

УДК 621.3

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Pb}_{0.22}\text{Sn}_{0.78}\text{Te}<\text{Ge}>$

А.И. ВАГАНЯН, В.М. АРУТЮНЯН, Е.М. БАГИЯН,
А.О. ЕПРЕМЯН, В.К. АБРААМЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 3 ноября 2006 г.)

Проведено исследование температурных зависимостей термоэлектрических параметров твердого раствора $\text{Pb}_{0.22}\text{Sn}_{0.78}\text{Te}<\text{Ge}(0.5 \text{ ат.}\%)>$ в интервале температур 140-440 К с целью определения его перспективности в качестве материала для термоэлементов.

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется термоэлектрическим свойствам полупроводниковых твердых растворов на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ с целью получения материалов с большими значениями добротности z , пригодными для использования в термоэлементах [1-4]. Поэтому ведется поиск перспективных полупроводниковых соединений твердых растворов, которые удовлетворят предъявленным требованиям.

2. Эксперимент и обсуждение результатов

Исследованы температурные зависимости коэффициентов термоэдс, электропроводности, теплопроводности, а также коэффициента Холла твердого раствора $\text{Pb}_{0.22}\text{Sn}_{0.78}\text{Te}<\text{Ge}>$. Для получения образцов был использован наклонный метод Бриджмена по выращиванию объемных твердых растворов соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. На рис.1а приведена температурная зависимость коэффициента Холла, где в узком температурном интервале наблюдается пик. Обращает внимание и тот факт, что выше комнатной температуры зависимость $R(T)$ возрастает, как бы указывая на уменьшение концентрации дырок. Однако это не так. В работе [5] показано, что валентная зона $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ состоит из долин легких и тяжелых дырок. Там же показано, что энергетическое расстояние между долинами определяется выражением

$$\delta E(x, T) = 0.33 - E_g(x, T), \quad (1)$$

где

$$E_g(x, T) = 0.19 - 0.543x + \frac{4.5 \cdot 10^{-4}}{T + 50} T^2. \quad (2)$$

Имея энергетическое расстояние между долинами δE , а также пренебрегая влиянием примесей в зависимостях (1) и (2), легко определить относительные заселенности этих долин c_1 и c_2 , а также отдельные концентрации дырок p_1 и p_2 . Для отношения c_2/c_1 имеем следующее выражение:

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{p_2}{p_1} = M \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{3/2} e^{-\frac{\delta E}{kT}}, \quad (3)$$

где m_1 и m_2 – эффективные массы легких и тяжелых дырок, соответственно, а M – отношение чисел эквивалентных максимумов тяжелых и легких дырок в валентной зоне. Учитывая, что валентная зона данного твердого раствора имеет 4 L -максимума легких дырок и 12 $(-)$ -максимумов тяжелых дырок, для M получаем значение 3. На основе температурной зависимости коэффициента Холла $R(T)$, с помощью зависимостей $c_1(T)$ и $c_2(T)$, а также учитывая, что в данном случае имеем носители двух типов (легкие и тяжелые дырки), можем записать выражение для R в виде

$$R = \frac{p_1 \mu_1^2 + p_2 \mu_2^2}{e(p_1 \mu_1 + p_2 \mu_2)^2} = \frac{c_1 p \mu_1^2 + c_2 p \mu_2^2}{e(c_1 p \mu_1 + c_2 p \mu_2)^2} = \frac{c_1 b^2 + c_2}{e p (c_1 b + c_2)^2}, \quad (4)$$

