

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ЭЛЕМЕНТАМИ V ГРУППЫ

**Ш.Б. Атакулов, С.М. Отажонов, Р.Т. Расулов,
Н. Розиюнова, Х. Илхомхужаева**

*Ферганский государственный университет
Узбекистан*

Поступила в редакцию 29.04.2009

В пленках PbTe исследованы зависимости холловских концентраций и подвижностей носителей заряда, коэффициентов термо ЭДС и теплопроводности от количества вводимых примесей Bi и Sb. Определены оптимальные условия легирования, при которых достигается высокая термоэлектрическая эффективность.

Интерес к исследованию свойств вакуумных конденсатов PbTe вызван их использованием в качестве *n*-ветвей пленочных термопреобразователей [1 – 3]. Приборная реализация пленок определяется их термоэлектрической эффективностью $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$ (σ – электропроводность; α и χ – коэффициенты термо ЭДС и теплопроводности). Наивысшие значения параметра $\alpha^2 \sigma$ присущи пленкам PbTe на полиимиде, сконденсированным при температурах подложки $T_c \approx 620 \div 640$ К [2, 3]. Для состава PbTe <PbI₂> величина $\alpha^2 \sigma$ достигает $40 \div 55$ мкВт/К²·см (холловская концентрация электронов $n_H \approx (1 \div 2) \cdot 10^{19}$ см⁻³), что по-видимому, является технологическим пределом для пленок PbTe. Очевидная эффективность применения пленок в термоэлектричестве стимулирует поиск способов увеличения параметра Z в условиях ограниченности значений параметра $\alpha^2 \sigma$. Известно, что задача сводится к увеличению в пленках отношения μ / χ (μ – подвижность носителей заряда) [4]. Практически это можно реализовать легированием материала пленок такими примесями, которые, сильно рассеивая фононы, снижали теплопроводность решетки и слабо влияли на подвижность носителей заряда.

Перспективность легирования кристаллов PbTe висмутом [5] стимулирует исследования термоэлектрических и теплофизических свойств пленок, легированных элементами V группы, в частности, висмутом и сурьмой. Нами изучена термоэлектрическая эффективность слоев PbTe <Bi> и PbTe <Sb>, полученных термовакуумным испарением меха-

нических смесей PbTe + Bi, PbTe + BiTe, PbTe + Bi₂Te₃, PbTe + Sb, PbTe + SbTe и PbTe + Sb₂Te₃. Исходная шихта PbTe содержала от 0,1 до 6 вес.% добавки с элементом V группы: Максимальное содержание Bi в шихте составляло $2,5 \cdot 10^{21}$ см⁻³, а Sb – $4 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Пленки конденсировались на слюду и полиимид по технологии, подробно описанной в [1 – 3]. Измерения термоэлектрических параметров и теплопроводности пленок проводилось по методике [1] и имели точность ~7 – 8%.

Согласно данным [5] Bi в PbTe оказывает амфотерное действие и при малом содержании Bi кристаллы имеют *p*-тип проводимости, что связано с акцепторной природой иона Bi⁻³ в подрешетке теллура [6]. В наших экспериментах все пленки имели устойчивый *n*-тип проводимости. Отсутствие заметного проявления амфотерности, которое приводило бы к *p*-типу проводимости, вызвано тем, что минимальное содержание Bi или Sb в исходной шихте составляло не менее $2 \cdot 10^{19}$ см⁻³, соответствующее минимальному содержанию легирующей добавки 0,1 вес.%.

Зависимости холловской концентрации электронов в пленках от концентрации атомов Bi и Sb в исходной шихте даны на рис. 1. В пленках, полученных из шихты состава PbTe <BiTe>, при концентрации атомов висмута $N_{Bi} < 2 \cdot 10^{20}$ см⁻³! на каждый выводимый атом Bi в зоне проводимости появляется один электрон. При легировании шихты атомарным Bi такая пропорция отсутствует – концентрация электронов меньше концентрации вводимых атомов Bi. (Еще слабее донорное воздействие висмута в пленках

