

УДК 534.2

ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ СЕРЫ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЕНИТА

© 2019 г. В. А. Голенищев-Кутузов¹, А. М. Синицин¹, Р. Р. Зайнуллин¹, В. А. Уланов¹. *

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования
“Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

*E-mail: uvlad@inbox.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

При температуре $T = 305$ К изучены зависимости коэффициента Зеебека (S), удельного сопротивления (ρ) и теплопроводности (κ) кристаллов узкозонного полупроводника PbS_{1-y} ($0 \leq y \leq 10^{-3}$), выращенных методом Бриджмена в запаянных кварцевых тиглях с коническим дном. Методами Холла и ЭПР обнаружено, что с возрастанием величины параметра нестехиометричности, y , исследуемых кристаллических образцов PbS_{1-y} , происходит увеличение в их объемах числа одиночных вакансий серы и вакансионных кластеров. Анализ зависимостей $S(y)$, $\rho(y)$ и $\kappa(y)$ привел к выводу о том, что вакансии и вакансионные кластеры образуют в зоне проводимости кристаллов PbS_{1-y} резонансные уровни, влияющие на их термоэлектрическую добротность.

DOI: 10.1134/S0367676519060176

Сульфид свинца (PbS , галенит), селенид свинца ($PbSe$, клаусталит) и теллурид свинца ($PbTe$, алтаит) представляют группу халькогенидов свинца – прямозонных полупроводниковых соединений с узкой запрещенной зоной. Халькогениды свинца характеризуются: малой эффективной массой свободных носителей заряда (электронов и дырок) и высокой их подвижностью; большой величиной статической диэлектрической уязвимости; наличием энергетических уровней собственных дефектов в разрешенных зонах и высокой термоэлектрической добротностью, определяемой равенством $ZT = S^2/(\rho\kappa_{tot})$, где S – коэффициент Зеебека, ρ – удельное сопротивление, κ_{tot} – полная теплопроводность материала (включающая в себя электронную, κ_{el} , и решеточную, κ_{lat} , составляющие). Благодаря указанным свойствам халькогениды свинца широко используются для создания новых приборов электроники, спинтроники и нанoeлектроники. В последнее время их также относят к числу перспективных материалов для массового производства высокоэффективных термоэлектрических преобразователей энергии [1–3]. Известно, что в халькогенидах свинца электрически активные собственные дефекты (вакансии и междоузельные атомы свинца и халькогена) выступают в роли доноров или акцепторов, при этом наиболее распространенными дефектами являются вакансии. Оказы-

вается [4], что каждая вакансия халькогена, являясь дефектом донорного типа, поставляет в зону проводимости два свободных электрона. Вакансия свинца – акцептор, обеспечивающий валентную зону двумя “дырками”. Поскольку при температурах выращивания кристаллов галенита сера имеет более низкое давление паров, эти кристаллы чаще всего получают с вакансиями в подрешетке серы, что приводит к электронному типу проводимости. Данные исследований полупроводников $PbTe$ и $PbSe$ [4] указывают на то, что с ростом концентрации вакансий должны меняться параметры S , ρ и κ , определяющие термоэлектрическую добротность галенита. Однако в литературе количественных данных по этому вопросу мы не обнаружили. Это явилось стимулом для выполнения настоящего исследования, направленного на изучение влияния вакансий серы на термоэлектрическую добротность галенита.

Для выращивания кристаллов нестехиометрического состава, PbS_{1-y} (y – параметр нестехиометричности), было использовано соединение PbS марки ОСЧ с общим содержанием посторонних примесей менее 10^{-4} . В качестве тиглей были использованы кварцевые ампулы с коническим дном. Загруженные смесью тигли откачивали при температуре 80°C в течение 3 ч до давления 10^{-2} Па и затем запаивали. Выращивание кристаллов производили методом Бриджмена путем верти-

