зонной структурой, носители заряда в которых обладают большой эффективной массой, высокой подвижностью и малым  $K_{ph}$ . Из-за противоречивости одновременная реализация всех условий затруднена (высокая подвижность носителей заряда обычно обуславливается малой эффективной массой) и их сочетание в одном и том же материале в ряде случаев невозможно.

Другим возможным способом увеличения  $Z$  является рост эффективной массы носителей заряда при постоянном или слабо уменьшающемся значении  $u/K_{ph}$ . Такого можно достичь в твердых растворах и соединениях со сложной зонной структурой, когда с ростом концентрации носителей заряда или температуры уровень Ферми попадает в подзону тяжелых носителей. Предложенная для  $PbTe$  в [12] аналогичная сложная зонная структура также наблюдается при переходе к твердым растворам  $Sm_xPb_{1-x}Te$ . По методу, описанному в [9], нами была определена эффективная масса дырок:  $m_p^* = [(0.33-0.34) \pm 0.01]m_0$ . Можно предположить, что значение  $m_p^*$  соответствует валентной зоне тяжелых дырок.

При расчете учтены также данные о концентрационной зависимости эффективной массы дырок. Получено, что основной вклад в неупругость вносит член  $W_{el}/W_0$  в (5). Доля неупругого рассеяния, связанного с рассеянием на полярных оптических фононах, не превышает  $\sim 2\%$ .

Сопоставление экспериментальных данных по температурной зависимости  $K_{ph}(T)$  при  $T \geq 100$  К с результатами, рассчитанными по формуле Лейбфрида и Шлеммана [13], указывает на основную роль трехфононных переборсов.

На основании приведенных экспериментальных данных по  $K_{ph}$ ,  $L$ ,  $\sigma$  рассчитанны  $Z$  и  $\delta$  (см. таблицу). Исследование экстремумов  $Z$  и  $\delta$  в  $Sm_xPb_{1-x}Te$  показывает, что  $Z$  достигает максимального значения при концентрации дырок  $p \approx 2.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а  $\delta$  не зависит от  $p$  и дырочная теплопроводность при концентрации  $p \approx 2.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  составляет  $\sim 3\%$  от  $K_{tot}$ . Показано, что увеличение  $\alpha$ ,  $\sigma$  и уменьшение  $K_{tot}$  приводят к увеличению коэффициента мощности  $\alpha^2 \sigma$  и  $Z$ . Однако самолегирование самарием сильно влияет на  $Z$ , что несомненно связано с изменением количества собственных дефектов. Отметим, что аналогичная зависимость  $K_{ph}(T)$  характерна для дефектных материалов [14]. За счет фонон-фононного и фонон-дефектного рассеяния  $K_{ph}$  уменьшается по закону  $K_{ph} \propto T^{-(0.2-0.3)}$ . Рост количества замещающих ионов  $Sm^{3+}$  уменьшает  $K_{ph}$  и показатель степени  $n$  в  $T^{-n}$ . В результате отношение  $u/K_{ph}$  с ростом температуры меняется незначительно. Поэтому увеличение  $\alpha^2 \sigma$  и  $Z$  с температурой происходит только за счет линейного увеличения  $\alpha(T)$  до  $T \leq 350$  К. Увеличение  $Z$  наблюдается также при уменьшении концентрации дырок

до  $p \approx 2.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  при температуре  $T \approx 300 \text{ K}$ . Ввиду того, что мы располагали минимальной концентрацией, равной  $p \approx 2.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , не можем утверждать об ее оптимальности для  $Z$  в  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ . Пока среди исследуемых образцов  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$  образец с  $x = 0.08$  является перспективным рабочим материалом для изготовления приемников теплового излучения.

## Список литературы

- [1] Ю.И. Равич, И.А. Смирнова, Б.А. Ефимова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbS, PbSe, PbTe* (М., Наука, 1968).
- [2] А.Ф. Иоффе. *Полупроводниковые термоэлементы* (М.-Л., АН СССР, 1960).
- [3] Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, И.М. Федоров. *ФТП*, **37** (3), 292 (2003).
- [4] А.А. Бугасев, Б.П. Захарченя, А.Г. Пыжов, А.С. Стыльбанс, Ф.А. Чудновский, Э.М. Шер. *ФТП*, **13** (7), 1446 (1979).
- [5] Ф.Ф. Алиев, М.Б. Джафаров, В.И. Эминова. *ФТП*, **43** (8), 1013 (2009).
- [6] Ф.Ф. Алиев, М.Б. Джафаров, А.А. Садинова, Э.М. Годжаев. *Термоэлектричество*, **2**, 42 (2010).
- [7] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников* (М., Наука, 1972).
- [8] Б.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1970).
- [9] Ф.Ф. Алиев, Г.Г. Гусейнов, Г.П. Пашаев, Г.М. Агамирзоева, А.Б. Магеррамов. *Неорг. матер.*, **44** (2), 156 (2008).
- [10] И.А. Смирнов, В.И. Тамарченко. *Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках* (М., Наука, 1977).
- [11] H.A. Hasanov. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.*, **12** (2), 135 (2009).
- [12] А.А. Андреев, В.Н. Родионов. *ФТП*, **1** (2), 183 (1967).
- [13] Д. Драбль, Г. Голдсмит. *Теплопроводность полупроводников* (М., ИЛ, 1963).
- [14] В.С. Оскотский, И.И. Смирнов. *Дефекты в кристаллах и теплопроводность* (Л., Наука, 1972).

Редактор Л.В. Шаронова

## Influence of samarium on thermoelectrical figure of merit of $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ solid solutions

F.F. Aliev, H.A. Hasanov

Institute of Physics,  
National Academy of Sciences of Azerbaijan Republic,  
AZ-143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** Temperature and concentration relationships of electric (conductivity  $\sigma$ , Hall coefficient  $R$ ), thermoelectric ( $\alpha$ ) and heat ( $K_{\text{tot}}$ ) characteristics of  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.08$ ) solid solutions in the temperature range between 100–500 K are investigated. From data on  $\sigma$ ,  $\alpha$  and  $K_{\text{tot}}$  thermoelectric power  $\alpha^2\sigma$ , figure of merit  $Z$  and efficiency  $\delta$  are calculated. It is found that at holes concentration of  $p \approx 1.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  at room temperature  $\alpha^2\sigma$  and  $Z$  have maximum values.