ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ТА ТЕРМООБРОБКИ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ PbTe

В.В. Беца , В.Ю. Гебеш , Ю.В. Попик , С.С. Сабов, І.Д.Сейковський

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул. Волошина,54.

В даній роботі відтворено технологію вирощування монокристалів і сплавів на основі сполуки PbTe з високими термоелектричними параметрами. Для монокристалічних зразків р-типу виявлено складний характер температурної залежності в області 300 – 600 К коефіцієнта термоерс і питомої електропровідності. Знайдено спосіб їх термообробки, в результаті якого можна суттєво збільшити величину термоерс в області температур 380 – 480К.

Телурид свинцю ще в 60-их роках знайшов широке практичне використання в якості елементної бази різних типів термоелектричних перетворювачів енергії та приймачів випромінювання в інфрачервоній області спектру [1-5]. Дослідження властивостей цього матеріалу є актуальним і на даний час, про що свідчать роботи[6-11].

Ряд робіт присв'ячено дослідженню впливу легування на властивості PbTe. Так, в роботі [8] показано, що легування галієм приводить до зміни знаку термоерс (α) в області змішаної провідності, обумовленої заморожуванням рівня хімпотенціалу в забороненій зоні. Вплив легування зразків PbTe елементами III-ої групи на параметри локальних рівнів розглянуто в роботі [9]. При малих добавках телурида нікелю появляється можливість заповнення дефектів, наявних в структурі зразків телуриду свинцю р-типу провідності [10]. В тонких ниткоподібних кристалічних зразках $Pb_{1-x}Tl_xTe$ в області температур 1-100 К спостерігалися аномалії термоерс - дворазова зміна знаку α [11]. Приведені дані свідчать про те, що термоелектричні властивості зразків системи Pb-Te дуже чутливі до складу та малих легуючих добавок.

Оскільки нами не виявлено жодної роботи за останні 20 років українських авторів по технології одержання монокристалів PbTe, то перед нами стояло два завдання: по-перше, відтворити технологію одержання монокристалів телурида свинцю; по-друге, варіацією технологічних режимів, відхиленням складу від стехіометрії, легуванням виростити зразки з високими термоелектричними параметрами.

Труднощі вирощування однорідних зразків на основі сполуки PbTe обумовлені тим, що вона має вузьку область гомогенності (від 49,994 до 50,013 ат.% Te при T=1048 K). Тільки для одного складу, що відповідає на діаграмі стану системи Pb-Te максимальній температурі плавлення, рідка фаза при кристалізації зберігає свій склад. Для всіх інших складів, в тому числі і для стехіометричного, відмінність складу розплаву від складу твердої фази приводить до поступової зміни складу зразка при кристалізації: спочатку випадають кристали р-типу провідності з надлишком телура, а потім склад рідкої фази зміщується у бік збільшення концентрації свинцю і провідність зразка може змінитися з діркової на електронну [5]. Однорідний склад зразків PbTe можна одержати лише при певному надлишку одного з компонентів, концентрація якого повинна підтримуватися в розплаві постійною в процесі кристалізації. Це в свою чергу приводить до утворення зразків відповідно р-типу провідності (при надлишку телуру) або n-типу (при надлишку свинцю).

Для синтезу зразків PbTe нами використано: свинець особливої чистоти марки СВ-0000 (загальна кількість домішок менше 10^{-4} ат.%), телур марки ТВЧ (загальна кількість домішок не перевищувала 10^{-4} ат.%). Легуючі добавки брали марки ОСЧ. В ряді випадків проводили додаткову очистку елементарних компонентів методом вакуумної переплавки та сублімації летких окислів. Для вирощування монокристалічних зразків діаметром 7-10 мм і довжиною 20-35 мм

використовували метод Бріджмена - Стокбаргера. Оптимальні умови вирощування монокристалів на основі наших досліджень: температура в зоні розплаву 1230 К, в зоні відпалу 760 К, температурний градієнт в зоні росту 40 К/см, швидкість вирощування 0,3 мм/год. Відпал кристалу проводили на протязі 240-360 годин, охолодження зразка проводилось із швидкістю 8-10 К/год до кімнатної температури.

