

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Pb_{1-x}Mn_xTe$

З.Ф.АГАЕВ, Г.З.БАГИЕВА, Э.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида 33*

Исследованы влияния малого замещения (до 4 ат.%) атомов Pb атомами Mn и термообработки на термоэлектрическую добротность (Z) монокристаллов PbTe. Показано, что этими способами удастся значительно увеличить Z кристаллов PbTe при низких температурах, что обусловлено изменением энергетического зазора между краями зон тяжелых и легких дырок, оптимизацией концентрации носителей тока, а также изменением рассеяния электронов и фононов.

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид свинца является наиболее перспективным, среди халькогенидов четвертой группы элементов, материалом для применения в термоэлектрических преобразователях [1,2]. Этому способствует многоэллипсоидальный характер его энергетического спектра, низкие значения решеточной теплопроводности и высокая подвижность носителей тока.

Коэффициент полезного действия термоэлектрического преобразователя определяется коэффициентом добротности

$$Z = \frac{\sigma^2 \alpha^2}{\chi} \quad (1)$$

где α - коэффициент термо-э.д.с., σ - удельная электропроводность, χ - коэффициент теплопроводности материала, применяемого в преобразователе.

Параметры, входящие в формулу (1), зависят от температуры и концентрации носителей тока. При заданной температуре величина Z достигает максимума при некоторой оптимальной концентрации свободных носителей тока. При определенных предположениях Z_{\max} связана с характеристическими параметрами вещества

$$Z_{\max} \sim \frac{(m^*)^{3/2} \mu}{\chi} T^{3/2} e^{r+1/2} \quad (2)$$

где m^* - эффективная масса, μ - подвижность носителей тока, χ - решеточная теплопроводность, r - параметр, зависящий от механизма рассеяния.

Экспериментальные данные показывают, что при 300K величина эффективности n-типа PbTe достигает $\sim 2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ и p-типа $\sim 1,7 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ [1]. С увеличением концентрации носителей Z_{\max} сдвигается в область высоких температур и уменьшается по абсолютной величине. При $T=500^{\circ}C$ Z_{\max} теллурида свинца не превышает $1 \cdot 10^{-3} K^{-1}$. Однако есть данные о том, что Z_{\max} для p-PbTe при температурах $400^{\circ}C$ увеличивается и достигает величины $(1,6 \div 1,7) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ [1], что связывается с влиянием зоны тяжелых дырок.

Исходя из сказанного, можно предложить следующие способы получения материала на основе теллурида свинца с эффективностью, превышающей эффективность чистого образца PbTe и имеющего Z_{\max} при более низких температурах (для низкотемпературных термоэлементов): изменением концентрации носителей тока за счет введения компенсирующих примесей; изменением вклада зоны тяжелых дырок за счет изменения энергетического зазора между краями зон тяжелых и легких дырок; изменением решеточной

теплопроводности за счет образования твердых растворов. Наиболее перспективным способом является осуществление указанных изменений параллельно.

С этой целью нами выбран метод малого замещения атомов свинца в кристаллах $PbTe$ атомами марганца. Атомы марганца в $PbTe$ играют компенсирующую роль для акцепторных центров и создают дефекты, приводящие к уменьшению решеточной теплопроводности [3,4]. Кроме того, введение атомов марганца увеличивает ширину запрещенной зоны $PbTe$ [5].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез и выращивание монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,04$) проводились методами, описанными в [3]. Образцы для измерений вырезали из монокристаллических слитков на электроискровой установке. Для удаления нарушенного слоя, образующего на поверхности при резке, поверхности образцов после резки обрабатывали электрохимическим травлением в растворе $KOH+C_6H_6O_6+H_2O$ при $25^{\circ}C$.

Термоэлектрические параметры: коэффициенты термо-э.д.с. (α), электропроводности (σ), теплопроводности (χ), а также коэффициент Холла (R_x) измерялись вдоль монокристаллических слитков в интервале температур $\sim 80-300K$. Значения Z вычислялись по формуле (1). Измерения проводились на образцах, не прошедших термообработки, и на этих же образцах, отожженных при 500 и $600^{\circ}C$ в течении 120 часов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные представлены на Рис.1 и Рис.2, где Z_0 – эффективность образцов $PbTe$, а Z – образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0,005\div 0,04$). Из представленных данных видно, что в образцах, содержащих атомы Mn, кривые зависимости Z/Z_0 от T при определенных температурах имеют максимумы. С ростом концентрации Mn температура, при которой наблюдается $(Z/Z_0)_{max}$ смещается в стороны низких температур. В неотожженных образцах с $x=0,02$ и $x=0,04$ значение $(Z/Z_0)_{max}$ достигает $\sim 6,5$ и находится при $\sim 80\div 90K$. Отметим, что все неотожженные образцы в измеренной области температур обладают p-типом проводимости.

