

Термоэлектрические сплавы на основе теллурида олова

© В.П. Веденеев, С.П. Криворучко, Е.П. Сабо

Сухумский физико-технический институт Академии Наук Республики Абхазия, Грузия

(Получена 26 марта 1997 г. Принята к печати 14 июля 1997 г.)

Исследовано влияние на холловскую концентрацию дырок и коэффициент термоэдс примесей различных элементов в SnTe, содержащем избыточный Te, и в некоторых составах твердых растворов на его основе в интервале температур 300–900 К. Изменение кинетических параметров трактуется на основе представлений о резонансных состояниях, связанных с катионными вакансиями и примесями, определяющими концентрацию дырок. Низкие значения коэффициента термоэдс в SnTe объясняются селективностью рассеяния носителей заряда с более вероятным переходом дырок на резонансные состояния и обратно. В изоморфных твердых растворах на основе SnTe за счет изменения энергетического положения резонансных состояний относительно краев зон и уровня Ферми удастся изменить характер резонансного рассеяния и повысить коэффициент термоэдс до значений, оптимальных с точки зрения получения максимальной термоэлектрической эффективности. В твердых растворах халькогенидов элементов IV группы с содержанием SnTe около 40 мол% получены значения безразмерного параметра термоэлектрической эффективности $ZT = 1$ при температурах выше 700 К.

Теллуриды элементов IV группы и сплавы на их основе нашли широкое применение при создании термоэлектрических (ТЭ) генераторов. Теллурид олова, легированный Na, и твердые растворы на основе GeTe, являются наиболее эффективными ТЭ материалами *p*-типа среднетемпературного диапазона с параметром добротности $ZT = 1.1–1.4$. Для SnTe этот параметр не превышает 0.35, но благодаря таким качествам, как химическая совместимость со многими металлами, он остается в ряду материалов, используемых на практике [1–3]. В связи с этим задача повышения ТЭ эффективности SnTe по-прежнему актуальна. В поисках решения этой задачи для SnTe, содержащего избыточный Te, и некоторых твердых растворов на его основе проведено исследование влияния примесей различных элементов на холловскую концентрацию дырок и коэффициент термоэдс.

Образцы для исследования готовились сплавлением в запаянных в вакууме кварцевых ампулах компонентов приготавливаемого материала, чистотой не менее 99.99%, с последующим измельчением слитков и горячим вакуумным прессованием порошков при температуре выше температуры рекристаллизации. Образцы многокомпонентных сплавов с целью гомогенизации подвергались отжигу при 825 К в течение 150–300 ч.

Концентрация дырок определялась из эффекта Холла. Измерения проводились методом двойной модуляции с частотой 20 Гц. Коэффициенты термоэдс, электропроводности и теплопроводности измерялись в стационарном режиме при температурах 300–900 К с погрешностью, не превышавшей 5%. На рис. 1 сплошными линиями представлены зависимости коэффициента термоэдс от холловской концентрации дырок при комнатной температуре (300 К) для образцов SnTe с различным содержанием примесей (см. таблицу к рис. 1). Концентрация дырок в образцах при постоянном содержании примеси изменялась путем отклонения от стехиометрии. Штриховыми линиями на рис. 1 даны зависимости для двух концентраций избыточного Te — 0.5 и 1.5 ат%. Элементы I, II, III, группы Периодической системы

проявляют в SnTe донорные свойства, занимая узлы атомов Sn и, видимо, уменьшая число металлических вакансий. Элементы IV группы (Pb, Ge и Si) даже при концентрациях до 5 ат% оказывают слабое влияние на электрофизические свойства SnTe. Элементы V группы (Bi, Sb, As) по своему положению в таблице могут замещать как Sn, так и Te, а в данном эксперименте действуют как слабые доноры. Атомы иода проявляют присущие им донорные свойства, замещая атомы Te.

