

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ PbSe ПРИ ГЕТЕРО- И ИЗОВАЛЕНТНОМ ЛЕГИРОВАНИИ

© Г.Т.Алексеева, Е.А.Гуриева, П.П.Константинов,
Л.В.Прокофьева, М.И.Федоров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 18 марта 1996 г. Принята к печати 25 марта 1996 г.)

Исследованы коэффициенты термоэдс, электро- и теплопроводности PbSe, легированного хлором и натрием в интервале температур 300–950 К. Значение кинетических коэффициентов и термоэлектрической эффективности сопоставлены с аналогичными данными для PbTe. Улучшение термоэлектрических параметров *p*-PbSe при высоких температурах получено за счет дополнительного изовалентного легирования примесями кадмия и марганца.

В настоящее время круг решаемых с помощью термоэлектричества задач достаточно широк, в связи с чем при выборе термоэлектрического (ТЭ) материала учитываются не только его ТЭ эффективность, но и стоимость, диапазон допускаемых температур, возможность донорного и акцепторного легирования и т. д. Наряду с традиционными термоэлектриками перспективными для практических применений становятся и те материалы, которые уступают в эффективности, но имеют преимущества по другим параметрам. Таким материалом может оказаться и PbSe с более высокой, чем у PbTe, температурой плавления. Его ТЭ эффективность Z ($Z = S^2\sigma/\kappa$, где S , σ и κ — коэффициенты термоэдс, электропроводности и теплопроводности соответственно) при высоких температурах не анализировалась, поскольку принято было считать, что она заметно меньше, чем в PbTe, из-за меньших подвижностей и ширины запрещенной зоны [1]. В настоящее время вопрос о возможности использования PbSe в термоэлектродвигателях требует более обоснованного ответа.

В настоящей работе в интервале температур (300–950) К измерены ТЭ параметры PbSe с электроактивными примесями хлора (*n*-тип) и натрия (*p*-тип), введение последних позволяет достигать оптимальных концентраций и определять максимальные значения Z при высоких температурах. Экспериментальные результаты сопоставлены с аналогичными данными для PbTe, полученными в тех же условиях. Для улучшения ТЭ свойств *p*-PbSe апробировано дополнительное легирование его изовалентными примесями Mn и Cd. Состав исследованных