кальной протяжки запаянных тиглей в тепловом поле цилиндрического нагревателя из графита. После плавления порошка PbS верхняя часть запаянного тигля оставалась не занятой расплавом. В процессе выращивания кристалла эта часть объема заполнялась парами серы. В результате выращенные кристаллы неизбежно имели дефицит серы, что приводило к появлению в их объемах вакансионных дефектов (V_S) донорного типа. В наших экспериментах число вакансий регулировали путем добавления в тигель определенного количества избыточной серы. При этом сохранялся неизменным параметр r : отношение полного внутреннего объема тигля к объему той его части, которая оказывалась незанятой расплавом. Предполагалось, что в пределах небольших отклонений от стехиометрии количество образующихся в кристаллах PbS_{1-y} вакансий связано с количеством вводимой в шихту избыточной серы соотношением $y = z_0 - z$, где z — отношение числа вводимых в шихту атомов серы к числу атомов серы, содержащихся в используемом количестве реактива PbS, а z_0 — значение z , при котором получаются кристаллы без вакансий ($y = 0$).

Методом Холла при температуре $T = 305$ К было установлено, что в исследуемых кристаллах PbS_{1-y} , для принятого нами значения параметра r , холловская концентрация свободных носителей достигала минимума ($n_H \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) при $z \approx 10^{-3}$. Откуда следует, что для исследуемой группы кристаллов $z_0 \approx 10^{-3}$. В диапазоне значений параметра нестехиометричности, $0 \leq y \leq 10^{-3}$, в исследуемых кристаллах PbS_{1-y} свободными носителями оказались электроны проводимости. Зависимость $n_H(y)$, полученная для кристаллов PbS_{1-y} ($0 \leq y \leq 10^{-3}$), представлена на рис. 1. На этом рисунке сплошная линия представляет аппроксимирующую кривую, определенную методом наименьших квадратов. Штрих-пунктирная линия представляет зависимость $n_H(y)$, полученную в предположении, что все образовавшиеся вакансии серы являются одиночными и каждая из них поставляет в зону проводимости по два электрона. На рис. 1 видно, что экспериментальные точки оказались ниже этой линии, причем вертикальное расстояние от этих точек до штрихпунктирной линии возрастает по мере роста величины параметра y . Данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что в диапазоне $0 \leq y \leq 2 \cdot 10^{-4}$ недостаток серы в кристаллах приводит к пропорциональному росту числа электронов проводимости (примерно 1.9 электрона на каждый отсутствующий атом серы). Но с дальнейшим увеличением параметра y скорость роста числа электронов проводимости уменьшается. Отмеченный факт позволяет пред-

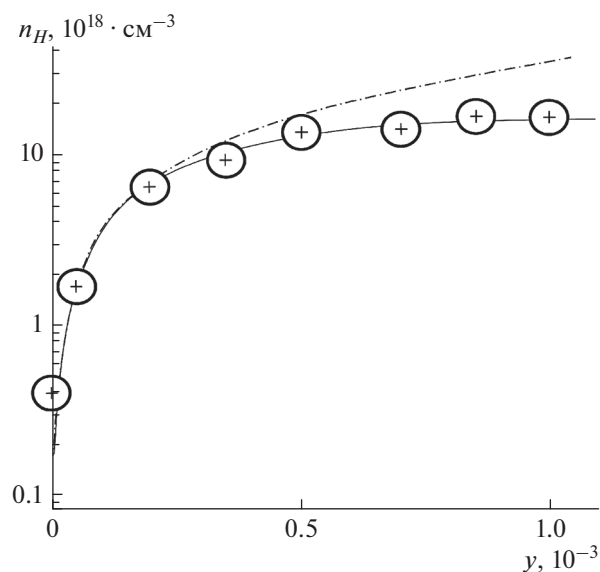


Рис. 1. Зависимость холловской концентрации электронов проводимости (n_H) для ряда исследуемых кристаллов PbS_{1-y} при температуре $T = 305$ К.

