

УДК 534.2

## КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Ag_xS$ и $Pb_{1-x}Cu_xS$ ( $0 \leq x \leq 0.011$ )

© 2018 г. В. А. Голенищев-Кутузов, А. М. Сеницин, Ю. В. Лабутина, В. А. Уланов\*

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Казанский государственный энергетический университет”*

\*E-mail: ulvlad@inbox.ru

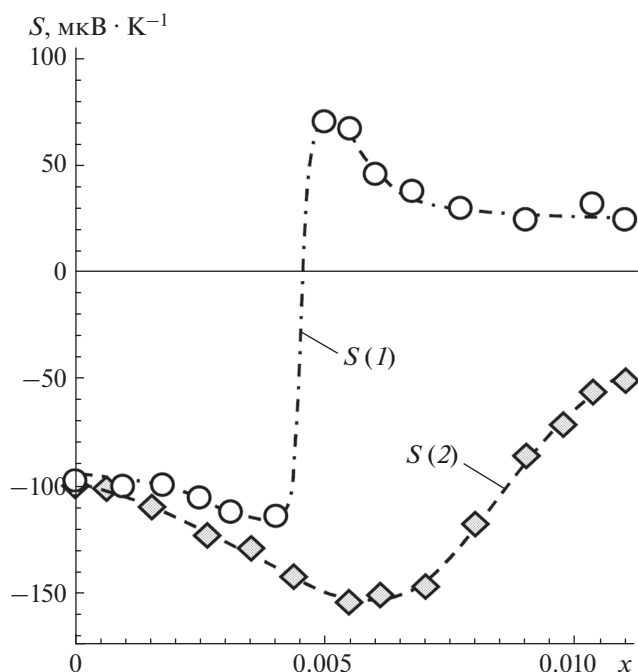
При температуре  $T = 300$  К изучены концентрационные зависимости коэффициента Зеебека ( $S$ ), удельного сопротивления ( $\rho$ ), теплопроводности ( $\kappa_{tot}$ ) и постоянной Холла ( $R_H$ ) смешанных кристаллов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS$  в диапазоне концентраций  $0 < x \leq 0.011$ . Установлено, что в  $Pb_{1-x}Ag_xS$  серебро является акцепторной примесью и позволяет при  $x \approx 0.0045$  инвертировать проводимость образцов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  с электронной на дырочную. В зависимостях  $S(x)$ ,  $\rho(x)$ ,  $\kappa_{tot}(x)$  и  $R_H(x)$ , полученных на образцах  $Pb_{1-x}Cu_xS$  ( $0 < x \leq 0.011$ ), инверсию типа проводимости не наблюдали, однако и здесь выявлены признаки акцепторного влияния примеси.

DOI: 10.1134/S0367676518070190

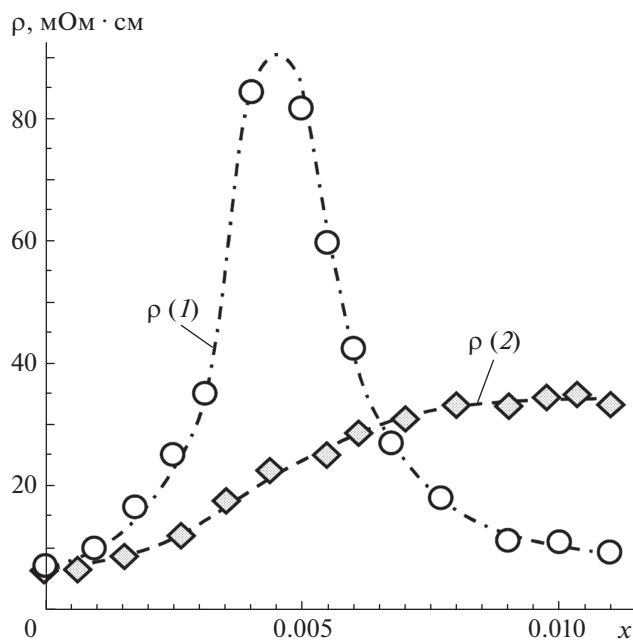
Соединение PbS (галенит), на основе которого приготовлены исследуемые смешанные кристаллы  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS$ , относится к группе перспективных полупроводниковых материалов — халькогенидов свинца (PbS, PbTe и PbSe). Кристаллы этой группы соединений являются прямозонными узкощелевыми полупроводниками, имеют кристаллическую решетку типа NaCl и используются в качестве материалов для производства электронных и оптоэлектронных приборов, предназначенных для работы в средней инфракрасной области частот. В последнее время интерес к халькогенидам свинца резко возрос (см., например, [1–4]) в связи с обнаружением новых возможностей их использования в качестве материалов для высокоэф-фективных термоэлектрических преобразователей энергии для температурного диапазона 300–800 К. До последнего времени основной интерес исследователей был сосредоточен на соединении PbTe (алтаите), обладающем лучшими, из ряда халькогенидов свинца, термоэлектрическими характеристиками — наиболее высоким термоэдс (коэффициентом Зеебека  $S$ ) и наиболее низкими удельным сопротивлением ( $\rho$ ) и теплопроводностью ( $\kappa_{tot}$ ). Однако выяснилось, что при массовом производстве термоэлектрических преобразователей немаловажными оказываются природная распространенность и токсичность используемого материала. По последним признакам в наиболее выгодном положении оказывается галенит (PbS). Это обстоятельство и то, что в последние годы были выявлены способы повышения термоэдс галенита и