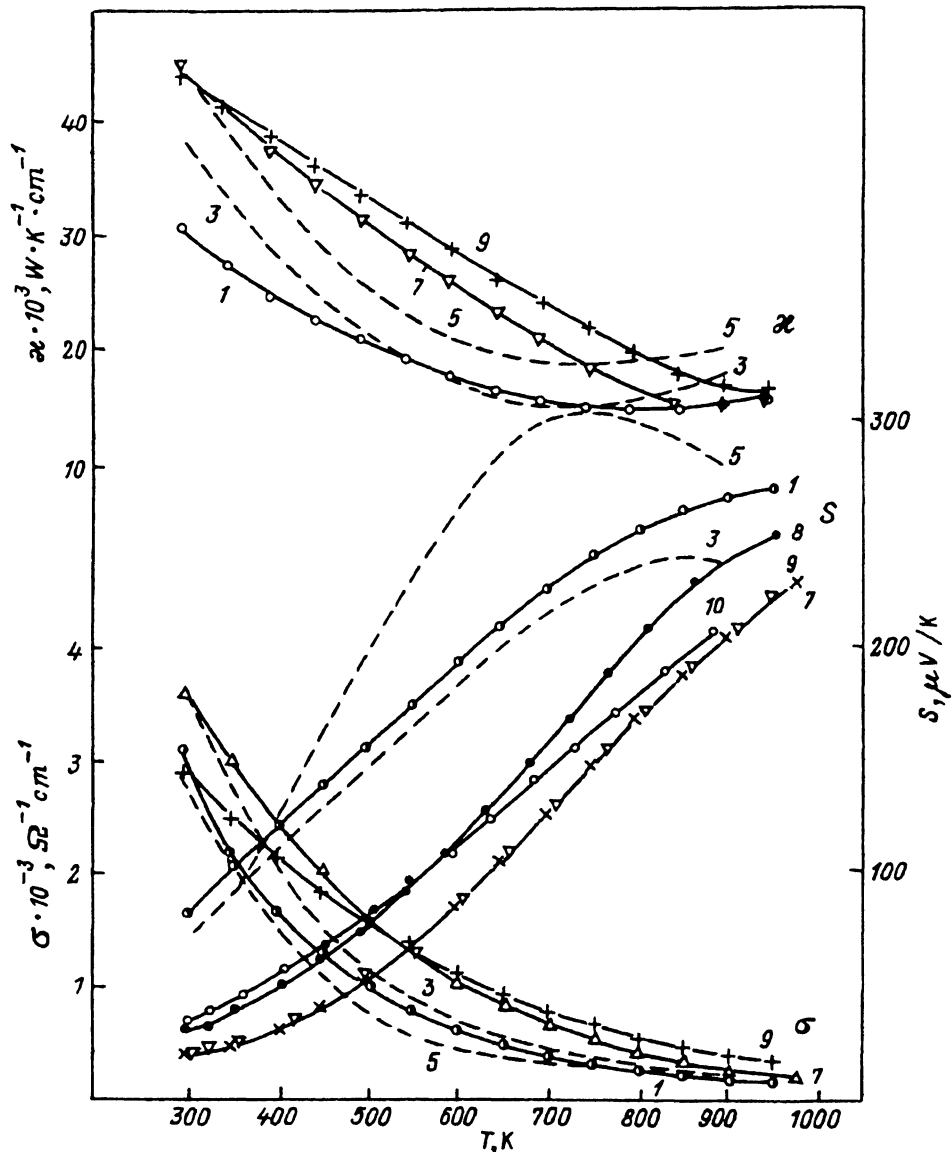


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов термоэдс (S), электро- (σ) и теплопроводности (κ). Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

образцов приведен в таблице. На рис. 1 сопоставлены температурные зависимости ТЭ свойств PbSe и PbTe с концентрацией электронов $2 \cdot 10^{19} \sim \text{см}^{-3}$ (образцы 1 и 3), кривые ТЭ эффективности даны на рис. 2, там же приведены значения Z еще для одной пары образцов с концентрацией $3.5 \cdot 10^{19} \sim \text{см}^{-3}$ (2 и 4). Сравнение показывает, что при невысоких температурах различие в ТЭ эффективности рассматриваемых материалов определяется конкуренцией двух факторов: отношений подвижностей и теплопроводностей, первое благоприятно для

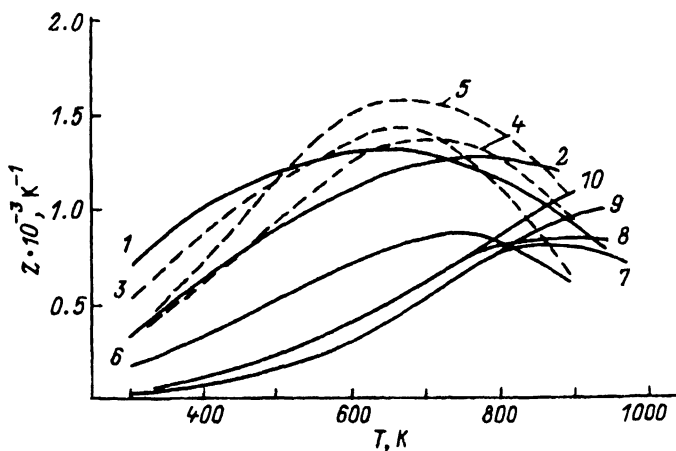


Рис. 2. Температурная зависимость термоэлектрической эффективности. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

PbTe, второе — для PbSe. Более низкие подвижности в PbSe связаны с большим, чем в PbTe, вкладом оптических фононов в рассеяние, подвижности, определяемые взаимодействием электронов с акустическими фононами, в обоих материалах почти одинаковы [2]. С повышением T вклады оптических фононов в рассеяние убывают, поэтому различие в Z PbSe и PbTe благодаря этому фактору становится меньше, но тем не менее именно оно и определяет более высокий уровень максимальных значений Z в PbTe, поскольку компенсирующий фактор — различие в теплопроводностях — исчезает гораздо быстрее вследствие того, что в PbSe благодаря большой величине отношения масс атомов, составляющих решетку, в теплоперенос «включаются» оптические фононы [3].

При высоких температурах $T > 800$ К комбинация параметров, определяющих Z , становится более благоприятной для PbSe. Из сравнения высокотемпературных данных по S и κ для PbSe и PbTe с одинаковой концентрацией электронов (1 и 3, рис. 1) видно, что влияние

№ образца	Матрица	Состав изовалентных примесей	Концентрация электроактивных примесей
1	PbSe	—	0.11 ат%Cl
2	PbSe	—	0.20 ат%Cl
3	PbTe	—	0.135 ат%I
4	PbTe	—	0.24 ат%I
5	PbTe	—	1.75 ат%Na
6	PbSe	—	0.5 ат%Na
7	PbSe	—	1.25 ат%Na
8	PbSe	3 ат%Cd	1.25 ат%Na
9	PbSe	1 ат%Mn	2.0 ат%Na
10	PbSe	5 ат%Cd	2.0 ат%Na

неосновных носителей тока в PbSe, вопреки указанному выше ожиданиям, становится заметным при температурах на (50–100) °C выше, чем в PbTe, поэтому падение Z в области высоких температур более плавное. Постепенно исчезает различие и в величинах максимума Z , поскольку оптимальными становятся более высокие концентрации электронов, а, как показано в [2], оптическое рассеяние уменьшается с увеличением не только температуры, но и концентрации носителей тока.