полагать, что в диапазоне $2 \cdot 10^{-4} < y \leq 10^{-3}$ кроме одиночных вакансий в исследуемых кристаллах PbS_{1-y} образуются вакансионные кластеры. Выдвинутое предположение было подтверждено методом ЭПР, выполненным в частотном диапазоне X ($f_{ЭПР} = 9200-9400$ МГц) при температурах $T_1 = 4.2$ К и $T_2 = 305$ К. В кристаллах с $y > 2 \cdot 10^{-4}$ при $T = 305$ К была обнаружена одиночная линия с изотропным g -фактором ($g = 2.0032 \pm 0.0005$), характерным для электронов, локализованных в потенциальных ямах. С увеличением y интенсивность наблюдаемой линии возрастала. При малых значениях y линия ЭПР имела форму, близкую к лоренцевской. С увеличением y форма линии приближалась к дайсоновской, характеризуемой отношением $A/B \approx 3$. Ширина наблюдаемой линии практически не зависела от величины y , но возрастала с температурой: $\Delta B(T_1 = 4.2 \text{ К}) \approx 0.5$ мТл и $\Delta B(T_2 = 305 \text{ К}) \approx 1.1$ мТл. Поскольку электроны проводимости в кристаллах халькогенидов свинца характеризуются значительно большими значениями g -факторов (например, в PbTe $g_l \approx 53$ и $g_t \approx 15$) [5], наблюдаемая линия ЭПР может быть связана с электронами, захваченными вакансионными кластерами, выступающими в роли электронных ловушек.

При температуре $T = 305$ К были исследованы также зависимости основных термоэлектрических параметров исследуемых кристаллов PbS_{1-y} от параметра нестехиометричности y . Изучалась

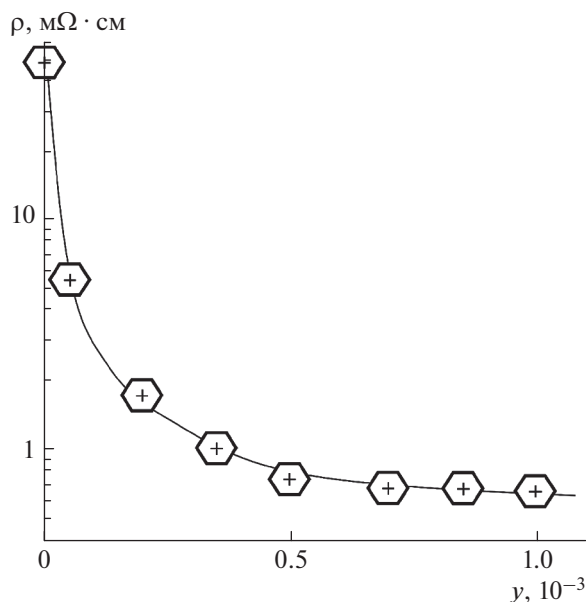


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления ρ кристаллов PbS_{1-y} ($0 \leq y \leq 0.001$) от величины параметра нестехиометричности y при $T = 305$ К.

группа кристаллов, характеризуемых значениями параметра y в диапазоне $0 \leq y \leq 10^{-3}$.

Удельное сопротивление этих кристаллов изучали четырехзондовым методом. Полученная зависимость $\rho(y)$ представлена на рис. 2, где видно, что с ростом величины параметра y удельное сопротивление исследуемых кристаллических об-

разцов PbS_{1-y} уменьшается по экспоненциальному закону от значения $\rho(y=0) \approx 49$ мОм · см до значения $\rho(y=10^{-3}) \approx 0.22$ мОм · см.

В исследуемой группе кристаллов PbS_{1-y} оказались необычными результаты измерений коэффициента Зеебека (S) (рис. 3). Найдено, что в диапазоне $0 \leq y \leq 10^{-3}$ с ростом y наблюдается немонотонное изменение величины S от значения -140 мкВ/К при $y=0$ до значения -42 мкВ · К $^{-1}$ при $y=10^{-3}$. При $y=3.5 \cdot 10^{-4}$ на зависимости $S(y)$ была обнаружена точка перегиба, указывающая на появление в зоне проводимости исследуемых кристаллов подзоны резонансных уровней (которые могут быть приписаны вакансионным кластерам). Неожиданным явилось и то (см. рис. 4), что зависимость теплопроводности кристаллов (κ) от величины параметра нестехиометричности (y) также имела особенность. Она практически не менялась в диапазоне $0 \leq y \leq 0.35 \cdot 10^{-3}$, но за пределами этого диапазона возрастала по экспоненциальному закону от значения 2.2 Вт · (м · К) $^{-1}$ до значения 2.45 Вт · (м · К) $^{-1}$ при $y=10^{-3}$.