существенного понижения его теплопроводности, практический и теоретический интерес к этому соединению резко возрос [5]. При этом обнаружилось, что в научной литературе представлено мало информации о влиянии на его термоэлектрические свойства тех примесей, которые позволили существенно улучшить термоэлектрические характеристики PbTe. К числу примесей, которые могут быть использованы для управления концентрацией и типом основных свободных носителей заряда в галените, но до сих пор не явились предметом исследований, относятся серебро и медь. Эти элементы могут оказаться для галенита удобными акцепторными примесями, поскольку отличаются от используемых для таких целей щелочных металлов и таллия меньшим количеством технологических проблем при легировании базового материала и меньшей токсичностью.

Целью данной работы явилось изучение концентрационных зависимостей основных термоэлектрических характеристик смешанных кристаллов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS$  (коэффициента Зеебека, удельного электросопротивления и теплопроводности), а также получение методом Холла экспериментальной информации о влиянии серебра и меди на концентрацию и тип основных свободных носителей заряда. На данной стадии исследований мы ограничились проведением измерений указанных характеристик в нижней температурной точке указанного выше диапазона рабочих температур исследуемых материалов,  $T = 300$  К. О результатах изучения тем-



**Рис. 1.** Зависимости величины коэффициента Зеебека ( $S$ ) для образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$  от концентрации примесей ( $x$ ) серебра (1) и меди (2) при температуре  $T = 300$  К.



**Рис. 2.** Зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ) образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$  от концентрации примесей ( $x$ ) серебра (1) и меди (2) при температуре  $T = 300$  К.

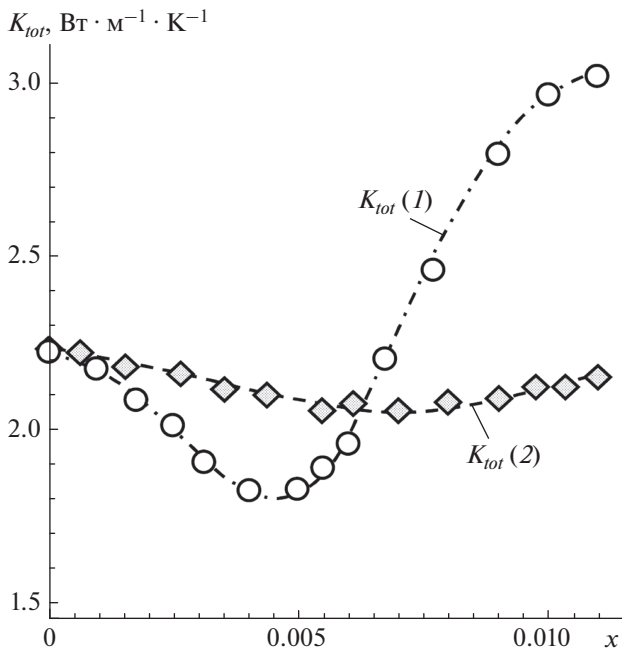
пературных зависимостей термоэлектрических характеристик полученных нами смешанных кристаллов будет сообщено в следующей публикации.

