

## Резонансные состояния, тяжелые квазичастицы и термоэлектрическая эффективность материалов $A^{IV}B^{VI}$

© Л.В. Прокофьева<sup>¶</sup>, Ю.И. Равич<sup>+</sup>, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 декабря 2011 г. Принята к печати 30 декабря 2011 г.)

На твердых растворах на основе GeTe с примесями Bi и Pb получена высокая термоэлектрическая эффективность  $ZT$  с максимумом для состава  $Ge_{0.9}Pb_{0.05}Bi_{0.05}Te$   $ZT = 1.5$  при 670–800 К. Достижению такого результата способствовали уменьшение концентрации дырок, повышение коэффициента термоэдс и понижение теплопроводности решетки. При интерпретации экспериментальных данных основное внимание уделено особенностям энергетического спектра дырок в исходном соединении GeTe. Дальнейшее развитие получила модель резонансных состояний, в формировании которых участвуют атомы Ge и вакансии металла. Рассмотрены виды дефектов и их трансформация в зависимости от температуры и концентрации сверхстехиометрического Te. Экспериментальные результаты дают основание полагать, что взаимодействие локализованных и свободных носителей заряда с повышением температуры приводит к сильной гибридизации их состояний и образованию тяжелых квазичастиц — ситуации, во многом схожей с наблюдаемой в материалах с тяжелыми фермионами.

### 1. Введение

Данную работу инициировал поиск эффективных материалов для термоэлектрических генераторов, в основу которого был положен хорошо известный подход, не один раз подтвержденный экспериментально, когда удавалось значительно повысить термоэлектрическую эффективность материала за счет введения примесей. В этом случае, во-первых, реализуется более благоприятный уровень электроактивного легирования — определяется лучшая добавка и по составу, и по концентрации, при которой достигается максимальный коэффициент мощности за счет оптимальной величины коэффициента термоэдс  $S$  при небольшом снижении подвижности носителей заряда  $\mu$ . Во-вторых, при введении дополнительной изовалентной примеси происходит уменьшение решеточной теплопроводности  $\kappa_{lat}$ , обеспечивающее рост отношения  $\mu/\kappa_{lat}$  при невысоких температурах; если при этом в желательном направлении изменяются и параметры энергетического спектра, то улучшение термоэлектрических характеристик за счет образования твердого раствора можно наблюдать в широком интервале температур.

### 2. Выбор объекта исследования

В настоящей работе для оптимизации состава соединения GeTe были выбраны гетеровалентная и изовалентная примеси, соответственно Bi и Pb, замещающие германий. В таблице приведены состав и ряд параметров исследованных образцов, приготовленных из отожженных слитков методом прессования. Влияние каждой примеси на свойства определялось независимо

посредством исследования температурных зависимостей кинетических коэффициентов. На основании полученных данных были выбраны многокомпонентные материалы, исследованы их свойства и определена безразмерная термоэлектрическая эффективность  $ZT$  в диапазоне температур  $T = 300–800$  К.

Концентрация дырок в GeTe, приготовленном из шихты стехиометрического состава, значительно превышает оптимальную, поэтому для повышения термоэлектрической добротности часть подвижных дырок надо удалить, локализовав их на дефектах. С этой целью была выбрана добавка BiTe, в ромбоэдрической фазе GeTe имеющая большую вероятность образовывать связи типа  $Bi_2Te_3$  и тем самым уменьшать эффективность акцепторного действия металлических вакансий.<sup>1</sup> Для определения компенсирующего действия BiTe были приготовлены образцы GeTe с содержанием дополнительного компонента 1, 2 и 4 мол %. Из таблицы видно, что заметное понижение концентрации дырок  $p$  наблюдается лишь при 4 мол % BiTe, при этом более чем в 2 раза уменьшается и решеточная теплопроводность  $\kappa_{lat}$ . С учетом этих результатов в последующих исследованиях добавка Bi составляла не менее 3 ат %.

При определении концентрации изовалентной примеси Pb остановились на величине 5 ат %, получив для твердого раствора  $Ge_{0.95}Pb_{0.05}Te$  столь же низкую  $\kappa_{lat}$  и почти такую же, как в GeTe, подвижность дырок ( $\mu$ ) при невысоких температурах.

### 3. Экспериментальные результаты

Температурные зависимости коэффициентов термоэдс, электро- и теплопроводности для исходного соеди-

<sup>1</sup> Температура фазового перехода из ромбоэдрической в кубическую решетку в GeTe составляет 703 К [1].

