

Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (Te)

© Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич*

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

* Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 февраля 2000 г. Принята к печати 14 февраля 2000 г.)

Исследуются предельные концентрации дырок, создаваемых катионными вакансиями, и термоэлектрические параметры твердых растворов $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ при содержании олова x от 0.4 до 0.6. Показано, что каждая вакансия создает четыре дырки, и только при малых значениях x можно пользоваться представлением о двухзарядных вакансиях. Максимальная термоэлектрическая эффективность Z равна $(1.0-1.1) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ при $T = 800-850 K$. Относительно большая величина Z , достигаемая без легирования примесями, получается благодаря высокой электропроводности, обеспечиваемой, во-первых, малой эффективной массой дырок и, во-вторых, высокой электрической активностью вакансий.

Термогенераторы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ применяются для решения космических, военных и хозяйственных задач и имеют диапазон рабочих температур 500–900 К. Наиболее эффективными из известных материалов являются PbTe (ветви n - и p -типа) и GeTe с добавками (ветвь p -типа). С применением n -PbTe особых проблем не возникает, его термоэлектрическая эффективность (параметр $Z = S^2\sigma/\kappa$, где S , σ и κ — коэффициенты термоэдс, электро- и теплопроводности соответственно) достаточно велика не только при указанных, но и при более низких температурах. Это позволяет использовать этот материал в более широком температурном диапазоне, добиваясь высоких средних значений Z посредством изготовления n -ветви термоэлемента из нескольких секций, отличающихся концентрацией электронов [1]. Ситуация с материалами p -типа более сложная. Эффективный p -PbTe получают с помощью сильного легирования Na [2], но при этом ухудшаются механические свойства [3], а высокая концентрация дырок, необходимая для оптимизации термоэлектрических свойств, при рабочих температурах имеет тенденцию уменьшаться со временем, что приводит к постепенному снижению мощности и уменьшению срока службы термогенератора. Материалы на основе GeTe — дорогостоящие, кроме того имеют недостаточно высокую температуру плавления ($\sim 700^\circ C$) и высокую испаряемость, поэтому реально не могут использоваться при температурах выше $450^\circ C$.

По этим причинам в целом ряде случаев вместо указанных выше могут найти применение другие материалы p -типа с более низкой эффективностью, но с благоприятными в других отношениях свойствами. Такими материалами могут быть твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe$, которые при больших концентрациях олова в отличие от PbTe имеют широкую область гомогенности, смещенную в сторону избытка халькогена [4], высокая концентрация дырок в них может быть получена за счет введения только сверхстехиометрического Te, т.е. создания ва-

кансий металла. Таким образом исключается процедура электроактивного легирования натрием, а значит и все негативные моменты, связанные с его присутствием. При этом существенное значение приобретает вопрос об электрической активности катионных вакансий, т.е. об отношении концентраций дырок и вакансий (параметр c), определение которого является непростой задачей.

Экспериментально определенная величина c существенно зависит от фактора Холла r , используемого при нахождении концентрации дырок из холловских данных. Методом определения параметра r является измерение эффекта Холла в диапазоне магнитных полей, включающем области слабого и сильного поля. Таким способом для SnTe в работе [5] было получено значение $r = 0.6$, откуда следовало, что каждая вакансия олова является дважды ионизованным акцептором ($c = 2$). Впоследствии, анализируя данные по гальваномагнитным эффектам в сильных (квантующих) магнитных полях, авторы [6,7] пришли к выводу, что фактор Холла близок к 1, и, следовательно, каждая вакансия металла составляет четыре дырки в валентную зону SnTe ($c = 4$).

Для теллурида свинца анализ зависимости концентрации дырок от парциального давления в паре молекул Te_2 приводит, как правило [8], к выводу об однократной ионизации вакансий, в то время как рассмотрение энергетического спектра электронов при наличии точечных дефектов [9,10] позволяет заключить, что каждая вакансия свинца дает две дырки. Физико-химическое исследование твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ со значениями x от 0.12 до 0.28 в отличие от результатов [8,11] также свидетельствовало в пользу последнего заключения, что давало авторам возможность утверждать, что и в применении к PbTe можно говорить о двукратной ионизации вакансий [12]. Поэтому вопрос об электрической активности вакансий металла в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при различных величинах x требует дальнейшего рассмотрения, которое и является одной из задач настоящей работы.

