

РОЛЬ ИЗБЫТОЧНОГО ТЕЛЛУРА В ОБРАЗОВАНИИ ОПТИМАЛЬНОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА
ДЫРОЧНОГО ТИПА ПРОВОДИМОСТИ.

Гречко Н.И., Ковырзин А.В., Инглизян П.Н., Криворучко С.П.,
Судак Н.М., Михеев В.К. Лазба Б.А.

Сухумский физико-технический институт АНА, Сухум, Абхазия
sfti-pavel@mail.ru

Одним из перспективных термоэлектрических материалов среднетемпературного интервала температур (350 – 550°C) является теллурид свинца дырочного типа проводимости. Однако, в некоторых случаях экспериментальные факты не согласуются с литературными данными. Так термоэлектрическая эффективность теллурида свинца р-типа в интервале температур 350-550°C достигает значения $\sim 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ при оптимальной концентрации носителей тока $(1-2) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [1-3]. Такую концентрацию носителей тока можно получить введением избыточного теллура и натрия в определенном соотношении. Однако, согласно работе [4] указано, что введением избыточного теллура невозможно получить оптимальную концентрацию носителей тока, из-за низкой растворимости натрия в решетке теллурида свинца.

Противоречивость экспериментальных и литературных данных послужили основанием для исследования влияния избыточного теллура на оптимальную концентрацию дырок в теллуриде свинца р-типа проводимости.

Теллурид свинца является нестехиометрическим полупроводниковым соединением [5]. При внесении избыточного теллура, возникают вакансии в катионной подрешетке. Эти вакансии ионизируются при температурах обычно ниже комнатных, и материал становится проводящим с дырочным типом проводимости. Растворимость теллура в решетке теллурида свинца ограничена и составляет 0,013 ат.% [6], что соответствует концентрации носителей тока $\sim 7,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при температуре $\sim 775^\circ\text{C}$. При снижении температуры растворимость теллура уменьшается [6].

С точки зрения термоэлектрической эффективности наибольший интерес представляет концентрация носителей тока $(10^{19}-10^{20})\text{см}^{-3}$. Такую концентрацию можно получить легированием теллурида свинца, механизм

которой рассмотрен в работе [3]. В качестве легирующих примесей могут быть использованы элементы первой группы (натрий, калий и серебро). При введении этих легирующих добавок образуется твердый раствор замещения, связывая атомы теллура в молекулы типа Na_2Te , K_2Te и Ag_2Te .

В проводимых исследованиях в качестве легирующей добавки использовали натрий, при введении которого в решетке теллурида свинца образуются незаряженные вакансии теллура. Эти вакансии занимаются атомами избыточного теллура, которые ионизируясь образуют дырки в валентной зоне. Это приводит к тому, что введенная лигатура в виде натрия увеличивает растворимость избыточного компонента и, в частности, избыточного содержания теллура, а он обуславливает рост концентрации дырок. При этом избыточные атомы теллура в местоположениях незаряженных вакансий довольно стабильны, и концентрация носителей (дырки) не зависит или слабо зависит от термообработки.

Исходя из этой модели легирования, следует, что для образования оптимальной концентрации дырок в теллуриде свинца необходимо ввести, кроме определенного количества легирующего элемента (натрий), избыток теллура.

Таблица.

Термоэлектрические свойства металлокерамических образцов из сплавов на основе теллурида свинца р-типа.

№ п/п	Легирующие примеси, ат.%		Термоэлектрические характеристики			
	Te	Na	$\rho \cdot 10^4$, Ом·см	α , мкВ/град	$\kappa \cdot 10^2$, Вт/см·сек·град	$n \cdot 10^{19}$, см ⁻³
1	-	-	201	300	1,90	0,08
2	0,5	-	57	250	2,10	0,13
3	1,0	-	52	248	2,18	0,14
4	2,0	-	60	252	1,90	0,15
5	-	1,0	30	108	2,27	0,7
6	0,5	1,0	9	63	2,99	3,3
7	1,0	1,0	5,5	53	3,26	6,38
8	2,0	1,5	3,6	49	3,60	5,98
9	1,0	1,5	3,7	55	3,50	9,29

Однако в литературе [4] имеются противоречивые данные. Указывается, что введением избыточного теллура невозможно получить оптимальную концентрацию дырок из-за уменьшения растворимости

натрия в решетке теллурида свинца. Это указывает на то, что при введении достаточного количества легирующей добавки (натрий), количество дырок остается по-прежнему малым. Следствием этих рассуждений могут быть экспериментальные данные, представленные в таблице.