<sup>¶</sup> E-mail: lprokofieva496@gmail.com

Состав и параметры образцов

№ образца	Состав	$p, 10^{20} \text{ см}^{-3}$		$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$		$S, \text{ мкВ} \cdot \text{ К}^{-1}$	$\kappa_{\text{lat}}, \text{ Вт/м} \cdot \text{ К}$	Температура ФП, К
		77 К	77 К	300 К	300 К	300 К	300 К	
1	GeTe	5.7	15000	6300	45.6	3.3		
2	GeTe	7.9	12800	6200	35.1	1.8		
3	GeTe	8.55	15150	7500	36.0	1.8		
4	GeTe	9.4	11900	6600	41.4	2.0		
5	Ge <sub>0.95</sub> Pb <sub>0.05</sub> Te	5.3	11650	5200	48.0	1.4		
6	Ge <sub>0.99</sub> Bi <sub>0.01</sub> Te	5.65	14800	6790	49.2	2.1		
7	Ge <sub>0.98</sub> Bi <sub>0.02</sub> Te	5.3	10600	5240	51.5	1.9		
8	Ge <sub>0.96</sub> Bi <sub>0.04</sub> Te	3.16	5650	3300	71.0	1.4	632	
9	Ge <sub>0.92</sub> Pb <sub>0.05</sub> Bi <sub>0.03</sub> Te	2.94	5430	3120	72.6	1.35	634	
10	Ge <sub>0.91</sub> Pb <sub>0.05</sub> Bi <sub>0.04</sub> Te	2.28	4000	2370	85.6	1.15	623	
11	Ge <sub>0.91</sub> Pb <sub>0.05</sub> Bi <sub>0.04</sub> Te	2.67	4070	2440	81.8	1.22	622	
12	Ge <sub>0.9</sub> Pb <sub>0.05</sub> Bi <sub>0.05</sub> Te	1.72	2680	1600	102.5	1.05	608	
13	Ge <sub>0.89</sub> Pb <sub>0.05</sub> Bi <sub>0.06</sub> Te	1.21	2010	1220	121.0	0.9	590	
14	Ge <sub>0.88</sub> Pb <sub>0.05</sub> Bi <sub>0.07</sub> Te	1.1	1460	900	132.80	0.94	566	

Примечание. ФП — фазовый переход.

нения GeTe и двух твердых растворов Ge<sub>0.96</sub>Bi<sub>0.04</sub>Te, Ge<sub>0.95</sub>Pb<sub>0.05</sub>Te представлены на рис. 1. Примеси Bi и Pb, как и следовало ожидать, по-разному влияют на термоэлектрическую добротность GeTe. Изоэлектронная добавка Pb повышает отношение  $\mu/\kappa_{\text{lat}}$  и за счет этого увеличивает эффективность при  $T < 670 \text{ К}$ , при 300 К выигрыш в  $ZT$  составляет 35%.

Повышение термоэлектрической добротности в GeTe с Bi связано с ростом термоэдс, которая при высоких температурах достигает оптимальных значений  $\sim 200 \text{ мкВ/К}$ , определенный вклад при температурах ниже 500 К вносит также увеличение отношения  $\sigma/\kappa$  за счет сильного рассеяния фононов на дефектах. Термоэлектрическая добротность  $ZT$  достигает значения 1.5 при 570 К, в исходном соединении она не превышает значения 1.15.

Следующий шаг состоял в том, чтобы просуммировать положительные вклады в термоэлектрическую

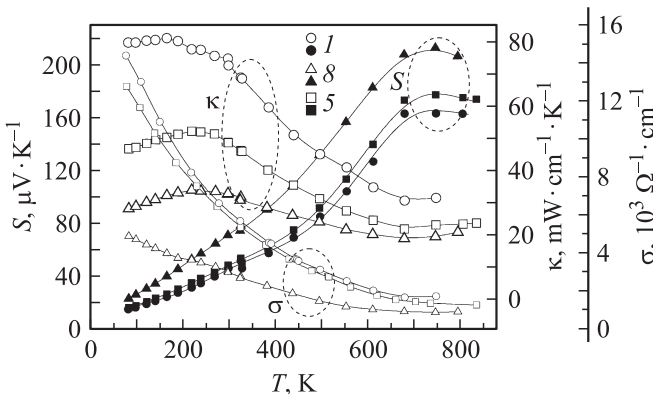


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов термоэдс ( $S$ ), теплопроводности ( $\kappa$ ) и электропроводности ( $\sigma$ ) для GeTe и твердых растворов Ge<sub>0.95</sub>Pb<sub>0.05</sub>Te, Ge<sub>0.96</sub>Bi<sub>0.04</sub>Te. Нумерация данных соответствует нумерации образцов в таблице.

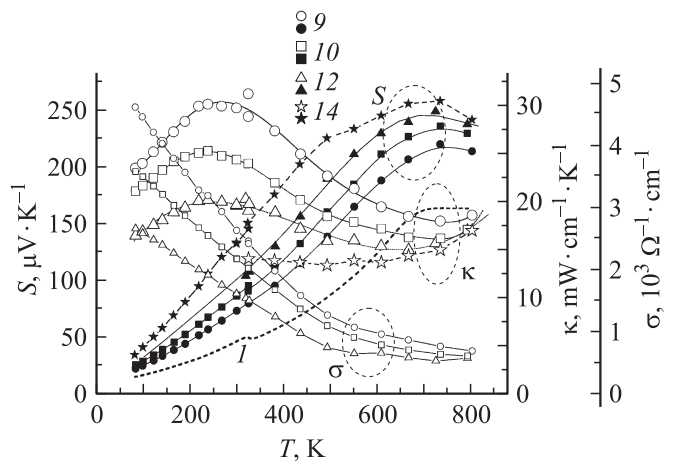


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов термоэдс ( $S$ ), теплопроводности ( $\kappa$ ) и электропроводности ( $\sigma$ ) для твердых растворов Ge<sub>0.95-x</sub>Pb<sub>0.05</sub>Bi<sub>x</sub>Te. Нумерация данных соответствует нумерации образцов в таблице.