Основные результаты работы представлены в виде графиков, приведенных на рис. 1–4, где символ  $x$  использован для обозначения так называемой приведенной концентрации примесей. Этот же символ присутствует и в химических формулах исследуемых кристаллов,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ , и представляет собой вероятность обнаружения атома примеси (серебра или меди) в позиции замещаемого им атома (в данном случае – свинца). Цифры (1) и (2) на данных рисунках указывают на группу исследуемых кристаллов:  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  соответствует цифре (1) и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$  – (2). Штрихпунктирная и штриховая линии на рис. 1–3 представляют полиномы, найденные методом наименьших квадратов. На рис. 4 такие же линии соответствуют графикам функций, описывающих приближенно теоретическую зависимость коэффициента Холла от концентрации серебра и меди соответственно.

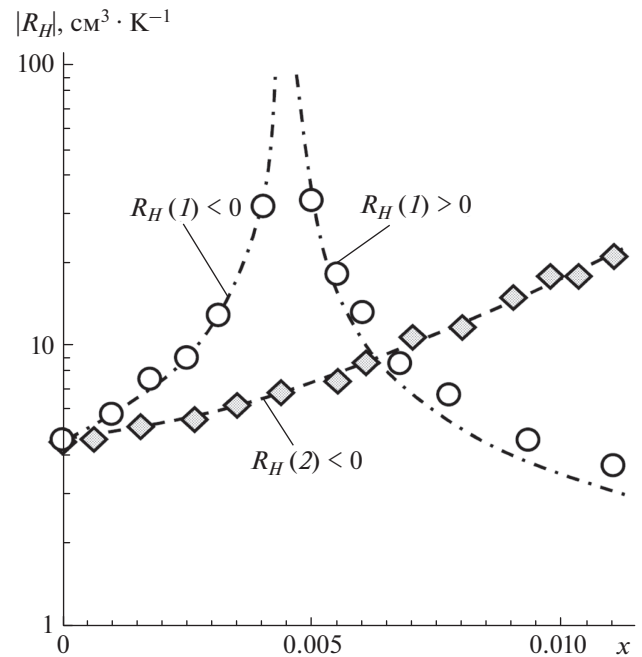
На рис. 1 представлены экспериментальные точки зависимостей коэффициента Зеебека  $S$  от концентрации примесей серебра и меди в образцах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  (1) и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$  (2). Здесь видно, что в образце группы (1) со значением  $x = 0.0045$  наблюдается смена типа проводимости с электронной ( $x < 0.0045$ ) на дырочную ( $x > 0.0045$ ).

Очевидно, что положение уровня Ферми,  $E_F$ , для образца  $\text{Pb}_{0.9955}\text{Ag}_{0.0045}\text{S}$  соответствует середине запрещенной зоны. При меньших значениях  $x$  уровень  $E_F$  смещается в сторону дна зоны проводимости, а с увеличением  $x$  – в сторону потолка валентной зоны. В области  $x > 0.0045$  величина  $S$  меняется в более узком диапазоне значений так, что оказывается примерно равной  $27$  мкВ · К при  $x = 0.011$ . Такое поведение  $S$  в этой области концентраций указывает на то, что с увеличением концентрации серебра в кристаллах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  возрастает количество структурных дефектов.

Как оказалось (рис. 1), примесь меди в PbS приводит к иной зависимости  $S$  от  $x$ . В исследованных образцах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$  измеренные значения  $S$  оставались отрицательными во всем диапазоне значений  $x$ , что свидетельствовало об электронном типе проводимости всех образцов этой группы. Однако признаки акцепторного влияния меди проявились в том, что при концентрациях  $x \approx 0.006$  величина  $S$  достигла экстремального значения, что свидетельствовало об уменьшении концентрации свободных электронов относительно исходного уровня, наблюдавшегося в беспримесном кристалле PbS. Отсутствие инверсии типа проводимости во всем исследованном диапазоне концентраций,  $0 \leq x \leq 0.011$ , может быть объяснено или сильной самокомпенсацией акцепторного действия меди вследствие образова-



**Рис. 3.** Зависимости теплопроводности ( $\kappa_{tot}$ ) образцов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS$  от концентрации примесей ( $x$ ) серебра (1) и меди (2) при температуре  $T = 300$  К.



**Рис. 4.** Зависимости абсолютной величины постоянной Холла ( $R_H$ ) в образцах  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS$  от концентрации примесей ( $x$ ) серебра (1) и меди (2) при температуре  $T = 300$  К.