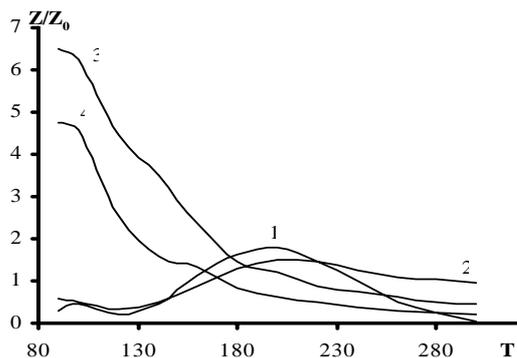


Рис.1.

Температурная зависимость относительной термоэлектрической добротности (Z/Z_0) образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ до отжига. Z_0 – термоэлектрическая добротность для $PbTe$. 1- $x=0,005$; 2- $x=0,01$; 3- $x=0,02$; 4- $x=0,04$.

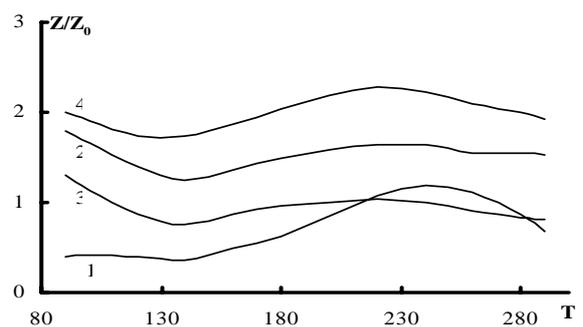


Рис.2.

Температурная зависимость относительной термоэлектрической добротности (Z/Z_0) образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ после отжига. Z_0 – термоэлектрическая добротность для $PbTe$. 1- $x=0,005$; 2- $x=0,01$; 3- $x=0,02$; 4- $x=0,04$.

Образцы, отожженные при 500 (кривые 1 и 4) и 600⁰С (кривые 2 и 3) в течение 120 часов (в атмосфере аргона) обладают п-типом проводимости. Значения Z во всех случаях при ~80К увеличиваются в ~50÷100 раз. Рост Z при низких температурах (~180К) при частичном замещении атомов свинца атомами Mn наблюдается и в отожженных образцах (см. Таблицу).

Таблица

Изменение термоэлектрических параметров и коэффициента Холла монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ при термообработке

x	77 К					300К				
	σ'/σ	α'/α	χ'/χ	Z'/Z	R'_x/R_x	σ'/σ	α'/α	χ'/χ	Z'/Z	R'_x/R_x
0	35,5	1,34	1,12	57,14	0,19	0,53	1,31	1,50	0,62	3,44
0,005	3812,9	0,15	1,21	69,39	0,08	365,7	0,19	1,53	8,84	0,08
0,01	672,8	0,47	1,03	141,8	0,38	7,93	0,47	1,77	0,93	0,46
0,02	57,01	0,48	1,11	11,9	0,37	7,96	0,43	1,4	1,07	0,43
0,04	264,9	0,33	1,17	24,7	0,27	47,33	0,37	1,14	5,84	0,19

Принимается, что частичное замещение атомов Pb атомами Mn влияет на E_g теллурида свинца так же как и температура [3], т.е. с введением Mn происходит расширение ширины запрещенной зоны. Кроме того, и в этом случае E_g растет за счет уменьшения энергетического зазора между краями зон тяжелых и легких дырок и расстояния между краями зоны проводимости и зоны тяжелых дырок остается неизменным. Это приводит к росту относительной концентрации тяжелых дырок в образцах $Pb_{1-x}Mn_xTe$ по сравнению с PbTe при низких температурах. В результате увеличивается средняя эффективная масса дырок, что обуславливает рост коэффициента термо-э.д.с. [3] и, следовательно, Z . Росту Z в PbTe при введении Mn способствует и уменьшение решеточной составляющей теплопроводности [4].