эффективность, которые вносит каждая примесь, и путем выриворования содержания Bi получить материал Ge<sub>0.95-x</sub>Pb<sub>0.05</sub>Bi<sub>x</sub>Te с большей эффективностью во всем температурном диапазоне. С этой целью были приготовлены многокомпонентные сплавы с концентрацией Bi от 3 до 7 ат%. Измерения холловской концентрации при 77 К показали, что компенсирующее действие Bi после концентрации 6 ат% заметно уменьшается (см. таблицу). На рис. 2 представлены температурные зависимости термоэлектрических параметров для материалов разного состава. Уменьшение концентрации дырок с возрастанием содержания Bi не нарушает характер температурного изменения свойств, отмеченный ранее для образца Ge<sub>0.96</sub>Bi<sub>0.04</sub>Te. Лучшим составом по термоэлектрической эффективности является твердый раствор,

содержащий 5 ат% Vi. Его эффективность  $ZT$  в диапазоне от 550 К и выше превышает 1, при температурах 670–800 К достигает максимальных значений  $ZT = 1.5$ . Улучшены все параметры, определяющие величину  $Z$  при рабочих температурах: достигнуты высокие значения коэффициента термоэдс,  $S > 200 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ , низкие значения теплопроводности,  $\kappa \leq 1.6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , и достаточно высокая для указанных температур электропроводность,  $\sigma > 500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Несколько ниже при  $T < 650 \text{ К}$  термоэлектрическая эффективность твердого раствора  $\text{Ge}_{0.91}\text{Pb}_{0.05}\text{Bi}_{0.04}\text{Te}$ , в механическом отношении более предпочтительного.

#### 4. Обсуждение экспериментальных результатов

Теперь обратимся к обсуждению факторов, благодаря которым в термоэлектрике на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  удастся получить оптимальный комплекс свойств при рабочих температурах. Прежде всего нас будет интересовать причина высоких значений термоэдс в исследованных материалах. За отправную точку в анализе особенностей энергетического спектра дырок в  $\text{GeTe}:\text{Te}$  примем идею, высказанную в [2], согласно которой особенности в температурном и концентрационном поведении кинетических коэффициентов в  $\text{GeTe}:\text{Te}$  связаны с образованием квазилокальных состояний в валентной зоне. Обнаруженные ранее двукратно заряженные (относительно заряда атомов подрешетки) ионы  $\text{Sn}^{4+}$  в разбавленных сплавах  $\text{Pb}(\text{Sn})\text{S}$  и  $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Se}$   $p$ -типа проводимости [3] позволили авторам [2] допустить, что формируют предполагаемые состояния  $s$ -уровни атомов Ge, которые при определенных условиях способны отдавать свои электроны на компенсацию дырок в валентной зоне, образуя ионы  $\text{Ge}^{4+}$ .

Мы продолжили развивать эту идею, принимая во внимание, что в течение последних лет были обнаружены новые эффекты в полупроводниках  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , которые, на наш взгляд, могут быть полезными для понимания механизма образования указанных выше состояний. Прежде всего обратим внимание на определенное сходство в поведении кинетических коэффициентов двух материалов группы  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , содержащих металлические вакансии, —  $\text{GeTe}$  [4,5] и твердого раствора  $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$  [6]: немонотонное изменение в обоих материалах коэффициентов термоэдс и электропроводности с концентрацией дырок при низких температурах, свидетельствующее о наличии дополнительного механизма рассеяния в области сильного легирования; исчезновение этой аномалии при высоких температурах; одинаковый характер температурного поведения коэффициента Холла. Различия проявляются в основном потому, что избыточные атомы Te в  $\text{GeTe}$ , по-видимому, имеют больше возможностей для своего встраивания в решетку, поэтому их растворимость в этом веществе несравненно выше [5,6], и, следовательно, значительно шире рамки, в которых