Експериментальна установка дозволяла незалежно вимірювати коефіцієнт термоерс α, питому електропровідність σ і термоелектричну добротність Z ($Z=\alpha^2\sigma/\chi$, де χ - коефіцієнт теплопровідності), при цьому Z визначали модифікованим методом Хармана [12]. З метою запобігання окислення зразків та одержання більш відтворюваних параметрів в процесі циклювання нагрів-охолодження всі вимірювання проводились у вакуумі. Нижче приведені результати дослідження термоелектричних властивостей монокристалів та сплавів PbTe.

На рис.1 зображена температурна залежність термоерс для одного із монокристалічних зразків PbTe р-типу провідності. При першому прогріві (кр.1) спостерігається максимум α в області Т ~ 420-500 К, подальше підвищення температури приводить до зміни знаку термоерс при Т~520 К. Нагрівання обмежували температурою 600К, оскільки при більш високих температурах починається сублімація зразка [1]. Одержанні максимальні величини α значно перевищують дані приведені в роботах [1-5]. В літературі нам не відомі роботи, в яких для зразків р-типу провідності має місце зміна знаку термоерс в області 500-520К. У цих зразках нами виявлений дуже цікавий ефект, використовуючи який можна покращити термоелектричні параметри зразків [13], суть якого полягає в наступному. Якщо зразок попередньо прогріти до температур вище 550 К (де α<0), то після охолодження зразка з швидкістю <3 К/хв до температур 340-370 К при повторному нагріванні величина α значно більша, ніж при першому нагріванні зразка (кр.3). В точці максимуму

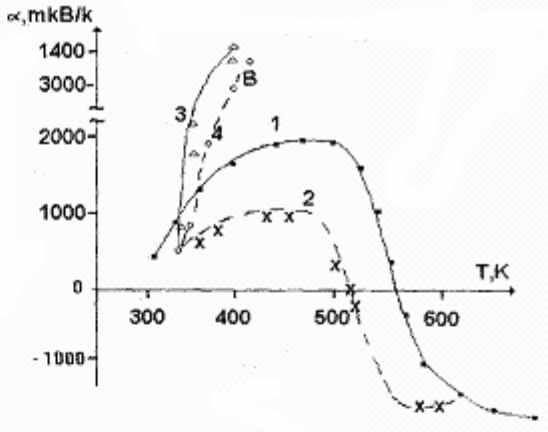

Рис.1. Температурна залежність термоерс (α) монокристалічного зразка складу $Pb_{0,99976}Te_{0,00024}$ (склад в розплаві):1 - в процесі першого нагріву; 2 - в процесі охолодження після прогріву; 3 - в процесі нагріву після попереднього прогріву до 580 К і наступного охолодження до 348 К; 4 - в процесі охолодження після повторного нагрівання до 580 К.

В (кр.3) зразок витримувався 4 години, при цьому помітних змін величини термоерс не спостерігалось.

Наявність максимума в області 420-500 К і послідуюче зменшення величини термоерс в зразках PbTe р-типу провідності спробуємо пояснити скориставшись результатами робіт [1, 14-19]. В моделі майже вільних електронів з врахуванням релятивістських ефектів найменша ширина забороненої зони в сполуці PbTe утворюється в точці L зони Бріллюена, причому верхня валентна зона (ВВЗ) і нижня зона провідності (НЗП) потрійні з симетрією зон $L_6^+(L_1)$ (s-тип Pb і p-тип Te), $L_6^+(L_3)$ і $L_{4,5}^+(L_3)$ (d- тип Pb і p- тип Te) та $L_6^-(L_2)$ (p- тип Pb і s- тип Te), $L_6^-(L_3)$ і $L_{4,5}^-(L_3)$ (p- тип Pb і d- тип Te) відповідно. Ширина забороненої зони E_g в точці L визначається найбільш верхньою валентною зоною L_6^+ і найбільш нижньою зоною провідності L_6^-[15]. В роботі [1] для пояснення результатів по явищах переносу зроблено припущення про наявність другого екстремума ВВЗ в напрямку [110] із складною температурною залежністю і більшою ефективною масою. При допомозі методу ППХ в релятивістському наближенні в роботі [14] були розраховані