После термообработки при 500 или 600⁰С в течение 120 часов образцы всех составов обладают п-типом проводимости и их Z увеличивается при низких температурах до ~140 раз.

Данные по изменению σ , α , χ , R_x и Z образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ после термообработки представлены в таблице. Здесь σ' , α' , χ' , R'_x и Z' параметры образцов после термообработки, а σ , α , χ , R_x и Z параметры этих же образцов до термообработки. При этом составы с $x=0$; 0,01 и 0,02 были отожжены при 500⁰С, а с $x=0,005$ и 0,04 при 600⁰С в течении 120 часов.

Из Таблицы следует, что рост добротности образцов при низких температурах, в основном, связан с ростом электропроводности образцов. Кроме того, данные по измерению коэффициента Холла показывают, что изменение σ обусловлено, в основном, ростом подвижности носителей тока. Однако, до ~10 раз растет и концентрация носителей тока.

Перемена знака проводимости от р-типа к n-типу свидетельствует о том, что при отжиге происходит частичное улетучивание легколетучего компонента Te, избыток которого ответственен за р-тип проводимости в PbTe. Одновременно происходит и залечивание структурных дефектов, приводящих к росту подвижности носителей тока.

Данные, представленные в Таблице, показывают, что рост Z образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ при термообработке обусловлен, в основном, ростом значения отношения μ/χ в выражении (2). Изменение эффективной массы с

термообработкой маловероятно и поскольку основным механизмом рассеяния в PbTe является рассеяния на акустических фононах с $r=-1/2$ [1], экспоненциальный множитель в выражении (2) практически выпадает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Частичным (до 4ат.%) замещением атомов Pb в теллуриде свинца атомами Mn удается значительно (до ~6,5 раз) увеличивать термоэлектрическую добротность при низких температурах (~80K), что обусловлено изменением энергетического зазора между краями зон тяжелых и легких дырок, оптимизацией концентрации носителей тока и изменением рассеяния электронов и фононов в PbTe при указанном замещении.

1. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS*. М.: Наука, (1968) 382 .
2. Л.И.Анатычук, *Термоэлементы и термоэлектрические устройства*. Киев.: Наук. думка, (1979) 768 .
3. З.Ф.Агаев, Э.А.Аллахвердиев, Г.М.Муртузов, Д.Ш.Абдинов, *Неорганические материалы*, **39** (2003) 543.
4. З.Ф.Агаев, Г.З.Багиева, Э.А.Аллахвердиев, Г.М.Муртузов, Д.Ш.Абдинов, *Неорганические материалы*, **40** (2004) 355.
5. З.И.Дашевский, И.А.Драбкин, М.П.Дариель, *Термоэлектрики и их применения*. Санкт – Петербург, (2000) 396.

Pb_{1-x}Mn_xTe MONOKRİSTALLARININ TERMOELEKTRİK EFFEKTİVLİYİ

Z.F. AĞAYEV, G.Z. BAĞIYEVA, E.Ə. ALLAHVERDİYEV

Pb atomlarının Mn atomları ilə az miqdarda (~4at%-ə qədər) əvəz edilməsinin və termik işləmənin PbTe monokristallarının termoelektrik effektivliyinə (Z) təsiri tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu üsullarla PbTe monokristallarında Z-i aşağı temperaturlarda (~80K) xeyli artırmaq mümkündür. Termoelektrik effektivliyinin bu artımı ağır və yüngül deşiklər zonalarının kənarları arasındakı enerji məsafəsinin dəyişməsi, yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının optimallaşdırılması, habelə elektron və fononların səpilməsinin dəyişməsi ilə əlaqədardır.

THERMOELECTRIC EFFICIENCY OF Pb_{1-x}Mn_xTe MONOCRYSTALS

Z.F.AGAYEV, G.Z.BAGIYEVA, E.A.ALLAHVERDIYEV

The influence of small replacement (up to 4 at.%) of Pb atoms by Mn atoms and heat treatment on thermoelectrical quality (Z) factor of PbTe monocrystals have been investigated. It was shown that these operations possible considerably to increase Z of PbTe crystals at low temperatures, that was caused by change of the energy gap between edges of zones heavy and light holes, optimization of concentration of charge carriers and also change of electrons and phonons scattering.

Редактор: Дж.Абдинов