$\text{PbTe} < \text{Bi}_2\text{Te}_3 >$, что, по-видимому, связано с компенсирующим воздействием избытка Te в конденсатах, так как при использованных нами температурах испарения Bi_2Te_3 фракционирует на BiTe и Te_2 [7]. Пленки $\text{PbTe} < \text{Bi}_2\text{Te}_3 >$ не показали заметных практических свойств и данные для них не приведены). Различия в зависимости $n_H(N_{\text{Bi}})$ в пленках $\text{PbTe} < \text{BiTe} >$ и $\text{PbTe} < \text{Bi} >$ объясняются тем, что в последнем случае имеет место самокомпенсация за счет отсутствия преимущественного расположения атомов Bi в подрешетке свинца и проявления амфотерности. В пленках, легированных Sb, проследить однозначную корреляцию в зависимости $n_H(N_{\text{Sb}})$ с сортом вводимой примесной добавки не удалось, поэтому кривая 3 отражает всю совокупность данных.

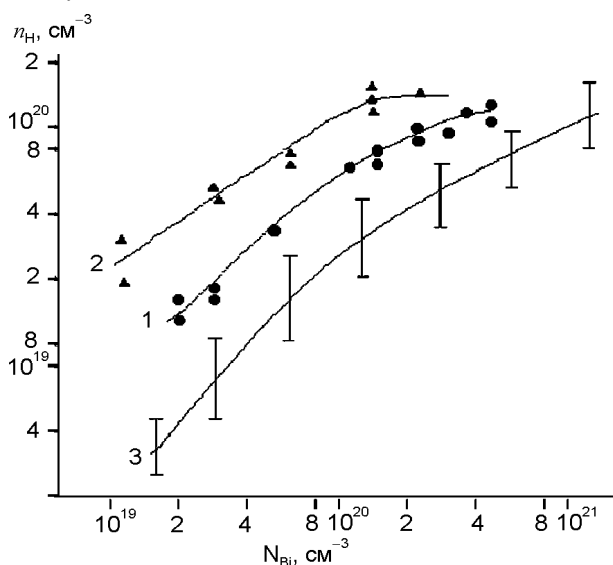


Рис. 1. Зависимость холловской концентрации электронов от концентрации атомов висмута в шихте; 1 – $\text{PbTe} < \text{Bi} >$, 2 – $\text{PbTe} < \text{BiTe} >$, 3 – $\text{PbTe} < \text{Sb} >$.

По-видимому, растворимость висмута в PbTe достаточно низка. Экспериментального подтверждения существования твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ при осязательных значениях x — нет [7]¹. На это указывают и структурные исследования пленок $\text{PbTe} < \text{Bi} >$.

На рис. 2. приведены электронно-микроскопические снимки угольных реплик с поверхности пленок $\text{PbTe} < \text{Bi} >$ с различным содержанием Bi. При содержании висмута в шихте $\geq 0,6$ вес % ($N_{\text{Bi}} \geq 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$) в конденсатах обнаруживаются включения второй

¹В системе $\text{PbTe}-\text{BiTe}$ известно лишь одно устойчивое соединение PbBi_4Te_7 [7].

фазы. Включения имеют сферическую форму, размер и число которых растет по мере увеличения содержания Bi в шихте. При испарении PbTe практически не разлагается на компоненты, т.е. характеризуются тем, что их энергия диссоциации превышает теплоту сублимации [8], поэтому с большой долей вероятности можно считать, что включения в $\text{PbTe} < \text{Bi} >$ являются фазой Bi. Если в конденсатах $\text{PbTe} < \text{BiTe} >$ и выпадает какая-либо вторая фаза, например BiTe , то на угольных репликах она не индицируется (снимок 5 на рис. 2).