зони PbX в напрямку Σ. Згідно цих розрахунків з підвищенням температури $E_g=L_6+L_6^+$ весь час зростає, а відстань між валентними зонами L_6^+ та Σ_5 зменшується. Приблизно при T>500K Σ_5-L_6^+>0, тобто абсолютним екстремумом ВВЗ стає Σ_5 замість L_6^+, а температурний коефіцієнт E_g сильно зменшується. Далі при більш високих температурах L_6^+-Σ_5 знову може стати додатнім. По мірі наближення зони Σ_5 до L_6^+ зростає вклад важких дирок,що повинно привести до збільшення величини α. Зростання ефективної маси дирок повинно б привести до зменшення рухливості і відповідно провідності.

У нашому випадку тенденція до зменшення провідності починається в області температур 450 К (рис.2, крива 1, точка А), в якій α приймає максимальні значення при першому прогріві (рис.1, крива 1). В області виснаження дефектів (рис.2., кр. 1, ділянка АВ) α повинно б зростати, а ми спостерігаємо його спад.

Цей спад величини термоерс і наступну зміну знака α при нагріванні зразка p - типу вище 500К можна б пояснити включенням власної провідності [3], але цьому суперечить величина енергії активації ΔE~0,15еВ для області температур T>520 К, яка є значно меншою за ширину забороненої зони для цієї області температур. Тому механізм температурної залежності термоерс в зразках PbTe p-типу потребує подальшого теоретичного вивчення. До аналогічного висновку приходить автор роботи [18, ст.138], порівнюючи між собою результати розрахунків енергетичного спектру, одержані різними методами, сильні розходження між якими можуть бути обумовлені тим, що теоретикам ще не вдалося до кінця виявити і врахувати головну особливість електронного спектру, специфічного для PbTe. В зв'язку з цим поки що немає можливості з'ясувати і механізм значного зростання α (рис.1, кр.3) після термообробки зразка при T>550 К.

Дослідженнями сплавів n- типу провідності зміни знаку термоерс не виявлено (рис.3). Для стехіометричного складу в шихті сплав має найменшу величину α (кр. 1), величину термоерс в області температур 500-800К можна істотно збільшити відхиленням складу від стехіометричного в бік збільшення свинцю (кр.4), або легуванням PbJ_2 (кр.2) чи KBr (кр.3).

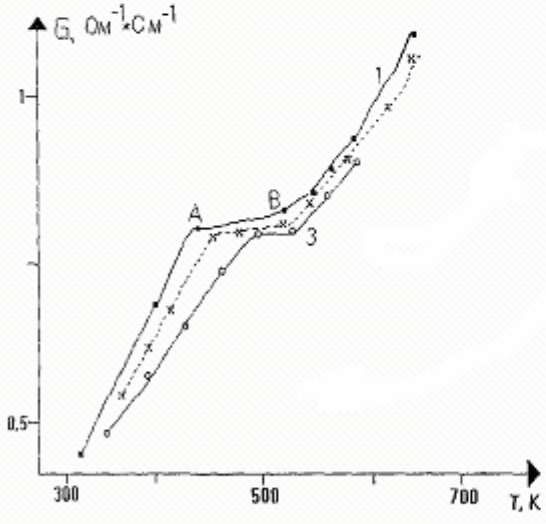

Рис.2. Температурна залежність електропровідності монокристалів $Pb_{0,99976}Te_{0,00024}$ (склад у розплаві) p-типу: 1 і 2 - знімались одночасно з кривими 1 і 2 рис.1 відповідно; 3 - після тривалої витримки зразка в атмосфері повітря, проведення трьох тренувальних циклів нагрів - охолодження і наступному нагріванні зразка.