Обращает на себя внимание тот факт, что, если в соответствии с ростом содержания избыточного Te и, следовательно, числа катионных вакансий холловская концентрация дырок всегда растет, то сопутствующее изменение коэффициента термоэдс зависит от вида легирующей примеси и может как уменьшаться, так и увеличиваться. Для постоянной величины отклонения от стехиометрии (штриховые кривые на рис. 1) коэффициент термоэдс растет с уменьшением холловской концентрации при

Данные по типу и количеству примесей для зависимостей $\alpha(p_H)$, приведенных на рис. 1

№ кривой	Тип примеси	Количество примеси, ат%
1	In + Cd + Ag	1 + 1 + 1
2	In + Cd	1 + 1
3	In + Ag	1 + 1
4	In	1
5	Gd	1
6	Tl	1
7	Cd	1
8	I	1
9	Ag	1
10	Pb	5
11	Ge	5
12	Si	5
13	Sb	1
14	Bi	1
15	As	1

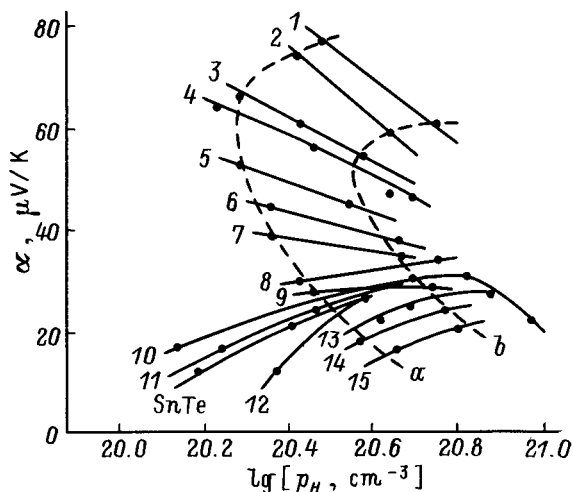


Рис. 1. Зависимость коэффициента термоэдс α от холловской концентрации дырок p_H , при 300 К для SnTe, содержащего избыточный Te и легирующие примеси. Тип и количество примесей указаны в таблице. Штриховые линии проведены через экспериментальные точки для образцов, содержащих избыточный Te в количестве, %: a — 0,5, b — 1,5.

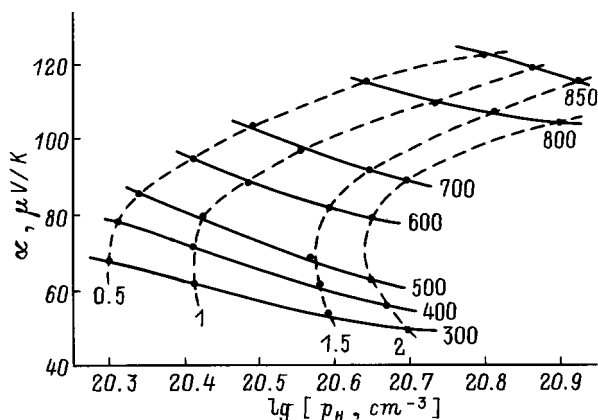


Рис. 2. Изотермы зависимостей коэффициента термоэдс от концентрации дырок для SnTe, содержащего 1 ат% In, 1 ат% Ag и различное количество избыточного Te, указанное в ат% возле штриховых кривых. Цифры около сплошных линий указывают температуру изотерм в К.

легировании SnTe одной примесью, но эта зависимость меняется на обратную при совместном легировании. На рис. 2 приведены изотермы зависимости коэффициента термоэдс от холловской концентрации дырок для SnTe, совместно легированного 1 мол% монотеллурида индия и 1 мол% монотеллурида серебра, а также различным (до 2.0 ат%) количеством избыточного Te, конкретные значения которого в ат% указаны возле штриховых кривых. Изотермы, практически сохраняя наклон, с ростом температуры смещаются в сторону более высоких значений коэффициента термоэдс при значительном увеличении холловской концентрации дырок в высокотемпературной области. Согласно теоретическим и экспериментально

подтвержденным оценкам оптимальное значение коэффициента термоэдс, обеспечивающее получение максимальной термоэлектрической эффективности, находится в области 200 ÷ 240 мкВ/К. В легированных образцах SnTe такие значения коэффициента термоэдс не достигаются, и значение параметра термоэлектрической эффективности в максимуме не превышает $0.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [1,2], что, однако, выше, чем в нелегированном сплаве.