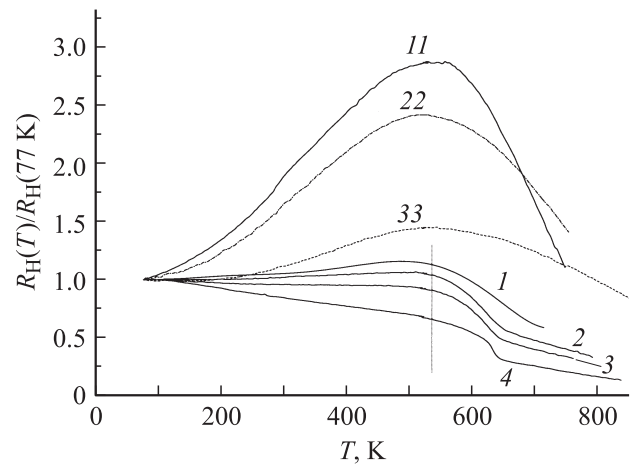


Рис. 3. Влияние компонента  $\text{A}^{\text{IV}}$  в полупроводниках  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  на температурное поведение коэффициента Холла  $R_H$  на примере данных для теллуридов Ge и Pb–Sn. (1, 2, 3, 4) — образцы  $\text{GeTe}$  (см. таблицу); (11, 22, 33) — образцы  $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ , содержащие соответственно 0.3% Te [6], 2 и 4% (Na+Te) (результаты для двух последних образцов готовятся к публикации).

происходят качественные изменения в свойствах образцов. Это позволяет наблюдать дополнительные эффекты, которые и в указанном выше твердом растворе, и в других материалах на основе  $\text{PbTe}$  оказываются нереализуемыми. Например, более сложный вид в  $\text{GeTe}$  имеет кривая легирования. По экспериментальным данным [2] различаются три диапазона с разной эффективностью акцепторного действия вакансий: начальная область с эффективностью „две дырки на вакансию“, т.е. 2:1, затем область концентраций Te, отвечающая фактически стабилизации плотности свободных дырок, и, наконец, область предельных уровней легирования с эффективностью 1:1. Такого разнообразия в акцепторной активности металлических вакансий в материалах на основе  $\text{PbTe}$  не наблюдается. С этой особенностью  $\text{GeTe}$  можно связать и другое отличие, которое проявляется в температурных зависимостях коэффициента Холла  $R_H(T)$ . Рис. 3 иллюстрирует характер температурного изменения эффекта Холла в относительных единицах для  $\text{GeTe}$  и твердого раствора  $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$  при варьировании плотности дырок. В образцах  $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ , так же как в  $\text{PbTe}$  [7,8] и в ранее исследованных образцах данной системы с малым содержанием Sn [9], не удается наблюдать падения коэффициента Холла в области невысоких температур, тогда как в образцах  $\text{GeTe}$  оно имеет место (кривые 3, 4) и, как показывают экспериментальные результаты [5], выглядит очень убедительным. Что касается общих закономерностей в поведении коэффициента Холла в материалах  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , прежде всего — это наличие экстремума, в сопоставляемых материалах он наблюдается при очень близких температурах,  $\sim 535 \text{ К}$ . Таким образом, существование одинаковых качественных особенностей в свойствах

дает возможность полагать, что резонансный уровень в валентной зоне обоих термоэлектриков имеет одну природу — своим происхождением он обязан металлической вакансии. Такое заключение было сделано в [6] для объяснения обнаруженной в  $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$  аномально высокой активности вакансии (4:1) в прямой связи с наличием большого содержания олова. Поскольку различие в энергиях внешних  $s$ - и  $p$ -электронов в ряду атомов Pb, Sn, Ge уменьшается, появление уровня в валентной зоне GeTe, заполненного  $s$ -электронами соседнего с вакансией атома металла, представляется достаточно вероятным. При замене Ge на Sn резонансный уровень оказывается ближе к вершине валентной зоны, заполняют его  $p$ -электроны соседнего атома Sn, поэтому в валентной зоне появляются две дополнительные дырки.

Таким образом, образование одиночной металлической вакансии в GeTe приводит к созданию двух свободных дырок и двух локализованных электронов, энергетический уровень которых лежит ниже уровня Ферми. Ситуация, когда при легировании плотность дырок в валентной зоне совпадает с плотностью локализованных электронов, наблюдается до тех пор, пока уровень Ферми не подойдет вплотную к полосе локализованных состояний, после чего процесс генерации свободных носителей заряда приостанавливается. Дальнейшее образование активных одиночных вакансий и связанных с ними электронных примесных состояний становится невозможным. Начинается компенсация носителей заряда: вновь введенная вакансия Ge вместо двух свободных носителей создает две локализованные дырки на  $s$ -уровне атома Ge, формируя бивакансию — комплекс  $[V_{\text{Ge}}^{2-}\text{Ge}^{4+}V_{\text{Ge}}^{2-}]$ . Одна вакансия приобретает заряд (-2), создавая две свободные дырки, а вторая приобретает такой же заряд, принимая два  $s$ -электрона Ge и создавая две локализованные дырки. Незменность холловской концентрации в процессе дальнейшего легирования будет сохраняться до тех пор, пока все одиночные вакансии не окажутся связанными в бивакансии. В этом случае концентрация бивакансий будет равна концентрации ионов  $\text{Ge}^{4+}$  и соответственно половине полной концентрации вакансий, т.е. 1/2 концентрации избыточного Te. Коэффициент заполнения примесных состояний принимает значение 1/2, когда концентрация одиночных вакансий составляет половину от их максимального числа, определяемого холловской концентрацией дырок в области стабилизации (с учетом двух дырок на вакансию).