где μ_1 и μ_2 – подвижности легких и тяжелых дырок, соответственно, а b – их отношение. Для общей концентрации дырок получим

$$p = \frac{c_1 b^2 + c_2}{e R (c_1 b + c_2)^2}. \quad (5)$$

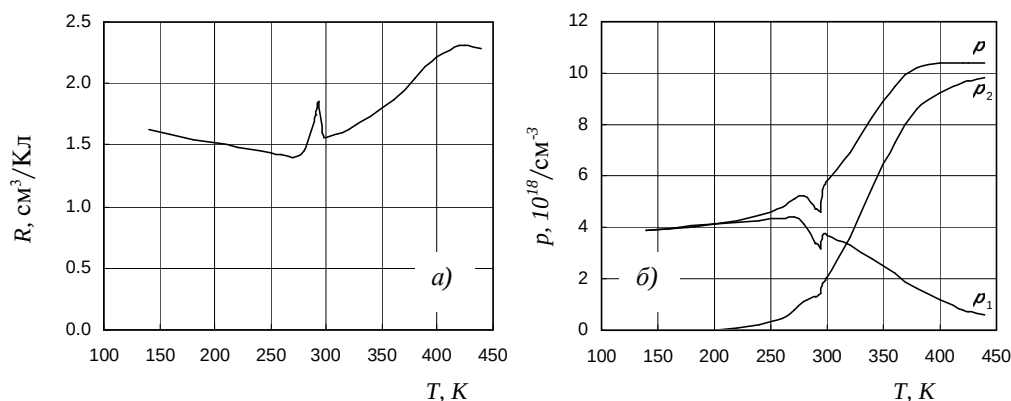


Рис.1. а) Температурная зависимость коэффициента Холла R , б) температурные зависимости общей концентрации дырок p , а также их отдельные концентрации p_1 и p_2 .

Поскольку мы не имеем реальных значений подвижностей легких и тяжелых дырок, то за отношение подвижностей принято его приближенное значение

$$b = \frac{\mu_1}{\mu_2} \approx \frac{m_2}{m_1}. \quad (6)$$

На рис.1б приведены температурные зависимости общей концентрации дырок, а также их отдельные концентрации p_1 и p_2 . Из рисунка видно, что мы имеем обычный ход для

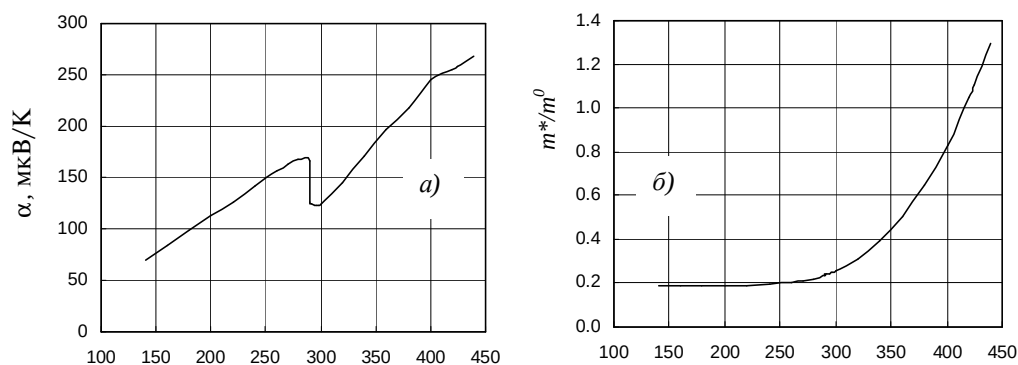
закономерности изменения концентрации дырок, т.е. концентрация возрастает с ростом температуры.

На основе значений $p(T)$ легко определить изменение отдельных концентраций легких и тяжелых дырок, так как

$$p_1(T) = c_1 p(T), \quad p_2(T) = c_2 p(T). \quad (7)$$

Как следует из рис.1б, зависимость $p_2(T)$ в основном повторяет ход общей концентрации, за исключением того, что здесь почти отсутствует наблюдаемое падение концентрации в зависимости $p(T)$. Обращает внимание тот факт, что в зависимости $p_2(T)$ наблюдается более быстрое возрастание концентрации тяжелых дырок в зависимости от температуры. Это объясняется тем, что дырки из долины легких дырок переходят в долину тяжелых дырок, и этот процесс усиливается тем обстоятельством, что с возрастанием температуры, согласно (1), уменьшается энергетическое расстояние между долинами. Что касается температурной зависимости концентрации легких дырок $p_1(T)$, то, как видно из рисунка, примерно до комнатной температуры более заселена долина легких дырок, а при более высоких температурах с возрастанием концентрации тяжелых дырок наблюдается сравнительно медленное уменьшение концентрации легких дырок. В зависимости $p_1(T)$ в том же температурном интервале, что и в зависимости общей концентрации дырок, наблюдается падение концентрации легких дырок. Это показывает, что акцепторными уровнями захватываются в основном легкие дырки, т.е. дырки с меньшей энергией.

