

## МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА И ТЕПЛОТЫ В КРИСТАЛЛАХ SnTe и Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te

Г.З. БАГИЕВА, Г.Д. АБДИНОВА, Н.Б. МУСТАФАЕВ, Д.Ш. АБДИНОВ

Институт Физики им. Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана,

Баку, Азербайджан

bagieva-gjulandam@mail.ru

Показано, что электрические свойства SnTe и Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te в интервале 77-300 К хорошо объясняются наличием в подрешетке олова этих кристаллов электроактивных вакансий с концентрацией до 10<sup>21</sup> см<sup>-3</sup> и моделью двух валентных зон. Теплопроводность осуществляется колебаниями решетки и электронами проводимости. Вакансии и дефекты, созданные атомами Mn, играют существенную роль в тепловом сопротивлении.

**Ключевые слова:** стехиометрия, валентная зона, отжиг, вакансия, тепловое сопротивление.

**PACS:** 73.60.Bd; 72.80.Jc; 73.40.Gk

### ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы теллурида олова являются перспективными материалами для термо- и фотоэлектрических преобразователей. Эти материалы имеют сложную валентную зону и кристаллизуются с отклонением от стехиометрии, и их образцы содержат электрически активные вакансии в подрешетке олова с концентрацией до ~10<sup>21</sup> см<sup>-3</sup> [1,2]. Однако механизмы переноса электричества и теплоты в SnTe и его твердых растворах, влияние вакансий на эти явления недостаточно выяснены.

В настоящей работе получены монокристаллы SnTe и Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te ( $x=0,0025; 0,005; 0,01; 0,02; 0,04$ ) и исследованы их электропроводность  $\sigma$ , коэффициент термоэдс  $\alpha$  и теплопроводность  $\chi$  в интервале 77-300К с целью получения сведений о механизме переноса электрического заряда и теплоты. Опыты проводились на неотожженных и отожженных при 473, 573, 773 К в среде спектрально чистого аргона в течение 120 часов образцах.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости электропроводности  $\sigma$  неотожженных образцов Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, коэффициента термоэдс  $\alpha$  образцов SnTe, непрошедших отжиг и прошедших отжиг при 473, 573 и 773 К, и решеточного теплового сопротивления  $W_p=1/\chi_p$  образцов Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, отожженных при 773 К, представлены на рис.1-2 и, соответственно, в таблице.

Видно, что  $\sigma$  неотожженных образцов с ростом температуры уменьшаются. Измерения показали, что аналогичные  $\sigma(T)$  имеют и образцы, отожженные при 473, 573 и 773 К. С ростом температуры отжига  $\sigma$  образцов SnTe и образцов с  $x=0,0025$  несколько растет, а для остальных образцов уменьшается; с ростом концентрации марганца  $\sigma$  падает. Температурные зависимости коэффициента термоэдс SnTe имеют минимумы при ~190-200К. Аналогичные минимумы наблюдались и на  $\alpha(T)$  неотожженных образцов с  $x=0,0025$  и 0,005 и отожженного при 773 К образца с  $x=0,04$ . Во всех случаях с ростом

температуры отжига значения  $\alpha$  образцов при данной температуре падает.

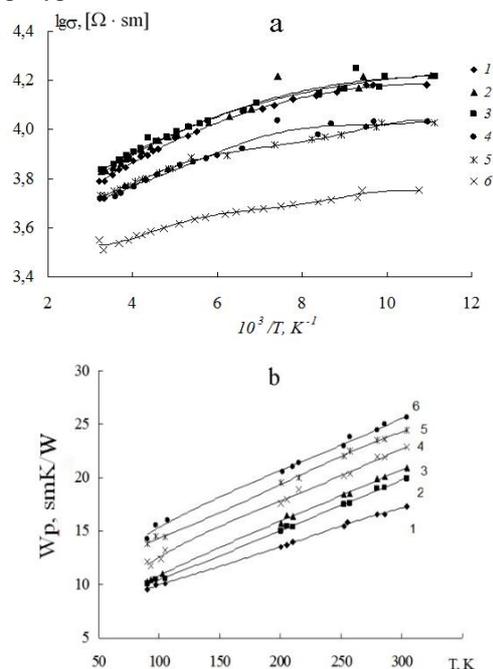


Рис.1. Температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  (а) и решеточного теплового сопротивление  $W_p$  (б) образцов кристаллов Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te:  $x=0$  (1); 0,0025 (2); 0,005 (3); 0,01 (4); 0,02 (5); 0,04 (6).