После того как электронная полоса оказывается опустошенной, процесс легирования возобновляется, только в этом случае растворение атомов Te будет происходить путем образования бивакансий. Теперь две соседние вакансии определяют атом Ge, способный отдавать свои  $s$ -электроны. Поэтому одна вакансия создает две дырки в валентной зоне, а две дырки другой вакансии, как и прежде, будут компенсироваться  $s$ -электронами атома металла. Таким образом, на один дополнительный атом Te будет приходиться одна свободная и одна

локализованная дырки. Плотность примесных состояний будет возрастать.

Это — идеализированное описание процесса акцепторного легирования соединения GeTe при низких температурах. В реальности процессы генерации и компенсации свободных носителей заряда могут частично перекрываться, не будет образцов, содержащих только одиночные вакансии или только бивакансии; при каждой температуре для каждой заданной концентрации избыточного Te будет свое соотношение между концентрациями тех и других дефектов, неизменной при всех температурах будет оставаться полная плотность примесных состояний и соответствующая ей суммарная концентрация выделенных атомов  $\text{Ge}^{2+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$ .

Повышение температуры, как показывает поведение коэффициента Холла для концентраций из области стабилизации, вызывает электронный обмен между валентной зоной и полосой примесных состояний, имеющий преимущественное направление, определяемое степенью заполнения примесных состояний носителями заряда. Это свидетельствует о том, что в системе дефектов начались электронные процессы. В образцах с возрастающим коэффициентом Холла  $R_H$ , содержащих преимущественно одиночные вакансии, под влиянием термической активации происходит заброс двух электронов с примесного уровня в валентную зону. Это означает, что ближайший к вакансии атом Ge переходит в состояние  $\text{Ge}^{4+}$ , в примесной полосе появились две дырки. Заряженное состояние атома Ge нестабильно, поскольку не отвечает конфигурации содержащего бивакансию комплекса, вызывающего его образование, поэтому при наличии энергии активации начинается двухэлектронный обмен между состояниями  $\text{Ge}^{2+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$ , т.е. реализуется движение электронных пар по примесной полосе, с ростом температуры увеличивающее свою интенсивность. Прежде двухэлектронный обмен был обнаружен для состояний  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  в разбавленном твердом растворе  $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Se}$   $p$ -типа проводимости прямым методом эффекта Мёссбауэра [3]. Его существование рассматривается в качестве подтверждения высказанного ранее заключения, что энергия Хаббарда на двухэлектронных примесных уровнях в материалах  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  отрицательная [10].

Перезарядка атомов Ge, структурно отличающихся от обычных атомов металла в решетке, происходит также в образцах, в которых начальное заполнение (соответствующее низким температурам) примесных состояний электронами меньше 1/2 и преобладающим видом дефектов являются бивакансии. Два электрона из валентной зоны активируются в примесную полосу, плотность зонных дырок растет. Атом  $\text{Ge}^{4+}$ , входящий в комплекс с двумя вакансиями, заполняет свои  $s$ -состояния и оказывается теперь в не свойственном его новому заряду положении в кристалле. Поэтому он отдает принятые электроны ближайшему иону  $\text{Ge}^{4+}$ , и процесс перезарядки неэквивалентных атомов Ge повторяется. Полная плотность примесных состояний при этом сохраняется, меняется лишь их коэффициент заполнения, стремясь при

приближении температуры к  $T \approx 535$  К (температура экстремума на кривых  $R_H(T)$ ) к величине  $1/2$ . Действительно, при заполнении примесных состояний на половину преимущественная активация носителей заряда в одном (любом) направлении прекращается. Рост (падение) коэффициента Холла с температурой замедляется и на кривых  $R_H(T)$  появляется насыщение, что и показывают экспериментальные кривые рис. 3 и в более полном объеме результаты [5]. Двухэлектронный обмен при указанной температуре достигает максимальной в данном образце интенсивности, после чего электронные процессы в образцах GeTe претерпевают существенные изменения. Достаточно указать на резкое падение с температурой коэффициента Холла, фиксируемое для всех образцов в диапазоне от 535 К до температуры фазового перехода, и более крутой рост коэффициента термоэдс при этих температурах, который иллюстрируют графические данные, представленные в той же работе [5]. Можно предположить, что указанная температура снимает ограничение на одноэлектронный обмен между примесными и зонными состояниями [2], величина  $kT$  становится порядка энергии притяжения частиц на двухэлектронном уровне. Поэтому, если температура продолжает повышаться, гибридизация состояний делокализованных и локализованных носителей заряда кардинально увеличивает свою интенсивность, вблизи уровня Ферми формируется пик плотности состояний. Возникают новые квазичастицы с большой эффективной массой. Аналогичный процесс, только другого генезиса, имеет место в материалах с тяжелыми фермионами. В [5] была сделана попытка оценить эффективную массу плотности состояний на уровне Ферми методом 4 кинетических коэффициентов в сильно легированном образце вблизи температуры фазового перехода (ФП). Результаты показали ее сильный рост. Наиболее убедительным аргументом в пользу появления тяжелых квазичастиц представляется температурное падение коэффициента Холла во всех образцах при  $T > 535$  К. Невозможно предложить какие-либо доказательства, что оно связано с ростом концентрации дырок, в то время как в рамках предлагаемой модели оно находит естественное объяснение: уменьшение фактора Холла  $A$  [5]. Если принять его значение при  $T \leq 535$  К близким к 1, то последующее уменьшение  $A$  для ряда исследованных образцов может быть представлено кривыми на рис. 4. Прохождение ФП изменяет ход кривых, свидетельствуя, что в кубической решетке фактор Холла имеет более высокие значения.