В данной работе экспериментально определяются предельные холловские концентрации дырок в $Pb_{1-x}Sn_xTe$, создаваемые вакансиями металла, и исследуются в интервале температур 300–850 К термоэлектрические свойства составов с величиной x в диапазоне значений 0.4–0.6. Этот материал выбран как наиболее перспективный для решения термоэлектрических задач, поскольку содержание олова в твердом растворе достаточно велико, чтобы и максимально понизить решеточную теплопроводность, и получить высокую концентрацию дырок, сопоставимую с оптимальной. Последняя позволяет в необходимой степени уменьшить влияние собственной проводимости на величину Z при рабочих температурах в узкощелевых материалах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и оценить, в какой степени сложный спектр дырок влияет на термоэлектрические свойства.

Образцы $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$, $x = 0.4–0.6$ с содержанием Те до 50.45 ат% были приготовлены по стандартной металлокерамической технологии [13]. Из измерений эффекта Холла в предположении, что фактор Холла $r = 1$ в соответствии с результатами [14] для PbTe и [6] для SnTe, было найдено, что максимальная концентрация дырок, которую можно получить путем введения избытка Те, при комнатной температуре в указанной области составов повышается с ростом x в диапазоне $(0.6–2.2) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Экспериментальные данные для состава $x = 0.5$ при 77 К показали, что ранее найденное для $Sn_{1-y}Te_y$ отношение холловской концентрации дырок (при $r = 1$) к концентрации сверхстехиометрических атомов Те, близкое к 4 [6,15], хорошо выполняется и для данного твердого раствора, содержащего 50.025 ат% теллура. При содержании 50.075 ат% Те отношение указанных концентраций достигает 3.4. Меньшая величина в данном случае, по-видимому, связана с тем, что не все введенные атомы Те растворились в решетке. Максимальная концентрация дырок для состава $x = 0.5$, полученная в наших экспериментах, при 77 К составляет $2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Полагая, что соотношение $c = 4$ выполняется во всем диапазоне легирования, мы определили границу области гомогенности при 500°C (температура отжига образцов). По нашим данным, она лежит вблизи состава с 50.103 ат% теллура. Это хорошо согласуется с результатом [16] для данного материала, полученным из рентгеновских измерений (50.1 ат% теллура при 600°C), т. е. представление о четырехкратной ионизации вакансий металла в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ вблизи $x = 0.5$ находит еще одно подтверждение.

Для твердых растворов $x = 0.4$ и $x = 0.6$ полученные нами величины максимальной концентрации дырок при 77 К соответственно составляют $1.5 \cdot 10^{20}$ и $3.8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что соответствует значениям y^{\max} , равным 50.062 и 50.156 ат% соответственно. Для того чтобы построить зависимость y^{\max} от состава в диапазоне 350–500°C для всей системы, мы использовали литературные данные рентгеновских измерений для твердых растворов со значениями $x = 0.8$ и $x = 0.9$ (356°C) [17] и соединения SnTe (500°C) [15]. Что

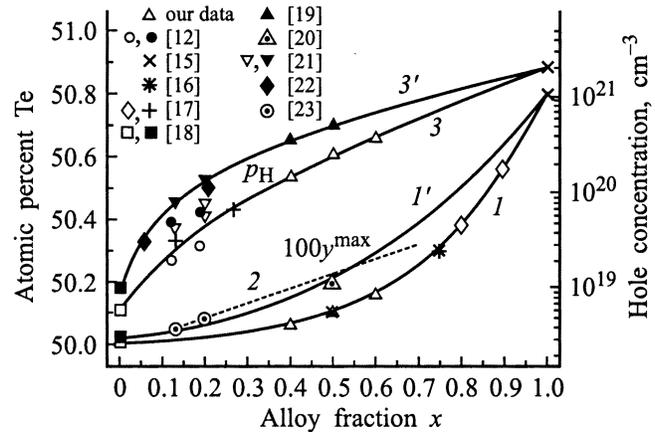


Рис. 1. Граница области гомогенности со стороны Те и соответствующая ей концентрация дырок ($T = 77 \text{ K}$) как функции молярности x твердого раствора $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$. Температуры отжига образцов, °C: 1, 2, 3 — (350–500); 1', 3' — (700–750). Разными символами у кривых обозначены данные как наши, так и взятые из литературных источников.