Сплавы на основе теллурида свинца р-типа, с различным содержанием легирующих примесей теллура и натрия приготовлены синтезом исходных компонентов в отвакуумированных кварцевых ампулах при температуре $\sim 1100^\circ\text{C}$ в течение 30 минут с последующим остыванием слитка на воздухе. Для лучшей смешиваемости исходных компонентов, печь, в которой происходил синтез, непрерывно покачивалась в вертикальной плоскости со скоростью 30-35 качаний в минуту. Полученные слитки измельчали в порошок вихревым методом и пропускали через сито с ячейкой 0,065мм.

Измерения термоэлектрических характеристик (удельное электросопротивление - ρ , термо э.д.с.- α , удельная теплопроводность - κ и концентрации носителей тока - n) при комнатной температуре проводилось на металлокерамических образцах диаметром 12 мм при высоте 17 мм, полученных методом горячего вакуумного прессования в молибденовых прессформах при температуре $\sim 720^\circ\text{C}$, с давлением $\sim 200\text{кГ/см}^2$ в течение 30 мин. Методика изготовления металлокерамических образцов подробно описана в работе [4]. Результаты измерения термоэлектрических свойств при комнатной температуре представлены в таблице. Стехиометрический состав теллурида свинца (образец №1) имеет проводимость р-типа с довольно низкой концентрацией носителей тока $\sim (7-9)\cdot 10^{17}\text{см}^{-3}$. При содержании 0,5ат% образец №2 избыточного теллура концентрация носителей тока растет до $(1,3-1,5)\cdot 10^{18}\text{Ом}^{-3}$.

При дальнейшем повышении содержания избыточного теллура (образец №3-№4) концентрация носителей тока в теллуриде свинца практически не меняется. Концентрация носителей тока, полученная на стехиометрическом составе ($\sim 8\cdot 10^{17}\text{Ом}^{-3}$) и в сплавах с избыточным теллуrom ($\sim 1,4\cdot 10^{18}\text{Ом}^{-3}$), является равновесной для температуры $\sim 300^\circ\text{C}$. С увеличением температуры термообработки до 550°C концентрация носителей тока растет до значения $5,5\cdot 10^{18}\text{см}^{-3}$, что вызвано повышенной растворимостью теллура. Максимальная растворимость теллура в теллуриде свинца наблюдается при температурах $\sim 750^\circ\text{C}$, при этом концентрация носителей тока достигает значений $(8 - 9)\cdot 10^{18}\text{см}^{-3}$. Такая же концентрация носителей получена на сплавах теллурида свинца, содержащих натрий (образец №5) без введения избыточного теллура. Концентрация носителей этих сплавов не зависит от содержания натрия и

режима термообработки. В этих сплавах натрий, по-видимому, фиксирует максимальное отклонение от стехиометрии образцов теллурида свинца, которое, как указано выше, наблюдается при температурах $\sim 750^\circ\text{C}$. Для получения более высокой концентрации дырок необходимо кроме определенного количества натрия вводить избыточный теллур, растворимость которого в присутствии натрия увеличивается. Согласно модели легирования [7], при введении натрия в теллурид свинца появляются нейтральные вакансии, заполнение которых избыточным теллуrom приводит к образованию носителей тока (дырки). При этом для заполнения всех, образованных натрием нейтральных вакансий, количество вводимого теллура должно превышать количество натрия. Применение указанной методики легирования позволяет получать концентрацию носителей тока $\sim 1\cdot 10^{20}\text{см}^{-3}$ и выше. Так для теллурида свинца, содержащего 1,5ат.% натрия и 2 ат. % теллура (см.таблицу образец №8), концентрация носителей тока достигает значения $\sim 9,3\cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$, которая согласна литературных данных, является оптимальной для теллурида свинца р-типа.