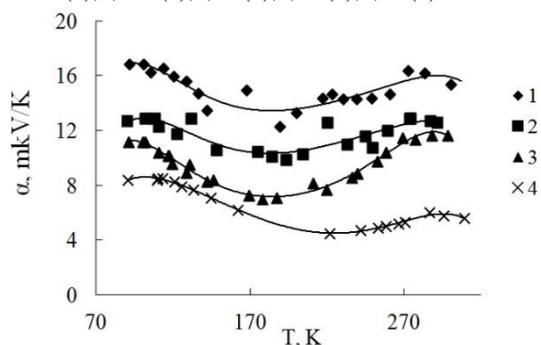


Рис.2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс кристаллов SnTe, непрошедших (1) и прошедших отжиг при 473(2), 573(3), 773 К (4).

Таблица

Электропроводность ( $\sigma$ , Ом/см), коэффициент термо-э.д.с. ( $\alpha$ , мкВ/К), общая ( $\chi$ ), решеточная ( $\chi_p$ ), электронная ( $\chi_{эл}$ ) составляющие теплопроводности (Вт/(см К)) и добавочное тепловое сопротивление  $W_p$ , см К/Вт) образцов  $Sn_{1-x}Mn_xTe$

X	$\sigma$	$\alpha$	$\chi \times 10^2$	$\chi_p \times 10^2$	$\chi_{эл} \times 10^2$	$\sigma$	$\alpha$	$\chi \times 10^2$	$\chi_p \times 10^2$	$\chi_{эл} \times 10^2$	$\Delta W_0$
	~90 К					~305 К					
0	21875	8.7	14.58	10.35	4.23	7086	5.6	10.89	5.77	5.12	6.3
0.0025	18005	15.9	13.41	9.95	3.46	6884	19.0	9.97	5.02	4.95	6.1
0.005	12037	10.9	12.02	9.72	2.30	4622	13.6	8.21	4.78	3.33	5.9
0.01	9039	10.8	10.01	8.28	1.73	3782	17.8	7.02	4.37	2.65	7.3
0.02	4521	7.3	8.04	7,17	0.87	2250	15.7	5.71	4.09	1.62	9.2
0.04	4374	8.0	7.57	6.73	0.84	1793	19.0	5.29	3.90	1.39	10.6

С ростом температуры для всех образцов общая теплопроводность уменьшается. Линейный характер температурных зависимостей теплового сопротивления решетки, вычисленного из соотношения

$$\chi_p = \chi - \chi_{эл} = \chi - L\sigma T$$

свидетельствует о том, что тепловое сопротивление создается, в основном, за счет фонон-фононного рассеяния. Здесь  $\chi$ ,  $\chi_p$ , - общая, решеточная и электронная теплопроводности,  $\sigma$ - электропроводность, L- число Лоренца.

Согласно модели двух валентных зон [1] валентные зоны SnTe при ~100К разделены энергетическим зазором, равным 0,03 эВ, легкие дырки имеют эффективную массу ~0,4  $m_0$ , подвижность ~ 3500 см<sup>2</sup>/(В·сек), а также тяжелые дырки - эффективную массу ~3  $m_0$  и подвижность ~ 50 см<sup>2</sup>/(В·сек). С ростом температуры ширина запрещенной зоны и зазор между двумя максимумами валентных зон с одинаковой скоростью уменьшаются. Поэтому с ростом температуры вклад тяжелых дырок в проводимость увеличивается и, начиная с температуры, соответствующей минимуму на кривой  $\alpha(T)$ , термоэдс с температурой растет. Об этом свидетельствует и  $\sigma(T)$  образцов. Как видно из рис.1, начиная с ~180К, зависимость  $\sigma$  образцов от температуры усиливается, что вероятно связано с ростом вклада тяжелых дырок в проводимость. С ростом температуры отжига  $\sigma$  образца при данной температуре растет, а  $\alpha$  уменьшается. Это обусловлено тем, что с отжигом концентрация дефектов и, соответственно, концентрация носителей тока в образце уменьшается, а подвижность носителей тока растет. Одной из аномалий электрических свойств SnTe является то, что при увеличении концентрации дырок от  $2 \times 10^{20}$  до  $8 \times 10^{20}$  см<sup>-3</sup> коэффициент термоэдс растет при постоянной температуре [1]. Однако,  $\alpha$  при концентрациях дырок меньше  $2 \times 10^{20}$  см<sup>-3</sup> падает с ростом концентрации носителей тока. В связи с тем, что концентрация дырок, отожженных при 773К образцов близка к