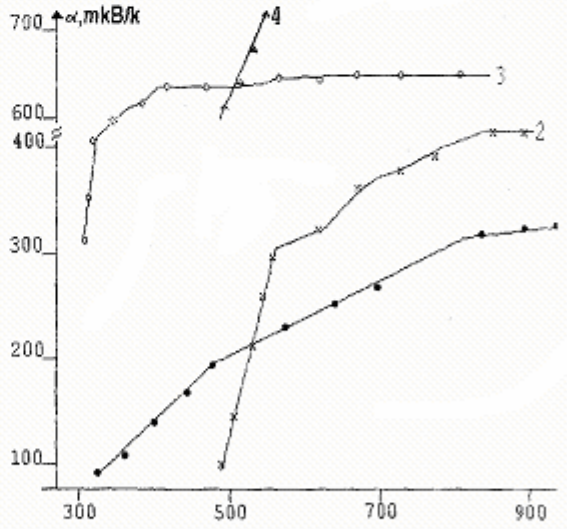

Рис.3. Температурна залежність термоерс сплавів на основі PbTe n- типу провідності: 1 - PbTe стехіометричного складу, 2 - PbTe + 0,03мол.% PbJ_2; 3 - PbTe + 1мол.% KBr; 4 – $Pb_{50,4}Te_{49,6}$.

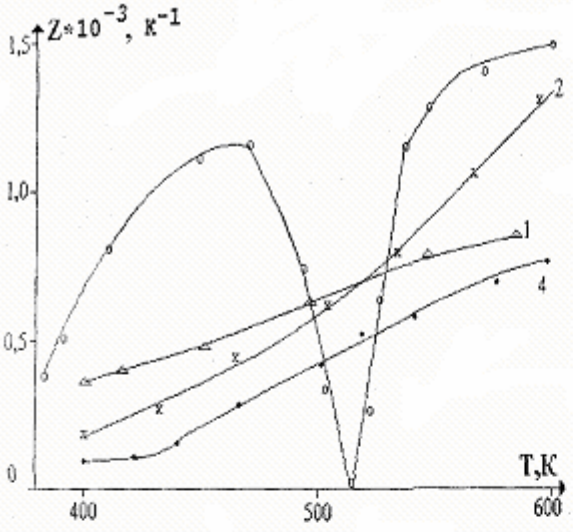

Рис.4. Температурна залежність термоелектричної добротності Z зразків на основі PbTe: 1 – сплав стехіометричного складу PbTe (n - тип); 2 – сплав PbTe + 0,03 мол.% PbJ_2 (n - тип); 3 – монокристал $Pb_{0,99976}Te_{0,00024}$ (p - тип); 4 - сплав $Pb_{50,4}Te_{49,6}$ (n - тип).

У всіх випадках величина термоерс для сплавів майже вдвічі була меншою, ніж для монокристалічних зразків.

З точки зору перспективності практичного використання вирощених зразків найбільш цікавим є величина і температурна залежність термолектричної добротності Z. Для зразків з найкращою добротністю температурна залежність Z приведена на рис.4.Мінімум Z на кривій 3 обумовлений зміною знаку термоерс в цій області температур (рис. 1). Із порівняння даних рис.3 і 4 випливає висновок: якщо для монокристалічних зразків величина термоерс суттєво більша, ніж для сплавів, то параметр Z для деяких легованих сплавів може бути близьким до свого значення для монокристалічних зразків і мати більш широку температурну область високих значень термоелектричної добротності (рис.4, кр.2 і 3).

По величині параметра Z одержані нами зразки на основі PbTe не поступаються значенням термоелектричої добротності для цього матеріалу, приведеним в роботах [1,4], а по величині термоерс наші зразки для певних інтервалів температур є значно ефективнішими.