ния дополнительных вакансий серы, или тем, что большинство атомов меди входят в решетку PbS в электронейтральном состоянии. Не исключается также возможность образования в объемах образцов  $Pb_{1-x}Cu_xS$  сложных кластеров примесной меди.

Экспериментальные концентрационные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  и теплопроводности  $\kappa_{tot}$ , определенные для образцов групп (1) и (2) при  $T = 300$  К, представлены на рис. 2 и 3. Измерения показали, что в ряду образцов группы (1) образец  $Pb_{0.9955}Ag_{0.0045}S$  имеет максимальное удельное сопротивление  $\rho$ , примерно равное  $87$  мОм · см. В этом же образце наблюдается минимальное значение теплопроводности,  $\kappa_{tot}(x = 0.0045) \approx 1.7$  Вт · м<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>. Максимальное значение  $\rho$  для образцов группы (2) примерно равно  $35$  мОм · см и соответствует  $x \approx 0.01$ , в то время как минимальное значение теплопроводности для образцов этой группы примерно равно  $2.05$  Вт · м<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup> и наблюдается оно в образце  $Pb_{0.993}Cu_{0.007}S$ .

На рис. 4 представлены результаты изучения концентрационных зависимостей коэффициента Холла  $R_H$  в образцах исследуемых кристаллов  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS$  ( $0 \leq x \leq 0.011$ ). На данном рисунке показаны положения экспериментальных точек  $|R_{H,exp}(x)|$  и графики аппроксими-

рующих функций  $|R_H(x)|$ . На явный вид искомым функций  $R_H(x)$  указывали экспериментальные факты, выявленные нами при изучении зависимостей  $S(x)$ ,  $\rho(x)$  и  $\kappa_{tot}(x)$ . Эти факты в кристаллах  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS$ , говорят о наличии в исследуемых кристаллах  $Pb_{1-x}Ag_xS$  и  $Pb_{1-x}Cu_xS$  двух типов носителей заряда: присутствие электронов обусловлено наличием вакансий серы, а дырки возникают вследствие акцепторного действия легирующей примеси, Ag или Cu. При определении вида функций  $R_H(x)$  было принято упрощающее предположение о том, что введение в кристалл PbS примесей не меняет исходной концентрации электронов, присутствовавших в выращенном беспримесном кристалле PbS,  $n_H(x) = n_H(0)$ . Это предположение кажется уместным, так как условия выращивания для всех образцов поддерживались одинаковыми. Поскольку измерения коэффициента Холла были выполнены в поле  $B = 0.1$  Тл, рассматривалось равенство, справедливое в условиях слабого магнитного поля,

$$R_H = \frac{A_p p - A_n n b^2}{e(p + n b)^2}, \quad (1)$$

где  $e$  – заряды дырки или электрона (они предполагаются равными);  $p$  и  $n$  – их концентрации;  $b = |\mu_n/\mu_p|$ ,  $\mu_p$  и  $\mu_n$  – подвижности;  $A_p$  и  $A_n$  – факторы Холла ( $A_p = \langle \tau_p^2 \rangle / \langle \tau_p \rangle^2$  и  $A_n = \langle \tau_n^2 \rangle / \langle \tau_n \rangle^2$ ), учиты-

вающие зависимости времен релаксации электронов ( $\tau_p$ ) и дырок ( $\tau_n$ ) от их импульса и энергии. Поскольку величину  $A$  экспериментально определить трудно, при описании результатов, полученных методом Холла, обычно полагают  $A_p = A_n = 1$ . В результате получается равенство:

$$R_H = \frac{p_H - n_H b}{e(p_H + n_H b)^2}, \quad (2)$$

где  $p_H$  и  $n_H$  называют холловскими концентрациями дырок и электронов соответственно. Если предположить, что при исследуемых концентрациях примесей веричина  $b = |\mu_n/\mu_p|$  меняется мало, и определить  $b$  по известным из литературы значениям  $\mu_p$  и  $\mu_n$ , характерным для кристаллов PbS при  $T = 300$  К ( $\mu_p = 620 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\mu_n = 610 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), то в расчетах можно принять  $b \approx 1$ . Кроме того, если рассматривать только ситуации, где  $p_H \ll n_H$  или  $p_H \gg n_H$ , то можно использовать приближительное равенство  $(p_H + n_H) \approx (p_H - n_H)$ . Учитывая также высказанное выше предположение, что  $n_H = n_H(0)$ , можно получить приближенное равенство