значению, выше которого  $\alpha$  растет с повышением концентрации, с ростом температуры отжига, приводящей к уменьшению концентрации дырок, термоэдс образца падает. Введенные в SnTe атомы Mn, располагаясь в вакансиях подрешетки олова, приводят к уменьшению  $\sigma$  и  $\alpha$ . Уменьшение концентрации дырок сопровождается и уменьшением коэффициента термоэдс. Такая "аномальная" зависимость  $\alpha$  от концентрации дырок согласуется с результатами [1] и объясняется моделью двух валентных зон.

Из-за сходство валентных зон можно принять, что, как и в случае  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  [4], с ростом концентрации марганца в  $Sn_{1-x}Mn_xTe$  зоны легких дырок приближаются к зоне тяжелых дырок, вследствие чего вклад тяжелых дырок в электропроводность и термоэдс увеличивается. Это приводит к росту  $\alpha$  и уменьшению  $\sigma$ .

В кристаллах  $Sn_{1-x}Mn_xTe$  кроме вакансий в подрешетке олова существуют деформационные и другие дефекты, возникающие при получении кристаллов и изготовлении из кристаллических слитков образцов. С отжигом концентрация этих дефектов и, соответственно, концентрация носителей тока в образце уменьшается, а подвижность носителей растет.

Эти данные показывают, что аномалии, наблюдаемые в электрических свойствах SnTe, имеют место и в  $Sn_{1-x}Mn_xTe$ . При этом, и в этом случае, наблюдаемые особенности в электрических свойствах удовлетворительно объясняются моделью двух валентных зон.

Структурные вакансии в подрешетке олова SnTe и  $Sn_{1-x}Mn_xTe$  дефекты, созданные атомами Mn, рассеивая фононы, приводят к дополнительному тепловому сопротивлению. Тепловое сопротивление кристалла с небольшим количеством точечных дефектов при высоких температурах представляется в виде

$$W_p = W_0 + D/c^2$$

где D и c- постоянные,  $W_0$ - теплосоппротивление кристалла без дефектов. Из этого уравнения следует,

что точечные дефекты дают постоянный вклад в теплосоппротивление  $\Delta W_0$ . Поэтому, значение  $\Delta W_0$  можно определить экстраполяцией зависимости  $W_p$  от  $T$  в области низких температур. Эти значения  $\Delta W_0$  приведены в таблице. Видно, что с ростом концентрации Mn до  $x=0,005$   $\Delta W_0$  несколько уменьшается, а при  $x>0,005$   $\Delta W_0$  растет. Атомы Mn при  $x\leq 0,005$ , располагаясь в вакансиях в подрешетке олова, приводят к уменьшению концентрации дефектов и  $\Delta W_0$ , а при  $x>0,005$  атомы Mn, сами создавая дефекты приводят к росту  $\Delta W_0$ .

Таким образом, выяснено, что влияние температуры, атомов Mn и отжига на  $\alpha$ ,  $\sigma$  кристаллов SnTe,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  удовлетворительно объясняются наличием в подрешетке олова вакансий и моделью двух валентных зон. Тепло в этих кристаллах переносится как колебаниями решетки, так и электронами проводимости, а в тепловом сопротивлении значительную роль играют дефекты, созданные вакансиями и атомами марганца.

- 
- [1] *В.И. Кайданов, И.А. Черник, Б.А. Ефимова.* ФТП, 1967.1. 869-879
- [2] *M.R. Lorenz, D.M. Jepsen.,* J. Phys. Chem. Solids. 1965. 26. 1177-1179
- [3] *Г.З. Багиева, Г.Д. Абдинова, Н.Б. Мустафаев, Д.Ш. Абдинов.* Неорг. матер. 2017.53. 351-353
- [4] *Г.З. Багиева, Г.Д. Абдинова, Н.Б. Мустафаев, Д.Ш. Абдинов.* ФТП, 2013.47. 289-292