Зависимость коэффициента термоэдс от холловской концентрации дырок при 300 К для твердых растворов некоторых составов тройной системы теллуридов элементов IV группы представлена на рис. 3. Составы исследованных образцов понятны из концентрационного треугольника (см. вставку к рис. 3), где они обозначены теми же буквами, что и соответствующие им кривые на рис. 3. Каждый из составов дополнительно содержит 2 мол% SbTe с различным (до 4 ат%) содержанием избыточного Te. Состав сплава H''_1 (см. кривую L

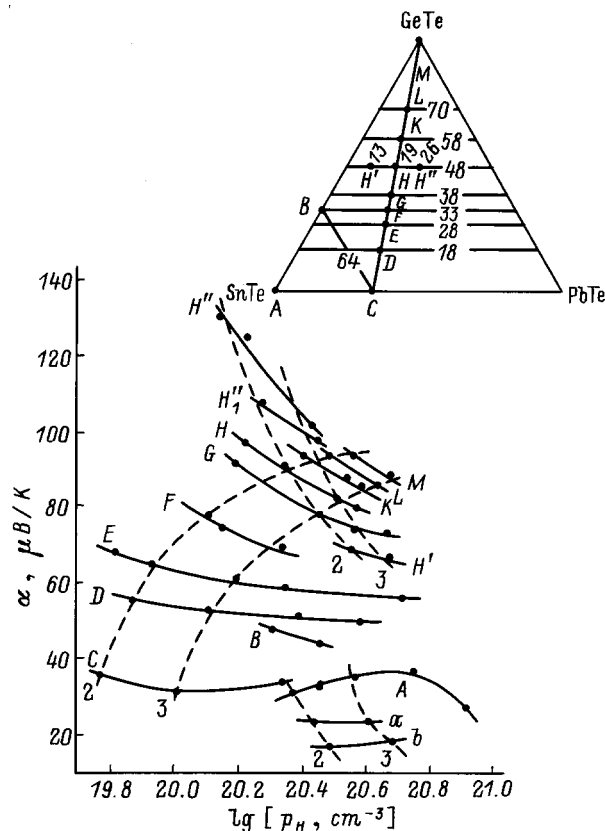


Рис. 3. Зависимости коэффициента термоэдс α от концентрации дырок p_H , при 300 К для обозначения на концентрационном треугольнике сплавов, легированных 2 мол% SbTe и содержащих различное количество избыточного Te, указанное в ат% возле штриховых кривых. Латинские буквы у кривых соответствуют точкам (составам) на вставке, за исключением: a — $\text{SnTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$, b — $\text{SnTe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$. На вставке — обозначение изученных составов твердых растворов на концентрационном треугольнике. Двухзначные цифры в разрывах прямых, параллельных сторонам треугольника, указывают содержание соответствующего компонента в ат%.