Используя полученные зависимости $S(y)$, $\rho(y)$ и $\kappa(y)$, была рассчитана зависимость термоэлектрической добротности исследуемых кристаллов (ZT) от величины параметра нестехиометричности y . Было установлено, что при $T_1 = 305$ К точке перегиба на зависимости $S(y)$ соответствует максимальное значение $ZT \approx 0.13$. Определены величины термоэлектрической добротности образца с $y = 3.5 \times 10^{-4}$ при повышенных температурах

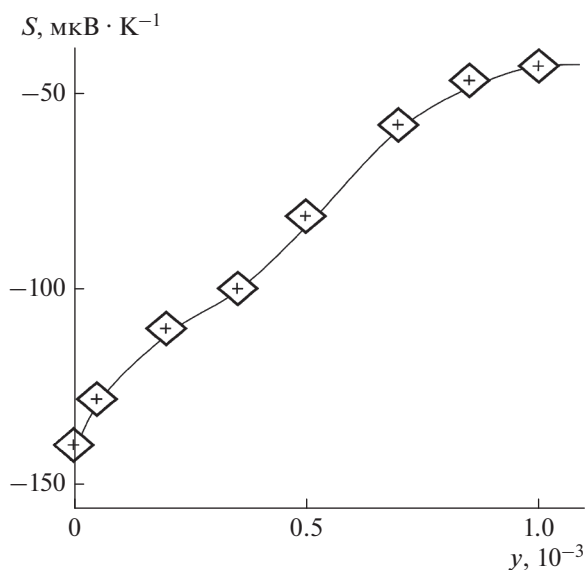


Рис. 3. Зависимость величины коэффициента Зеебека S в кристаллах PbS_{1-y} ($0 \leq y \leq 0.001$) от величины параметра y при $T = 305$ К.

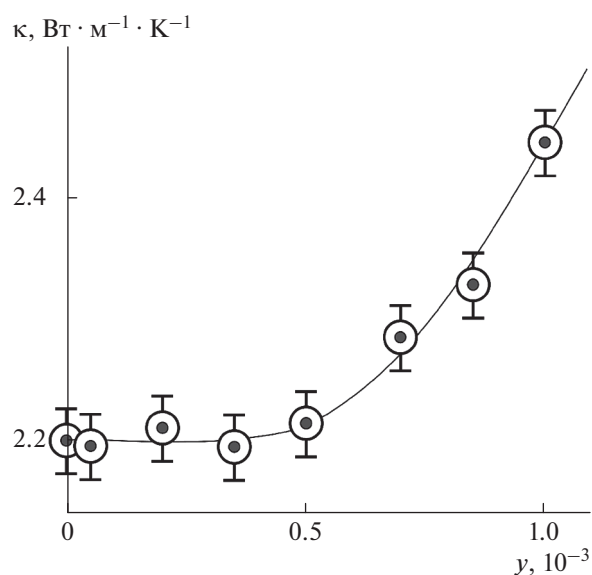


Рис. 4. Зависимость теплопроводности κ кристаллов PbS_{1-y} ($0 \leq y \leq 0.001$) от величины параметра y при $T = 305$ К.

($T_2 = 500$ К и $T_3 = 700$ К). Найдено, что этим температурным точкам соответствуют значения $ZT(T_2) \approx 0.37$ и $ZT(T_3) \approx 0.79$. Полученные цифры указывают на то, что в области рабочих температур (для галенита $T_p \approx 800\text{--}900$ К) термоэлектрическая добротность кристалла PbS_{1-y} ($y = 3.5 \cdot 10^{-4}$) может оказаться равной 1.2–1.3. Следовательно, целенаправленное создание в объеме галенита вакансий серы и вакансионных кластеров дает возможность для заметного повышения термоэлектрической добротности этого полупроводникового материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H., Schechtel E., Pei Y., Snyder G.J. // Adv. Energy Mater. 2013. V. 3. P. 488.
2. Skelton J.M., Parker S.C., Togo A. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. Art. № 205203.
3. Giraldo-Gallo P., Sangiorgio B., Walmsley P. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. Art. № 195141.
4. Кайданов В.И., Равич Ю.И. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51.
5. Story T., Swuste C.H.W., Eggenkamp P.J.T. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 2802.