По результатам даної роботи можна зробити такі короткі висновки:

1. Відтворено технологію вирощування монокристалів і сплавів сполуки PbTe з високими термоелектричними параметрами. Одержані зразки є конкурентноспроможними для виготовлення середньотемпературних перетворювачів енергтії.
2. Для монокристалічних зразків p - типу виявлено складний характер температурної залежності в області 300-600 К коефіцієнта термоерс і питомої електропровідності, які не узгоджуються з наявними теоретичними моделями дисперсії енергетичних зон та їх температурною залежністю для PbTe.
3. Знайдено спосіб термообробки монокристалічних зразків PbTe p - типу, в результаті якого можна суттєво збільшити величину термоерс в області температур 380-480К.

Література

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам PbTe, PbSe, PbS. - М.: Наука.- 1968, - 383с.
2. Тауц Я. Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках. - М.: - 1962,-250с.
3. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. Под. ред. К. Хогарда. - 1960,-183с.
4. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. -К.-1979,- 766с.
5. Иорданишвили Е.К. Термоэлектрические источники питания.-К.-1960,-183с.
6. Волков Б.А., Свистов А.Е. Инверсия зон в полупроводниках типа A^4B^6 связанная с флуктуациями локального напряжения или с локальными флуктуациями состава. - ФТТ, 1993, Т.35, N2. с.277-284.
7. Волков Б.А., Шаповалов В.В. О природе уровней дефектов в полупроводниковых соединениях типа A^4B^6. ФТТ, 1995, Т.37, N11, с.3484-3492.
8. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Дедечкаев Т.Т. и др. Особенности легирующего действия Ga в PbTe и твердых растворах PbTe - SnTe. Неорганические материалы, 1980, Т.16, N12, с.2136 - 2140.
9. Вейс А.Н. Температурные положения квазилокальных уровней в PbTe, легированном примесями III групы. ФТП, 1987, Т.21, в.2, с.263 - 266.
10. Бойко М.П., Засавицкий Е.А. Низкотемпературные анномалии термоэдс PbTe<Tl>. ФТП, 1992, Т.26, в.3, с.568 - 571.
11. Harman T.C., Cahn J.H., Logan M.J. J.Appl.Phys., 1959, 30, N9, p.1351 - 1357.
12. Беца В.В., Попик Ю.В. Спосіб керування термоелектричними параметрами напівпровідника. Патент України N20443A від 15.07.97
13. Rabli S. Effect of Strain on the Secondary Band Extrema of PbX and SnTe. Phys. Rev. B., 1973, 7,N8, p.3830 - 3836.
14. Dimmock I.O., Wright G.B. Band Structure of PbS. Phys. Rev. A. – 1964, 135, p.821 - 829.
15. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^4B^6. - М.- 1975. - 195с.
16. Соболев В.В. Собственные энергетические уровни соединений группы A^4B^6. -Кишинев: Штиница. - 1981. -300с.
17. Соболев В.В. Энергетическая структура узкозонных полупроводников. - Кишинев: Штиница. - 1983.- 287с.
18. Martinez G., Schulter M., Cohen M.J. Electronic Structure of PbSe, PbTe. Phys. Rev. B, 1975, 11, N2, p.651 - 670.
19. Абетов Ч.И., Рустамов П.Г. Физико - химические и термоэлектрические свойства сплавов системы PbTe – Ni_3Te_4. Неорганические материалы, 1982, Т.20, N4, с.345-352.

INFLUENCE OF DOPING AND THERMAL TREATMENT ON THERMOELECRIC PECULARITIES OF PbTe

V.V. Betsa, V.Yu. Hebesh, Yu.V.Popic, S.S.Sabov

Uzhgorod State University, Uzhgorod, 54 Voloshin str. 294000

The complicate character of thermo-EMF coefficient and conductivity have been established for p-type single crystals in the temperature range 300-600 K.