Предварительный анализ экспериментальных результатов для твердых растворов GeTe с BiTe показывает, что мы имеем дело с материалами, в энергетическом спектре которых появились существенные отличия, связанные с тем, что теперь к формированию резонансных состояний имеют отношение примесные атомы Bi, которые могут отдавать на связь с Te до трех валентных электронов. В данной работе мы ограничимся лишь иллюстрацией некоторых изменений в кинетических эффектах, подтверждающих вышесказанное заключение.

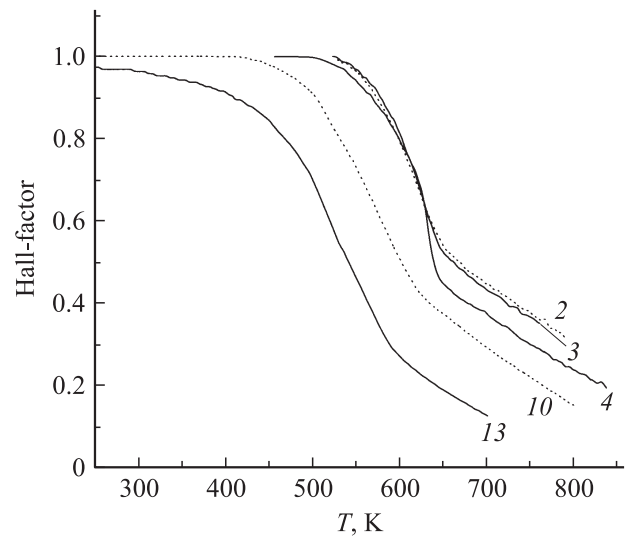


Рис. 4. Изменение фактора Холла с температурой в исследованных материалах. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

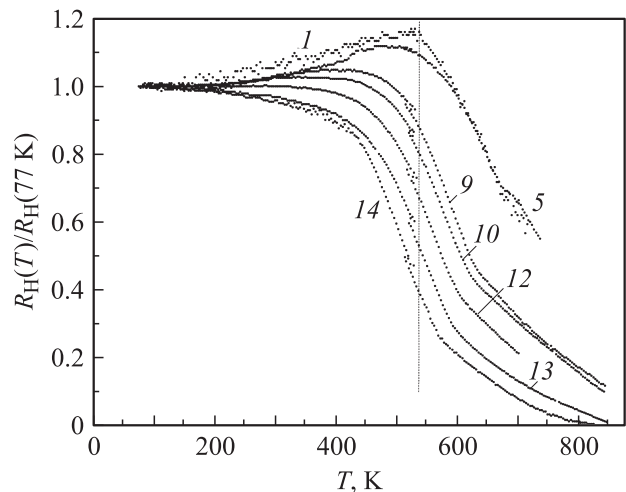
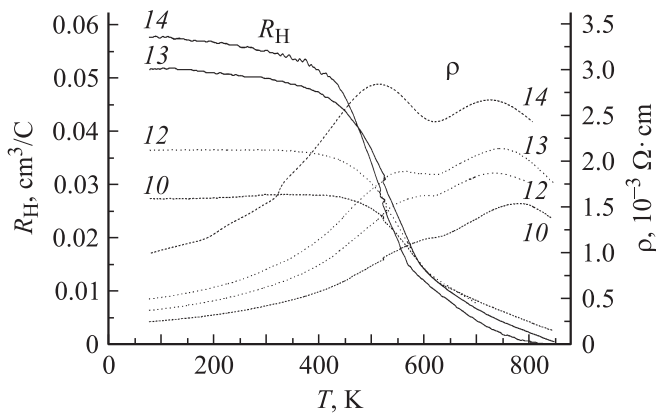