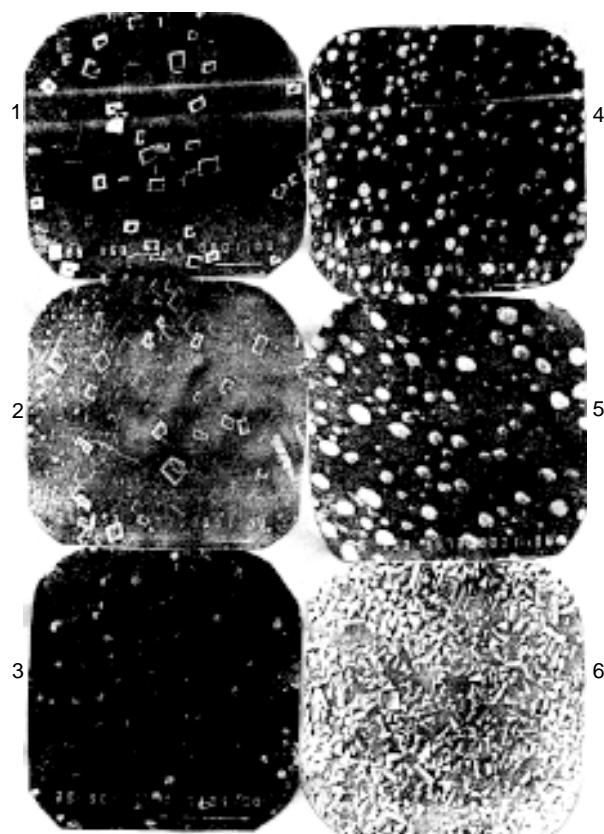


Рис. 2. Электронно-микроскопические угольных реплик с поверхности пленок PbTe . Содержание Bi, вес. %: 1 – 0,4; 2 – 0,6; 3 – 0,8; 4 – 1,0; 5 – 2,0; BiTe , вес. %: 6 – 1,5.

Свойства пленок PbTe , легированных элементами V группы, отображены в табл. 1. Для сравнения там же, приведены данные для пленок $\text{PbTe} < \text{PbI}_2 >$ из [2, 3].

Как видно из табл. 1 в пленках PbTe , легированных Bi, параметр Z имеет слабую концентрационную зависимость как в $\text{PbTe} < \text{Bi} >$, так и в $\text{PbTe} < \text{BiTe} >$, однако его величина примерно вдвое ниже соответствующего значения Z в пленках PbTe , легированных йодом. Наивысшее значение термоэлектрической

Таблица 1

Параметры пленок PbTe, сконденсированных на полимиде ($T = 300$ К)

Состав примеси в шихте	$N_{Sb}, N_{Bi} \cdot 10^{-19}, \text{см}^{-3}$	$n_H \cdot 10^{-19}, \text{см}^{-3}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{В/К}$	$\alpha^2 \sigma \cdot 10^6, \text{Вт/см} \cdot \text{К}^2$	$\chi \cdot 10^2, \text{Вт/см} \cdot \text{К}$	$Z \cdot 10^3, \text{К}^{-1}$
Bi	2,0	1,1	650	170	18,9	17	1,11
	6,0	3,8	1100	95	10,0	15	0,71
	7,0	4,5	1900	90	15,4	14	1,11
	15	8,0	2500	70	12,3	12	1,01
	20	10	3200	60	11,5	11	1,01
BiTe	1,7	1,7	1000	160	25,6	18	1,4
	4,0	4,0	2250	100	22,5	17	1,3
	6,0	6,0	2900	80	18,6	16	1,2
	8,0	8,0	3200	70	16,0	15	1,1
	10,0	10,0	3700	60	13,3	14	0,95
	20,0	20,0	1900	40	3,0	15	0,1
SbTe	2,0	0,15	300	270	21,3	18	1,2
	4,0	0,4	530	240	28,5	17	1,7
	8,0	1,0	2000	150	45,0	16	2,8
	40,0	5,0	1500	100	15,0	15	1,0
PbI ₂	–	0,7	250	220	12,0	19	0,63
	–	0,9	580	195	22,0	19	1,16
	–	1,2	1000	220	49,0	19	2,55
	–	1,3	990	215	45,6	19	2,4

эффективности в пленках PbTe легированных висмутом, наблюдаются при значительно более высоких концентрациях электронов, чем в пленках PbTe <PbI₂>. В пленках PbTe <Sb> Z приближается к значениям термоэлектрической эффективности в PbTe <PbI₂> причем при сравнимых Z концентрация электронов в обоих типах пленок имеет близкие значения.

Обращает внимание, приведенное в табл. 1 снижение теплопроводности пленок PbTe, легированных Bi и Sb. По-видимому, флуктуации массы в решетке PbTe, возникающие при сильном легировании, вносят заметный вклад в рассеяние фононов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В пленках PbTe <BiTe> при $N_{Bi} \leq 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ атомы висмута преимущественно располагаются в подрешетке свинца, и каждый атом Bi поставляет в зону проводимости один электрон, находясь в зарядовом состоянии Bi^{+3} вместо Pb^{2+} . Скорее всего Bi в PbTe образует примесную зону. При $N_{Bi} \geq 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ примесная зона проникает в зону проводимости и стабилизирует уровень Ферми и соответственно концентрацию электронов. При

этом может иметь место межзонное или электрон-электронное рассеяние носителей заряда, существенно снижающее подвижность электронов в области сильного легирования.