$$R_H \approx \frac{1}{e\{p_H - n_H(0)\}}. \quad (3)$$

Поскольку установлено, что серебро и медь могут рассматриваться как акцепторные примеси, в искомую функцию можно ввести параметр, называемый коэффициентом эффективности легирования [6],  $K_{dop} = p_H/N_{imp}$ , где  $N_{imp}$  – число атомов примеси в  $1 \text{ см}^3$  исследуемых кристаллов. В случае примесей в кристалле PbS  $N_{imp}(x) = x1.86 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Для кристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  величина  $N_{imp}$  соответствует  $N_{Ag}$ , для  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$  –  $N_{Cu}$ . В результате получается искомая функция

$$R_H \approx \frac{1}{e\{1.86 \cdot 10^{22} K_{dop} x - n_H(0)\}}, \quad (4)$$

где в рассматриваемом случае  $n_H(0) = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

На рис. 4 штрихпунктирной линией показан график функции (4) при значении  $K_{dop} = 0.018$ . Видно, что эта функция наилучшим образом описывает экспериментальные точки  $R_{H,exp}(x)$ , полученные для образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  с концентрациями серебра  $0 < x < 0.0045$ . В точке  $x \approx 0.0045$  функция (4) терпит разрыв, что означает реализацию приближенного равенства  $p_H \approx n_H(0)$ , где принятые выше допущения не выполняются (точные расчеты с использованием равенства (1) дают значение  $R_H$  близкое к нулю). В диапазоне концентраций  $0.0045 > x > 0.011$  экспериментальные точки оказались расположенными выше данного графика, что указывает на уменьшение величины

$K_{dop}$  по мере роста концентрации серебра. По-видимому, при повышенных концентрациях доля атомов серебра, оказывающих на кристалл акцепторное влияние, уменьшается из-за образования в его объеме кластеров серебра. Тем не менее результаты изучения зависимостей  $R_{H,exp}(x)$  для образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  приводят к выводу о том, что серебро явно влияет на электротранспортные свойства кристалла PbS как акцепторная примесь.

Штриховой линией на рис. 4 показан график функции (4) при значении  $K_{dop} = 0.006$ . Можно заметить, что функция (4) при указанном значении  $K_{dop}$  хорошо описывает положения точек  $|R_{H,exp}(x)|$  для образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$  практически во всем диапазоне исследованных концентраций меди. Однако по сравнению с серебром коэффициент эффективности легирования для меди оказался существенно ниже.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что серебро в смешанных кристаллах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  ( $0 < x \leq 0.011$ ) явно выступает как акцептор, хотя эффективность его акцепторного действия не высока,  $p_H/N_{Ag} \approx 0.018$ . Найдено, что при уровнях легирования  $x \approx 0.004–0.005$  у образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}$  наблюдается существенное увеличение удельного сопротивления и заметное уменьшение теплопроводности.

Медь в образцах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$  не приводит к смене проводимости с электронной на дырочную, по крайней мере в диапазоне концентраций  $0 < x \leq 0.011$ , что объясняется чрезвычайно низким значением  $p_H/N_{Cu}$  ( $\approx 0.006$ ). Однако эта примесь также проявляет признаки акцепторного влияния, поскольку обеспечивает заметное снижение исходной концентрации свободных электронов, присутствовавших в кристалле PbS до легирования, и, как следствие, повышение удельного сопротивления этого кристалла по мере роста уровня его легирования. Теплопроводность образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$  понижается незначительно и происходит это при уровнях легирования  $x \approx 0.004–0.006$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев Ф.Ф., Гасанов Г.А. // ФТП. 2012. Т. 46. С. 313.
2. Zhang Q., Cao F., Liu W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 10031.
3. Yamini S.A., Ikeda T., LaLonde A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 8725.
4. Skelton J.M., Parker S.C., Togo A., Tanaka I., Walsh A. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 205203.
5. Wang H., Schechtel E., Pei Y., Snyder G.J. // Adv. Energy Mater. 2013. V. 3. P. 488.
6. Шаров М.К. // ФТП. 2012. Т. 46. С. 613.