Чтобы объяснить наблюдаемые особенности на концентрационных кривых, обратимся к рис.2а, где приведена температурная зависимость коэффициента термоэдс. Как видно из графика, в температурном интервале 140–290 К коэффициент термоэдс почти линейно возрастает, достигая максимального значения при 280 К ($\alpha = 168$ мкВ/К), затем наблюдается резкое падение коэффициента термоэдс, после чего с температуры 300 К она снова возрастает, достигая значения 268 мкВ/К при температуре 440 К. Резкое падение значения коэффициента термоэдс может иметь два объяснения: либо происходит фазовый переход со структурным изменением, либо имеет место изменение механизмов рассеяния. Известно, что твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ кристаллизуется в форме кубической решетки типа NaCl. Нами исследовано кристаллическое строение твердого раствора $\text{Pb}_{0.22}\text{Sn}_{0.78}\text{Te} < \text{Ge} >$ с помощью рентгенографического анализа. При температуре 300 К на рентгенографической картине четко видны пики, которые по каталогу соответствуют углам брэгговского отражения. По этим данным при температуре 300 К кристаллическое строение образца соответствует кубической сингонии, т.е. оно не изменилось. Из сказанного вытекает, что первая возможность исключается. Следовательно, изменение коэффициента термоэдс обусловлено изменением механизмов рассеяния.



T, K

T, K

Рис.2. а) Температурная зависимость коэффициента термоэдс (, б) изменение m^*/m_0 (отношение наблюдаемой эффективной массы к массе покоя электрона) от температуры.

Чтобы определить характер изменения механизмов рассеяния, воспользуемся формулой Писаренко [6]

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[r + 2 + \ln \frac{N_V}{p} \right], \quad (8)$$

где k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, r – параметр рассеяния, а N_V – эффективная плотность состояний в валентной зоне. Выражение (8) можно представить в следующем виде:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[r + 2 + \ln \frac{2(2\pi m_0 k T_0)^{3/2}}{h^3} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{m_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \ln p \right]. \quad (9)$$

Здесь h – постоянная Планка, m_0 – масса покоя электрона, а $T_0 = 300$ К. Но это выражение справедливо для однодолинного полупроводника. В работе [7] показано, что зону проводимости или валентную зону многодолинного полупроводника можно заменить эквивалентной однодолинной зоной, параметры которой связаны с параметрами многодолинного полупроводника определенными соотношениями. В частности, наблюдаемую эффективную массу плотности состояний многодолинного полупроводника можно представить параметрами одной долины, т.е.

$$(m^*)^{3/2} = \frac{M_i}{c_i} (m_i)^{3/2} e^{-\frac{\delta E}{kT}}, \quad (10)$$

где c_i – относительная заселенность, а M_i – число эквивалентных максимумов i -ой долины. Поскольку в данном случае для легких дырок имеем 4 L -максимума, а для тяжелых дырок – 12 Σ - максимумов, можно вычислить значение наблюдаемой эффективной массы m^* по формуле

$$(m^*)^{3/2} = \frac{4}{c_l} (m_l)^{3/2} \quad (11)$$

(в этом случае $\delta E = 0$) или

$$(m^*)^{\frac{3}{2}} = \frac{12}{c_2} (m_2)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\delta E}{kT}} \quad (12)$$

(здесь энергетическое расстояние этой долины от вершины первого максимума равно δE).