касается значения y^{\max} для PbTe, то мы использовали данные [18], несколько уточнив их, определяя концентрацию дырок не при комнатной, а при температуре жидкого азота [19]. Как известно, эти данные были получены в предположении однократной ионизации вакансий в PbTe. Далее мы обсудим, как изменяется зависимость $y^{\max}(x)$, если считать, что в PbTe значение $c = 2$, пока же используем данные, найденные в предположении $c = 1$. Полученная таким образом зависимость $y^{\max}(x)$ представлена на рис. 1 (кривая 1). Значение y^{\max} для состава $x = 0.75$ при 600°C, определенное из рентгеновских измерений [16], согласуется с кривой 1. Величина y^{\max} для сплава $x = 0.5$ (580°C), найденная при исследовании температурной зависимости парциального давления пара теллура методом оптического поглощения [20], оказывается более высокой. На этом же рисунке пунктиром приведены значения y^{\max} для сплавов с $x < 0.8$ (линия 2), полученные в предположении линейного изменения постоянной решетки с составом, как это допускается в работе [17]. Видно, что они лежат заметно выше экспериментальной кривой, поэтому их использование для определения числа дырок на вакансию (параметра c) в этих сплавах [17] должно приводить к заниженным результатам.

Теперь рассмотрим, в какой области составов твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ происходит перезарядка металлических вакансий с образованием четырехкратно ионизованных дефектов. Для этого на том же рисунке нанесем наши и имеющиеся в литературе данные [12,15,17,18,21] по холловской концентрации дырок p_H (77 К), соответствующей границе области гомогенности при 500°C со стороны Те, для сплавов с разными значениями x . Усредненные результаты, получаем кривую 3 на рис. 1. Затем, используя значения концентрации дырок на кривой 3,

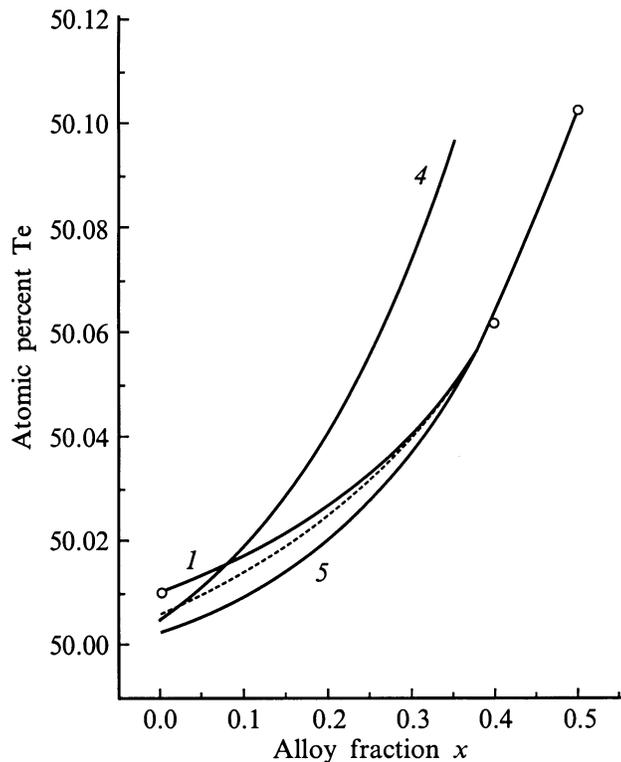


Рис. 2. Граница области гомогенности со стороны Te для твердых растворов $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ с $x \leq 0.5$ в расширенной шкале: 1 — эксперимент, 4 — расчет для $c = 2$, 5 — расчет для $c = 4$.