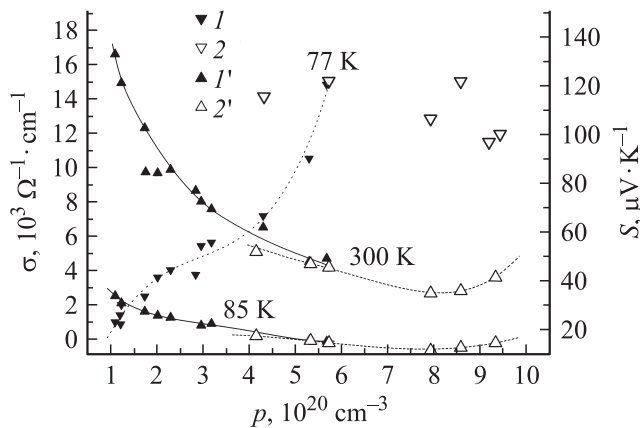
Рис. 5. Коэффициент Холла как функция температуры в зависимости от содержания Bi. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Прежде всего уменьшилась концентрация дырок (см. таблицу) и претерпела изменение температурная зависимость коэффициента Холла (рис. 5): характерная картина (рис. 3) с не зависящим от температуры максимумом (минимумом) отсутствует. Крутое падение коэффициента Холла с температурой начинается раньше, сдвиг к более низким температурам тем значительнее, чем больше содержание Bi и соответственно выше уровень компенсации дырок. В начальной области температур можно отметить слабое падение коэффициента Холла с температурой в образцах с концентрацией висмута  $N_{Bi} \geq 6$  ат%, для остальных образцов  $R_H \approx \text{const}(T)$ .

Так же раньше по температуре в твердых растворах  $\text{Ge}_{0.95-x}\text{Pb}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te}$  начинается участок крутого хода



**Рис. 6.** Изменение коэффициента Холла и удельного сопротивления с температурой в материалах на основе GeTe с Bi. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.



**Рис. 7.** Концентрационные зависимости электропроводности  $\sigma$  (1, 2) и термоэдс  $S$  (1', 2') для исследованных материалов  $\text{Ge}_{0.95-x}\text{Pb}_{0.05}\text{Bi}_x\text{Te}$  (1, 1') и GeTe (2, 2').

кривых  $S(T)$ . В сильно компенсированных образцах он следует фактически от 100 К и имеет крутизну, несравненно большую, чем в GeTe (рис. 2). В этих образцах при  $T > 700$  К коэффициент термоэдс сначала замедляет рост, а потом меняет знак своего температурного изменения на обратный. Еще раньше появляется рост  $\kappa$  (рис. 2). Если к этому добавить, что в образцах с  $N_{\text{Bi}} = 6-7$  ат% коэффициент Холла при  $T > 700$  К быстро уменьшается и при 850 К приближается к нулевой отметке (рис. 6), появляются основания связывать указанные особенности с влиянием собственных носителей заряда.

Удельное сопротивление  $\rho$  образцов с Bi имеет хорошо выраженный максимум, который затем переходит в спад в широкой области температур, предвещающей ФП (рис. 6). После ФП  $\rho$  продолжает расти, только с меньшей скоростью, вплоть до появления собственных носителей заряда. Такого рода особенность, но гораздо более слабую, наблюдали и в GeTe [5]. Если содержание Bi велико, область ФП отчетливо видна и на

кривых  $S(T)$ ,  $\kappa(T)$  (рис. 2). Понижение термоэдс вместе с ростом электропроводности может указывать на рост плотности носителей заряда, провоцируемый переходом к кубической решетке.

Согласно экспериментальным данным, в образцах с Bi ограничения на обмен носителями между примесью и зоной если и существуют, то в более узкой области низких температур. При высоких концентрациях Bi заметная гибридизация начинается уже с  $T \approx 250$  К, когда проявляются падение коэффициента Холла и крутой рост термоэдс; не случайно на концентрационной кривой  $S$  (рис. 7) хорошо видно возрастание наклона с уменьшением концентрации дырок по мере роста температуры от 85 до 300 К. При меньших концентрациях Bi запаздывание эффектов, связанных с ростом гибридизации, очевидно, происходит из-за уменьшения плотности резонансных состояний.

На основании имеющихся данных можно предположить, что примесные состояния в валентной зоне, ответственные за компенсацию дырок, образуются в случае, когда два атома примеси Bi располагаются в решетке рядом с вакансией металла и получают возможность отдать третий  $p$ -электрон в валентную зону. Чем ниже концентрация Bi, тем меньше вероятность такой конфигурации. Поэтому наблюдаемый эффект компенсации падает с понижением концентрации примеси, при введении 1 ат% Bi плотность дырок не изменяется.

При высоком содержании Bi может оказаться, что большая часть металлических вакансий, имеющих в исходном образце GeTe (в нашем случае их концентрация составляет  $\sim 2.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), занимает отмеченные позиции в решетке, поэтому эти вакансии свободных носителей не дают, дырки локализуются в примесных состояниях. В настоящее время мы не можем еще говорить о конкретной роли собственных и примесных дефектов в формировании примесного спектра, многие вопросы требуют дальнейшего изучения. Полезная информация может быть получена при варьировании концентрации вакансий в образцах с неизменным количеством Bi, чрезвычайно интересны исследования зарядового состояния примесных атомов и их структурных позиций.