На рис.2б приведено изменение отношения m^*/m_0 от температуры. Имея значения m^*/m_0 , т.е. заменив валентную зону многодолинного полупроводника эквивалентной однодолинной зоной, из (9) для r получим

$$r = \frac{\alpha}{k/e} - \ln \frac{2(2\pi m_0 k T_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m^*}{m_0} \right) - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \ln p - 2. \quad (13)$$

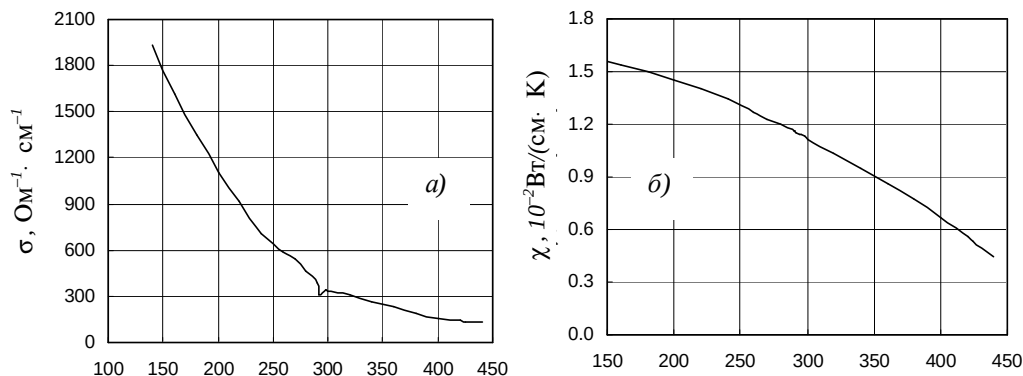
Из соответствующих значений m^*/m_0 было определено изменение температурной зависимости параметра рассеяния r , которое может дать ответ на вопрос – какой характер имеет изменение механизмов рассеяния. Расчеты показали, что величина r в температурном интервале до 290 К близка к значению $r = 0.5$, а выше 290 К до 400 К – близка к $r = 0$. Исходя из того, что фактор Холла определяется формулой

$$r_H = \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2} + 2r\right) \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}{[\Gamma(r+2)]^2}, \quad (14)$$

при $r = 0.5$ получаем $r_H = 1$, а для значения $r = 0$ $r_H = 3\pi/8 = 1.18$. Расчеты показали, что при температуре 290 К общая концентрация дырок претерпевает небольшое, но резкое уменьшение. Наряду с этим, вследствие изменения фактора Холла от 1 до 1.18 происходит возрастание концентрации дырок, которая в конце узкого температурного интервала при 300 К практически восстанавливается.

Что касается электропроводности σ , то она с возрастанием температуры плавно уменьшается, за исключением узкой области температур 290-300 К, где наблюдается небольшое падение ее значений, что обусловлено падением общей концентрации дырок в той же области (рис.3а).

Важным параметром термоэлектрического материала является коэффициент теплопроводности (χ), который был измерен по методу, описанному в [8]. Его температурная зависимость приведена на рис.3б. Как видно из рисунка, коэффициент теплопроводности изменяется в пределах от $1.6 \cdot 10^{-2}$ Вт/(см·К) до $0.45 \cdot 10^{-2}$ Вт/(см·К). Эти значения коэффициента теплопроводности приемлемы с точки зрения добротности данного материала.



T, K
 T, K

Рис.3. Температурные зависимости а) электропроводности σ , б) коэффициента теплопроводности χ .

Известно, что добротность термоэлектрического материала определяется выражением

$$z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}, \quad (15)$$

где α , σ и χ – коэффициенты термоэдс, электропроводности и теплопроводности материала, соответственно.