рассчитаем значения y^{\max} для случаев $c = 2$ и $c = 4$ и сравним их с кривой 1. Полученные кривые 4 и 5 приведены на рис. 2, где в более крупном масштабе представлен также начальный участок кривой 1 на рис. 1. Кривая 4 с самого начала идет круто вверх, что не дает оснований говорить только о двукратной ионизации вакансий даже при малом количестве атомов олова. Еще круче пошла бы кривая, соответствующая значению $c = 1$. Кривая 5 при малых x дает заметно более низкие значения y^{\max} , чем экспериментальные (кривая 1), и только при значениях x порядка 0.35 сливается с кривой 1.

Таким образом, введение олова даже в малой концентрации изменяет характер акцепторного действия дефектов в твердом растворе. Допущение об одинаковом поведении металлических вакансий в твердых растворах разного состава не оправдывается. Необходимо учитывать условия формирования вакансий в кристалле, т.е. положение в решетке, структуру ближайшего окружения, возможность взаимодействия вакансий как друг с другом, так и с атомами основных компонентов материала. Иными словами, необходимо принимать в расчет все основные факторы, определяющие энергетический спектр дефекта.

Как было указано выше, область гомогенности для $PbTe$ рассчитывалась в предположении однократной ио-

низации вакансий. Если же при построении зависимости $y^{\max}(x)$ использовать представление о двукратной ионизации дефектов, то кривая 1 на участке вблизи $x = 0$ на рис. 2 пройдет несколько ниже (см. пунктирную кривую), однако принципиальных поправок в полученные результаты это не внесет. Изменится лишь соотношение вкладов двух- и четырехзарядных вакансий в холловскую концентрацию дырок в сплавах с $x < 0.25$. Итак, при $x > 0.3$ можно считать, что каждая вакансия создает четыре дырки в валентной зоне.

Полученные данные о величине параметра c в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ со значениями $x > 0.3$ были использованы для построения границы области гомогенности со стороны Te при более высоких температурах порядка 700–750°С (рис. 1, кривая 1'), при этом использовалась усредненная зависимость холловской концентрации дырок от состава x , построенная по имеющимся в литературе данным [12,15,18,19,21,22] для тех же температур (кривая 3'). Экспериментальные значения y^{\max} для твердых растворов $x = 0.13$ и $x = 0.20$ при промежуточных температурах [23], представленные на том же рисунке, оказываются завышенными, как и ранее указанное значение для $x = 0.5$ [20], полученное тем же методом. Однако обнаруженные в работе [23] закономерности в поведении параметра c благодаря использованию и более высоких по отношению к кривой 3' значений p_H качественно согласуются с полученными в настоящей работе, а именно, величина параметра c в обоих сплавах превосходит значение, равное 2 (2.31 и 2.79 соответственно), и увеличивается с ростом x .

Необычное изменение свойств при изоэлектронном замещении свинца оловом в солях свинца p -типа проводимости отмечалось и ранее. Так, в работе [24] такое изменение было обнаружено в разбавленных твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0.005 - 0.01$), легированных Na, и связывается авторами с трансформацией металлических вакансий в антиструктурные позиции Te с соответствующим изменением энергетического спектра дефектов. Еще более необычная ситуация наблюдается в системах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и $Pb_{1-x}Sn_xS$, когда под влиянием акцепторных центров атомы олова переходят в состояния с зарядом +4, забирая из валентной зоны по две свободные дырки [25,26]. Наши новые результаты коррелируют с этими представлениями.

Приготовленные образцы твердых растворов с $x = 0.4, 0.5$ и 0.6 были использованы для исследования термоэлектрических свойств в температурном диапазоне 300–850 К. На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости коэффициентов термоэдс, электро- и теплопроводности, по результатам этих измерений рассчитана и представлена температурная зависимость термоэлектрической эффективности Z . Для сравнения приведены также аналогичные данные для p - $PbTe$ с 2 ат% Na. Характер изменения кинетических свойств при введении олова прежде всего связан с уменьшением ширины запрещенной зоны, а следовательно, и эффективной массы дырок. Поэтому в указанных