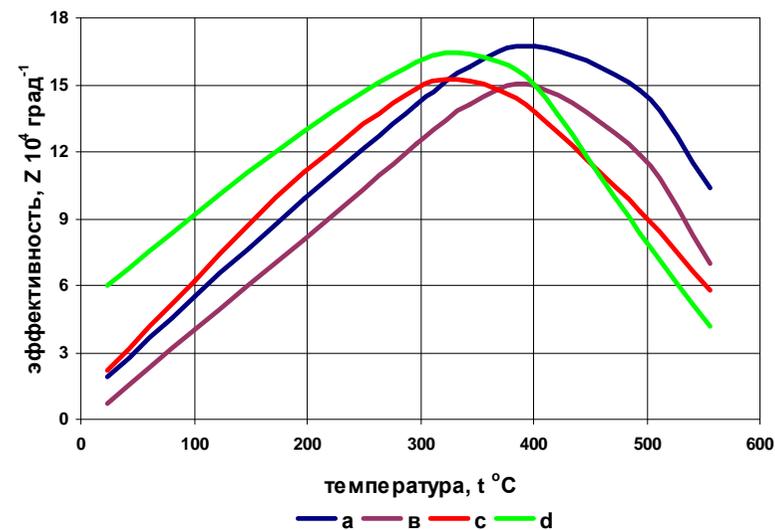


Рис.1. Температурная зависимость эффективности теллурида свинца р-типа в зависимости от концентрации носителей
 а - $6,25\cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$; в - $4,93\cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$;
 с - $3,30\cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$; d - $5,00\cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$.

В соответствии с изменением концентрации носителей тока меняются термоэлектрические параметры теллурида свинца р-типа (см.таблицу). С ростом концентрации дырок уменьшается коэффициент термо э.д.с. и удельное сопротивление, а теплопроводность растёт.

Температурная зависимость термоэлектрической эффективности теллурида свинца р-типа приведена на рисунке 1. Ход кривых на рисунке 1 хорошо согласуется с результатами работы [8], где изучены свойства литых образцов соответствующих концентраций дырок. Коэффициент теплопроводности сплава, легированного только натрием, несильно изменяется при введении избыточного теллура. Решеточная составляющая теплопроводности несколько уменьшится, но это компенсируется ростом её электронной части. По мере роста концентрации носителей, максимальное значение эффективности сдвигается в сторону высоких температур и растёт по абсолютной величине. Начиная с концентрации $(0,9-1,0) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ положение максимума не изменяется, а абсолютная величина термоэлектрической эффективности уменьшится. Зависимость положения и величины максимума эффективности от концентрации носителей в теллуриде свинца р-типа сильно отличается от того, что наблюдается в сплаве на основе теллурида свинца n-типа [9]. В теллуриде свинца n-типа с повышенной концентрацией электронов максимум эффективности смещается в сторону высоких температур и уменьшается по абсолютной величине. Это различие в основном связано со сложной зонной структурой теллурида свинца р-типа – присутствием двух валентных зон с разной плотностью состояний. Максимальное значение эффективности наблюдается при температуре 350-450°C, когда зона легких дырок, сдвигается с ростом температур вниз и совпадает с зоной тяжелых дырок. При более высокой температуре основной вклад в кинетические эффекты положительного теллурида свинца вносит зона тяжелых дырок. В связи с этим, увеличение концентрации носителей тока не приводит к росту термоэлектрической эффективности. Максимальная эффективность при концентрации носителей тока $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и температуре 400-500°C достигает величины $\sim 16 \cdot 10^{-4} \text{ град.}^{-1}$. Среднее значение величины термоэлектрической эффективности теллурида свинца р-типа в интервале 400-600°C достигает значения $\sim 14 \cdot 10^{-4} \text{ град.}^{-1}$.

Таким образом, в заключение следует указать, что лучшими легирующими примесями являются натрий и теллур, которые в решетке теллурида свинца р-типа способствуют получению оптимальной концентрации дырок и тем самым обеспечивают получение высокой термоэлектрической эффективности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иорданишвили Е.К. «Полупроводниковые термоэлектрические материалы» Вып.1, Л.,1963.
2. Преобразование тепла и химической энергии в электрическую в ракетных системах. ИЛ, М.,1963.
3. Термоэлектрические материалы и преобразователи. ИЛ, изд. «Мир» 1964г.
4. Отчет ИПАН СССР, 1963.
5. Иоффе А.Ф. «Полупроводниковые материалы», Изд. АН СССР, 1960.
6. W.W. Scanlon. Phys. Rev.,126, 2, 509, 1962.
7. Фриттс Р.В. Сплавы и спаи теллурида свинца. Из кН. «Термоэлектрические материалы и преобразователи», пер. с англ., М., Изд. «Мир», 1964, стр. 153-173.
8. Губанов Ю.Д., Ковырзин В.К. и др. Отчет предприятия, 1969., Инв.№1651.
9. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении их к халькогенидам свинца PbS, PbSe, PbTe. М., Изд.»Наука»,1968.