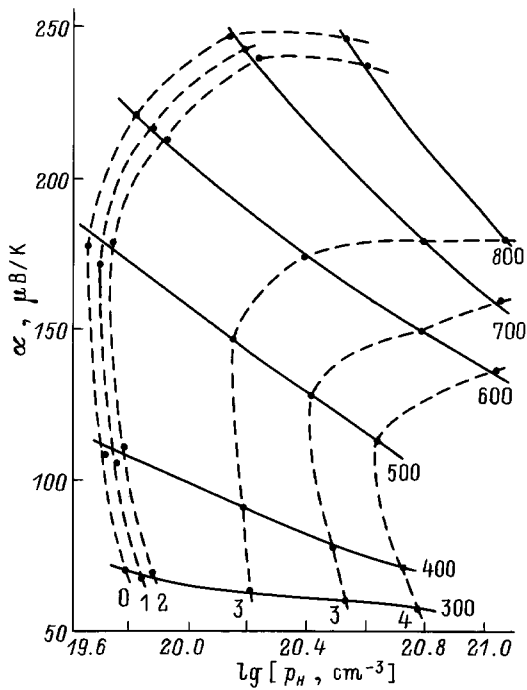


Рис. 4. Изотермы зависимостей коэффициента термоэдс α от концентрации дырок p_h , для сплавов состава $\text{Sn}_{0.46}\text{Pb}_{0.26}\text{Ge}_{0.28}\text{Te}$ (точка E концентрационного треугольника на вставке к рис. 3), легированных Sb_2Te_3 (2 мол%) и содержащих различное количество избыточного Te , указанное в ат% возле штриховых кривых. Цифры около сплошных линий указывают температуру изотерм в К.

на рис. 3) соответствует точке H'' концентрационного треугольника и сплаву, в котором 5 мол% GeTe замещено таким же количеством SiTe . Введение в сплав Si , как и замена части Te на Se или S , приводит к небольшому увеличению холловской концентрации дырок и к более сильному снижению коэффициента термоэдс. На рис. 3 приведены кривые для SnTe с замещением 30% теллура серой и селеном. Штриховые кривые на рисунке соответствуют содержанию в сплавах 2 и 3 ат% избыточного Te . Наблюдаются монотонный рост холловской концентрации дырок при увеличении содержания GeTe в сплавах (движение по разрезу $C \rightarrow M$) и снижение ее при увеличении содержания PbTe (движение по разрезу $H' \rightarrow H''$). Однако в обоих случаях имеет место рост коэффициента термоэдс.

На рис. 4 для сплавов состава $\text{Sn}_{0.46}\text{Pb}_{0.26}\text{Ge}_{0.28}\text{Te}$ (точка E концентрационного треугольника на вставке к рис. 3), содержащего 2 мол% Sb_2Te_3 , с различным отклонением от стехиометрии, представлены зависимости коэффициента термоэдс от холловской концентрации дырок. С ростом температуры коэффициент термоэдс растет; однако для сплавов с большим содержанием Te оптимальные значения коэффициента термоэдс не достигаются. В образцах с содержанием 2 ат% Te , что соответствует введению в стехиометрический твердый раствор 2 мол% Sb_2Te_3 , как и при меньших содержаниях

Te , коэффициент термоэдс выше, с максимумом при температуре около 700 К.

В этой же области температур наблюдается максимум параметра ТЭ эффективности, температурная зависимость которого в виде поля полученных значений для некоторых исследованных составов с содержанием избыточного теллура 0.5–2.0 ат% представлена на рис. 5. Термоэлектрическая эффективность сплава $\text{Sn}_{0.46}\text{Pb}_{0.26}\text{Ge}_{0.28}\text{Te}$ (состав E), легированного Sb_2Te_3 (2 мол%), значительно выше, чем у SnTe , легирование которого приводит к заметному повышению этого параметра преимущественно в низкотемпературной (до 700 К) области. На рис. 5 приведены значения параметра ТЭ эффективности для SnTe (состав A), совместно легированного 1 ат% In и 1 ат% Ag или Cd (состав G), в твердом растворе содержания GeTe (разрез $C \rightarrow M$, см. вставку к рис. 3) ТЭ эффективность растет и для сплава $\text{Sn}_{0.40}\text{Pb}_{0.22}\text{Ge}_{0.38}\text{Te}$ (состав G), легированного 2 мол% Sb_2Te_3 , достигает значений $(1.2-1.4) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, параметр ТЭ добротности составляет $ZT = 1.0$.