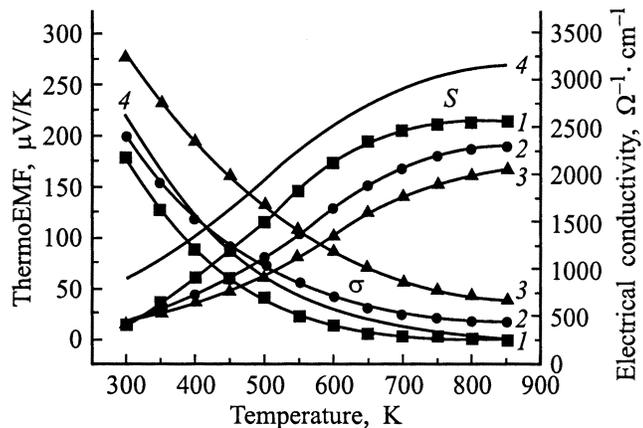


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов термоэдс (S) и электропроводности (σ) твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (Te) с $x = 0.4$ (1), 0.5 (2), 0.6 (3) и PbTe (Na) (4).

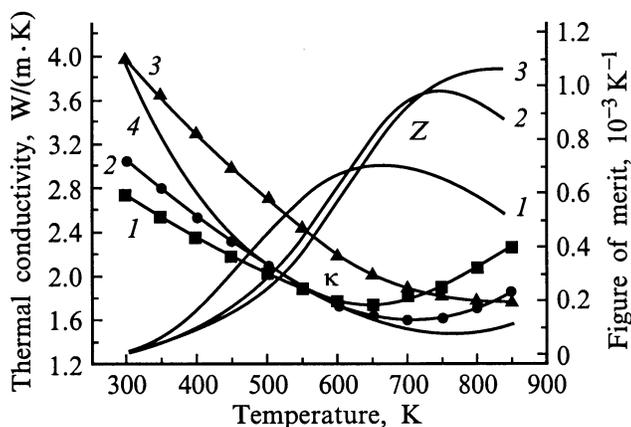


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности (κ) и термоэлектрической эффективности (Z) твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Обозначения кривых 1–4 те же, что на рис. 3.

сплавах относительно велика электропроводность, при сравнимых концентрациях дырок она не ниже, чем в p - PbTe , и это при том, что в сплавах присутствует немалое дополнительное рассеяние на примесях, о чем свидетельствует заметно более пологая зависимость σ от температуры T . Большая электропроводность обеспечивается, как показали описанные выше результаты, также высокой электроактивностью вакансий металла ($c = 4$).

Благодаря высокой электропроводности σ и более слабой зависимости от T не только σ , но и величины κ (из-за наличия примесной компоненты рассеяния для фононов), наблюдается весьма незначительное снижение полной теплопроводности образцов (сплавы с $x = 0.4$ и 0.5 при низких T). В твердом растворе при $x = 0.6$ с наибольшей концентрацией дырок вклад электронной теплопроводности настолько велик, что никакого уменьшения полной теплопроводности за счет снижения теплопроводности решетки не наблюдается. С малой величиной запрещенного зазора в сплавах связано и

более сильное влияние на свойства собственных носителей тока. Именно этот эффект, в первую очередь изменяющий температурное поведение теплопроводности, ограничивает рост термоэлектрической эффективности и вызывает последующее падение ее с температурой. Максимум Z составляет $(1.0-1.1) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и наблюдается при температурах 800–850 К.

Влияние сложного спектра дырок сказывается прежде всего на температурном изменении термоэдс. Рост этого коэффициента значительный, гораздо больше, чем тот, который соответствовал бы малой эффективной массе дырок в основном L -экстремуме и их высокой концентрации в образцах. При высоких температурах термоэдс достигает значений, равных или близких к оптимальным величинам (200 мкВ/К) для однозонного полупроводника.

Исследованные материалы могут найти самостоятельное применение в ветви p -типа среднетемпературных термогенераторов и, помимо того, с успехом могут заменить SnTe в качестве высокотемпературной надставки к GeTe . При такой замене не только повышается коэффициент полезного действия термогенератора, но и улучшаются технологические условия изготовления термоэлементов благодаря более высокой температуре плавления твердого раствора.

Работа поддержана программой "Интеграция", проект № 75.