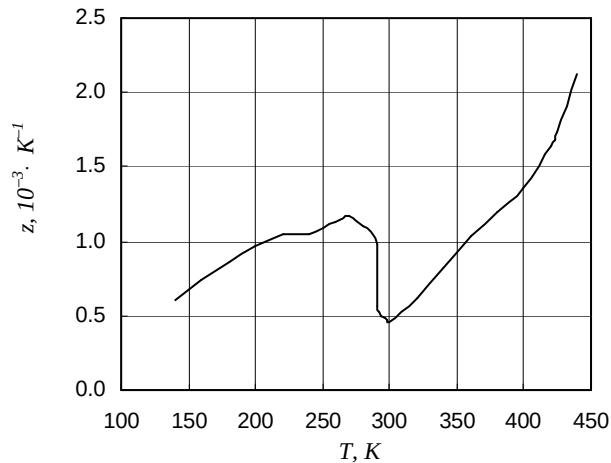


Рис.4. Зависимость добротности z твердого раствора $\text{Pb}_{0.22}\text{Sn}_{0.78}\text{Te}<\text{Ge}>$ от температуры.

На рис.4 приведен график зависимости добротности твердого раствора $\text{Pb}_{0.22}\text{Sn}_{0.78}\text{Te}<\text{Ge}>$ от температуры. Как следует из рисунка, значения добротности возрастают, достигая наибольшего значения $1.18 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 270 K, затем несколько уменьшаются до 290 K. При температуре 290 K наблюдается резкое падение значения добротности ($z = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), после чего, начиная с температуры 300 K, добротность снова возрастает, достигая значения $2.13 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 440 K. Это дает основание предположить, что в температурной области выше 440 K можно ожидать достаточно хороших результатов для добротности исследуемого твердого

раствора.

3. Заключение

В температурном интервале 140–440 К исследованы термоэлектрические свойства твердого раствора $Pb_{0.22}Sn_{0.78}Te<Ge(0.5 \text{ ат.}\%)>$. Рассчитаны значения добротности, наивысшее значение которой получено при температуре 440 К ($z = 2.13 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). При исследовании температурных зависимостей параметров исследуемого материала обнаружены интересные особенности, которые связаны с изменением характера механизмов рассеяния при температуре 290 К. Согласие с экспериментальными данными получено при условии двухдолинного рассмотрения зонной структуры твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe<Ge>$. В частности, показано, что падение общей концентрации дырок в температурном интервале 290–300 К связано с захватом легких дырок акцепторными уровнями.

Работа выполнена в рамках гранта МНТЦ А-1232.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Е.А.Гуриева, П.П.Константинов, Л.В.Прокофьева, Ю.И.Равич, М.И.Федоров.** ФТП, **37**, 292 (2003).
2. **H.Kohri, K.Tanaka, I.Shiota.** Proc. of the 2nd International Conf. "Mass and Charge Transport in Inorganic Materials: Fundamentals to Devices", Florence, Italy, 2002, p.413.
3. **V.M.AROUTIOUNIAN, A.I.VAHANYAN, E.M.BAGHIYAN, A.H.YEPREMYAN, Yu.A.ABRAHAMIAN.** Materials Science and Engineering B, **107**, 78 (2004).
4. **А.О.Епремян, В.М.Арутюнян, А.И.Ваганян.** Альтернативная энергетика и экология, **5**, 7 (2005).
5. **Г.В.Лашкарев, М.В.Радченко.** УФЖ, **27**, 747 (1982).
6. **А.Ф.Иоффе.** Полупроводниковые термоэлементы. М.-Л., Наука, 1960.
7. **А.И.Ваганян.** ФТП, **16**, 520 (1982).
8. **A.I.Vahanyan.** Measurement, **39**, 447 (2006).

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $Pb_{0.22}Sn_{0.78}Te<Ge>$ SOLID SOLUTION

*A.I. VAHANYAN, V.M. AROUTIOUNIAN, E.M. BAGHIYAN,
A.H. YEPREMYAN, V.K. ABRAHAMYAN*

Temperature dependences of thermoelectric parameters for the solid solution $Pb_{0.22}Sn_{0.78}Te<Ge(0.5 \text{ ат.}\%)>$ in the 140–440 K temperature range are investigated to determine its perspectives as a material for thermoelements.