Из приведенных данных следует, что целенаправленное изменение свойств сплавов на основе SnTe , как и его ближайшего аналога GeTe [4,5], затруднено сложными зависимостями термоэлектрических и других физических параметров от температуры, состава, способа легирования. Объяснение многих зависимостей ищется в зонной структуре. Однако ни одна из рассмотренных моделей с использованием подзон или искаженной формы поверхности Ферми, например, типа "трилистника", позволяющих представить то или иное изменение законов дисперсии носителей тока, при существующей точности расчетов не дает всеобъемлющего описания экспериментальных результатов, что ставит под сомнение возможность практического использования этих моделей даже на качественном уровне.

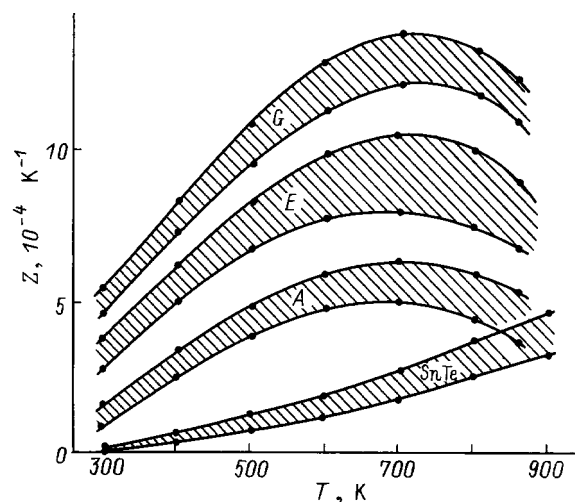


Рис. 5. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности для: A — SnTe , легированного 1 ат% In и 1 ат% Ag либо Cd ; E — $\text{Sn}_{0.46}\text{Pb}_{0.26}\text{Ge}_{0.28}\text{Te}$, легированного 2 мол% Sb_2Te_3 ; G — $\text{Sn}_{0.40}\text{Pb}_{0.22}\text{Ge}_{0.38}\text{Te}$, легированного 2 мол% Sb_2Te_3 . Содержание избыточного Te не более 2 ат%.

Более наглядными для описания изменений кинетических параметров в сплавах на основе SnTe могут быть представления о резонансных состояниях. В PbTe и GeTe путем измерения теплопроводности свободных носителей заряда обнаружены размытые полосы резонансных состояний, связанных с вакансиями [6,7]. В PbTe существуют и достаточно детально изучены резонансные состояния, образованные примесями [8]. Поскольку поведение кинетических коэффициентов в материалах на основе PbTe, GeTe и SnTe характеризуется рядом общих закономерностей, есть все основания полагать, что в SnTe и твердых растворах на его основе примесные и структурные дефекты также образуют резонансные уровни. Их вклад в рассеяние носит селективный характер, что находит свое отражение в сложных зависимостях коэффициента термоэдс от состава.

Список литературы

- [1] *Термоэлектрические генераторы*, под ред. А.Р. Регеля (М., Автоиздат, 1976) с. 62.
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}* (М., Наука, 1975) с. 65.
- [3] Л.Л. Силин, Ю.Б. Шубин. *Физика и химия обраб. материалов*, № 5, 127 (1967).
- [4] М.А. Коржув. *Теллурид германия и его физические свойства* (М., Наука, 1986).
- [5] О.А. Казанская, Б.А. Ефимова, Л.Е. Москалева. *Тез. VI Всес. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов* (М., Наука, 1988) с. 195.
- [6] И.А. Черник, П.П. Константинов, А.Г. Вышинский, А.В. Березин. *ФТТ*, **28**, 1939 (1986).
- [7] И.А. Черник, А.В. Березин, С.И. Лыков, Е.П. Сабо, Ю.Д. Титаренко. *Письма ЖЭТФ*, **48**, 550 (1988).
- [8] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. *УФН*, **145**, 51 (1985).

Редактор Т.А. Полянская

Tin telluride – based thermoelectrical alloys

V.P. Vedeneev, S.P. Krivoruchko, E.P. Sabo

Sukhumi Fisicotechnical Institute,
Abkhasian Academy of Sciences,
Sukhumi, Georgia