Список литературы

- [1] В.П. Веденеев, М.И. Залдастанишвили, С.П. Криворучко, А.В. Ковырзин, Е.П. Сабо, Н.М. Судак, А.А. Чиликиди. Докл. VI Межгос. сем. "Термоэлектрики и их применения" (СПб, 1999) с. 231.
- [2] Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, М.И. Федоров. ФТП, **30**, 2159 (1996).
- [3] М.С. Аблова. ФТТ, **12**, 3585 (1970).
- [4] В.Л. Кузнецов, В.П. Зломанов. Неорг. матер., **35**, 263 (1999).
- [5] В.В. Houston, R.S. Allgaier, I. Babiskun, P.G. Siebenmann. Bull. Am. Phys. Soc. **9**(1), 60 (1964).
- [6] Н.В. Коломоец, С.А. Лаптев, Е.И. Рогачева. ФТП, **20**, 447 (1986).
- [7] С.А. Лаптев, Е.И. Рогачева. В сб.: Физическая электроника (Львов, Вища шк., 1986) вып. 32, с. 56.
- [8] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ (М., Наука, 1975) гл. 3, с. 47.
- [9] N.J. Parada, G.W. Pratt. Phys. Rev. Lett., **22**, 180 (1969).
- [10] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. ЖЭТФ, **88**, 280 (1985).
- [11] Т.В. Саунина, Д.Б. Чеснокова, Д.А. Яськов. Изв. ЛЭТИ. Сб. научн. тр., вып. 302, 74 (1982).
- [12] T.V. Saunina, D.B. Chesnokova, D.A. Yaskov. Phys. St. Sol. A, **94**, 161 (1986).
- [13] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe , PbS (М., Наука, 1968) гл. 1, с. 24.

- [14] R.S. Allgaier, B.B. Houston. J. Appl. Phys., **37**, 302 (1966).
- [15] R.F. Brebrick. J. Phys. Chem. Sol., **24**, 27 (1963).
- [16] С.А. Милославов, С.М. Таиров, Б.Ф. Ормонт. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **6**, 2063 (1970).
- [17] R.F. Brebrick. J. Phys. Chem. Sol., **32**, 551 (1971).
- [18] R.F. Brebrick, R.S. Allgaier. J. Chem. Phys., **32**, 1826 (1960).
- [19] C.R. Hewes, M.S. Adler, S.D. Senturia. J. Appl. Phys. **44**, 1327 (1973).
- [20] Y.G. Sha, K.T. Chen, R.F. Brebrick. J. Electrochem. Soc., **138**, 2460 (1991).
- [21] A.R. Calava, T.C. Harman, M. Finn, P. Youtz. Trans. Metallurg. Soc. AIME, **242**, 374 (1968).
- [22] G. Dionne, I.C. Wooley. J. Electrochem. Soc., **119**, 784 (1972).
- [23] Yu. Huang, R.F. Brebrick. J. Electrochem. Soc., **135**, 1547 (1988).
- [24] Г.Т. Алексеева, Б.Г. Земсков, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, К.Т. Уразбаева. ФТП, **26**, 358 (1992).
- [25] Л.В. Прокофьева, М.Н. Виноградова, С.В. Зарубо. ФТП, **14**, 2201 (1980).
- [26] Ф.С. Насрединов, Л.В. Прокофьева, П.П. Серегин. ЖЭТФ, **87**, 951 (1984).

Редактор Т.А. Полянская

Hole concentration and thermoelectrical figure of merit of $Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Te \rangle$ solid solutions

G.T. Alekseeva, M.V. Vedernikov, E.A. Gurieva,
L.V. Prokof'eva, Yu.I. Ravich*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

* St.Petersburg State Technical University,
195251 St.Petersburg, Russia

Abstract Maximum densities of holes arising due to the cation vacancy formation, as well as thermoelectrical parameters of $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ solid solutions having $x = 0.4$ to 0.6 are investigated. It is shown that every vacancy creates four holes in the valence band and only in the cases when value of x is extremely small one can employ the double-charged vacancy concept. The maximum value of the thermoelectrical figure of merit is equal to $(1.0-1.1) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ at $T = (800-850) K$. A relatively large value of figure of merit occurs owing to high electroconductivity that is reached due to both the small hole effective mass and the high electrical vacancy activity.