В пленках PbTe<Bi> дефицит атомов Te скорее всего компенсируется частичным расположением атомов Bi в подрешетке Te наряду с локализацией Bi в подрешетке Pb. Одинаковое по абсолютной величине зарядовое состояние Bi (Bi^{+3} и Bi^{-3}) вызывает самокомпенсацию легирующего действия висмута. Количество атомов висмута в разных подрешетках можно легко оценить из простого соотношения электронейтральности

$$\times \left| [Bi_{Pb}^{+3}] - (1-x) [Bi_{Te}^{-3}] \right| \approx \frac{n_H}{N_{Bi}} |e|.$$

Здесь $|[Bi_{Pb}^{+3}]| = |[Bi_{Te}^{-3}]| = |e|$; e – заряд электрона; x – доля висмута в подрешетке свинца.

По данным табл. 1 $n_H/N_{Bi} \approx 0,6$, значит $x \approx 0,8$. По-видимому, при содержании Bi в PbTe более 0,6 вес.% висмут начинает вытесняться из решетки и, Pb и Bi и, коалесцируясь, в PbTe<Bi> образует новую фазу, наблю-

даемую на электронно-микроскопических снимках.

Что касается пленок $PbTe \langle Sb \rangle$, то более слабую зависимость $n_H(N_{Sb})$ в сравнении с $n_H(N_{Bi})$ можно объяснить заметной амфотерностью Sb , нежели Bi , связанной, например, с меньшим ионным радиусом Sb^{3+} , чем Bi^{3+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольцман Б.М., Дашевский З.М., Кайданов В.Н., Коломоец Н.В. Пленочные термоэлементы: физика и применение. – М.: Наука, 1985. – 236 с.
2. Азимов С.А., Атакулов Ш.Б. Кинетические явления в поликристаллических пленках халькогенидов свинца и висмута. – Ташкент: Фан, 1985. – 102 с.
3. Атакулов Ш.Б., Коканбаев И.М. Термические и радиационно-стимулированные процессы в поликристаллических пленках халькогенидов свинца. – Ташкент: Фан, 1992. – 96 с.

4. Хейванг В., Биркхольц У., Айнцингер Р., Ханке Л., Кемитер К., Шнеллер А. Аморфные и поликристаллические полупроводники. – М.: Мир, 1987. – с. 57-59.
5. Голованова Н.С., Зломанов В.П., Тананаева О.Н., Личева Л.Д. Легирование кристаллов теллурида свинца висмутом в процессе выращивания//Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1984. – Т. 20, № 4. – С. 574-577.
6. Бытенский Л.И., Кайданов В.И., Мащенко В.П., Мельник Р.В., Немов С.А. Самокомпенсация донорного действия висмута в теллуриде свинца//ФТП. – 1984. – Т. 18, Вып. 3. – С. 489-492.
7. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . – М.: Наука, 1973. – 320 с.
8. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.В. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV} B^{VI}$. – М.: Наука, 1975. – 195 с.

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПЛІВОК ТЕЛУРИДА СВИНЦЮ ПРИ ЛЕГУВАННІ ЕЛЕМЕНТАМИ V ГРУПИ

Ш.Б. Атакулов, С.М. Отажонов,
Р.Т. Расулов, Н. Розіохунова,
Х. Ілхомхужасва

У плівках $PbTe$ досліджені залежності холівських концентрацій та рухливостей носіїв заряду, коефіцієнтів термо-ЕДС і теплопровідності від кількості домішок, що вводяться, Bi і Sb . Визначено оптимальні умови легування, при яких досягається висока термоелектрична ефективність.

THERMOELECTRICAL EFFICIENCY OF LEAD TELLURIDE FILMS DOPING V GROUP ELEMENTS

Sh.B. Atakulov, S.M. Otajonov, R.T. Rasulov,
N. Roziokhunova, Kh. Ilkhomkhujaeva

In $PbTe$ filma charge carriers Hall concentration and mobility, thermo-e.m.f. and thermal conduction coefficients dependence from Bi and Sb additives quantity was investigated. High thermoelectrical efficiency access optimal doping conditions was founded.