Сопоставление термоэлектрических свойств PbSe и PbTe p -типа проводимости дает иные результаты. Гораздо более значительный, чем в материалах n -типа, температурный рост термоэдс в сильно легированных образцах PbTe(Na) (5, рис. 1) определяет высокие значения Z этого материала при 600–800 К (рис. 2). В p -PbSe (7) этот эффект выражен гораздо слабее, соответственно, меньше и значения Z . Для увеличения термоэдс сильно легированных образцов p -PbSe была предпринята попытка путем изовалентного легирования изменить механизм растворимости акцепторной добавки состава NaSe, создав условия для образования не только центров генерации свободных дырок, но и центров локализации с резонансными уровнями, эффективно рассеивающими носители с низкими энергиями [4]. При этом были приняты во внимание результаты [5], касающиеся поведения малых добавок Sn в PbTe(Na). В PbSe(Na) были введены примеси замещения Cd и Mn в концентрации (1–5) ат%. Стабилизации холловской концентрации не обнаружено, а увеличение термоэдс имеет место. Последний результат иллюстрируют экспериментальные кривые на рис. 1 для PbSe с 3 ат% Cd (8) и еще для пары образцов с содержанием 2 ат% Na: с добавками 1 ат% Mn (9) и 5 ат% Cd (10). Значения S для всех образцов не опускаются ниже кривой (7) для PbSe. Наряду с увеличением S отмечается уменьшение подвижности, особенно значительное при низких температурах. При нагревании эффект уменьшается, так что при высоких температурах соотношение между значениями σ в образцах разного состава определяется в основном соотношением концентрации дырок, т. е. концентрации Na. Что касается изменения Z при изовалентном легировании, то оказывается, что определяющим является рост коэффициента термоэдс. Так, ТЭ эффективность образца 8 во всем интервале температур выше, чем образца 7. Образец Pb(Mn)Se (9) с большим содержанием Na характеризуется более высокими значениями Z при $T > 850$ К, поскольку при том же коэффициенте термоэдс, что и в образце (7), имеет более высокую электропроводность благодаря большей концентрации дырок. Наконец, наибольший выигрыш в Z получен в образце сильно легированном Cd (10): увеличение S и не столь сильное падение σ благодаря высокому уровню легирования Na обеспечивают более высокие значения Z при всех T . Оптимальной комбинации свойств можно ожидать для составов с 1.5–2 ат% Na и (2–3) ат% Mn или Cd.

PbSe, как более высокотемпературный и более дешевый термоэлектрик по сравнению с PbTe и GeTe, может использоваться в высокотемпературном каскаде термобатареи, КПД термоэлемента на основе PbSe в диапазоне 700–900 К составляет 4.7%

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимов, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к талкогенидам свинца* PbTe, PbSe, PbS (М., Наука, 1968).
- [2] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимов, Л.В. Прокофьева, И.Н. Дубровская. *ФТП*, **4**, 230 (1970), деп. N 930 (69).
- [3] Г.Т. Алексева, Е.Т. Крылов. *ФТТ*, **25**, 3713 (1983).
- [4] В.И. Кайданов, С.А. Немцов, Ю.И. Равич. *ФТП*, **26**, 201 (1992).
- [5] Г.Т. Алексева, Б.Г. Земсков, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, К.Т. Уразбаева. *ФТП*, **26**, 358 (1992).

Редактор В.В. Чалдышев

Lead selenide thermoelectrical figure of merit under hetero- and isovalent doping

G.T. Alekseeva, E.A. Gurieva, P.P. Konstantinov, L.V. Prokofeva, M.I. Fedorov.

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

Thermoelectrical power, electrical and thermal conductivity coefficients of PbSe doped with Cl and Na were studied in the temperature range of 300–950 K. Values of kinetic coefficients and the figure of merit were compared with respective data on PbTe. *p*-PbSe thermoelectrical parameters improvement at high temperature was obtained due to additional isovalent doping with Cd and Mn impurities.