## 5. Заключение

Показано, что введение 4–5 мол% BiTe в твердый раствор  $\text{Ge}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Te}$  повышает термоэлектрическую эффективность до значений  $ZT = 1.5$  в диапазоне 670–800 К. Этому способствует уменьшение концентрации дырок, получение высоких значений термоэдс и низкой теплопроводности решетки.

В работе получила развитие модель резонансных состояний для описания энергетического спектра дырок в GeTe:Te:

— установлено, что в образовании данных состояний участвуют вакансии металла и соседний атом Ge, отдающий на примесный уровень  $s$ -электроны; примесный уровень расположен ниже вершины валентной зоны и

в начальной области концентраций избыточного Те не влияет на низкотемпературный перенос заряда и тепла;

— в связи с наличием трех областей легирования с разной эффективностью акцепторного действия сверхстехиометрических атомов Те рассмотрена трансформация дефектов при повышении их концентрации и ее влияние на энергетический спектр и плотность свободных дырок;

— совпадение химического потенциала с энергией примесных состояний вызывает резонансное рассеяние, однако одноэлектронный обмен между примесной и валентной зонами при невысоких температурах ограничен отрицательной энергией Хаббарда для частиц на двухэлектронном уровне дефектов; двухэлектронный обмен с валентной зоной под действием термической активации приводит к движению носителей по примесной полосе, связанному с перезарядкой атомов Ge, находящихся в структурно неэквивалентных позициях в решетке.

Повышение температуры до значений  $T > 535$  К снимает ограничение на электронный обмен с валентной зоной, что приводит к сильной гибридизации локализованных и делокализованных состояний. Вблизи уровня Ферми формируется пик плотности состояний, возникают новые квазичастицы с большой эффективной массой. Аналогичный процесс, только другого генезиса, имеет место в материалах с тяжелыми фермионами. Естественное объяснение находит наблюдаемое во всех образцах резкое падение коэффициента Холла при  $T > 535$  К: уменьшение фактора Холла.

Введение Bi делает эти атомы причастными к образованию примесных состояний, вызывающих компенсацию свободных дырок. При  $N_{\text{Bi}} \geq 5$  ат% интенсивная гибридизация примесных и зонных состояний начинается при более низких температурах, поэтому в рабочем температурном диапазоне повышение термоэдс становится значительным, что и приводит к выигрышу в термоэлектрической эффективности  $ZT$ .

## Список литературы

- [1] Т.Б. Жукова, Ю.А. Логачёв, Л.М. Сысоева. ФТП, **20**, 280 (1978).
- [2] И.А. Драбкин, О.Е. Квятковский, Б.Я. Мойжес, Л.М. Сысоева. ФТП, **21**, 188 (1987).
- [3] Ф.С. Насрединов, Л.В. Прокофьева, П.П. Серёгин. ЖЭТФ, **87**, 951 (1984).
- [4] Н.Н. Ерасова, В.И. Кайданов, И.А. Черник, Л.М. Сысоева, Е.Я. Лев, Н.В. Колomoец. ФТП, **3**, 1289 (1969).
- [5] Б.Ф. Грузинов, П.П. Константинов, Б.Я. Мойжес, Ю.И. Равич, Л.М. Сысоева. ФТП, **10**, 497 (1976).
- [6] Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, Д.А. Пшеней-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП, **44**, 742 (2010).
- [7] А.А. Андреев, В.Н. Радионов. ФТП, **1**, 183 (1967).
- [8] И.А. Черник, В.И. Кайданов, М.Н. Виноградова, Н.В. Колomoец. ФТП, **2**, 773 (1968).
- [9] Г.Т. Алексеева, Б.Г. Земсков, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, К.Т. Уразбасва. ФТП, **26**, 358 (1992).

- [10] Ю.В. Андреев, К.И. Гейман, И.А. Драбкин, А.В. Матвеевко, Е.А. Можаяев, Б.Я. Мойжес. ФТП, **9**, 1873 (1975).

Редактор Л.В. Шаронова

## Resonance states, heavy quasi-particles and thermoelectric figure of merit of $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ materials

L.V. Prokofieva, Yu.I. Ravich<sup>+</sup>, D.A. Pshenay-Severin, P.P. Konstantinov, A.A. Shabaldin

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
<sup>+</sup> St. Petersburg State Polytechnic University,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** In solid solutions based on GeTe with Bi and Pb impurities high values of the thermoelectric figure of merit were obtained. The maximum value of  $ZT = 1.5$  was obtained in  $\text{Ge}_{0.9}\text{Pb}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$  at 670–800 K. This result was reached due to the decrease of the hole concentration, the increase of the Seebeck coefficient and the diminution of the lattice thermal conductivity. In interpretation of experimental data main attention was paid to peculiarities of hole energy spectrum in initial GeTe. The model of resonant levels formed by Ge atoms and metal vacancies was further developed. The defect types and their transformation as a function of temperature and overstoichiometric Te concentration were considered. The experimental results allowed one to assume that the interaction of localized and free charge carriers at elevated temperatures led to the strong hybridization and formation of heavy quasi-particles, very similar to the situation in heavy fermion systems.