

05

Предел растворимости и термоэлектрические свойства пересыщенного висмутом теллура

© А.М. Орлов, Л.И. Гончар, А.А. Саланов

Ульяновский государственный университет

E-mail: OrlovAM@ulsu.ru,

gonchar@sv.uven.ru

В окончательной редакции 11 июля 2005 г.

Исследовалась зависимость концентрации носителей заряда в образцах теллура, легированного малыми добавками висмута в зависимости от концентрации введенной примеси с целью фиксации границы образования второй фазы в системе. Обнаружено, что все легированные висмутом образцы, в отличие от исходного нелегированного материала, обладают дырочной проводимостью и по мере возрастания процентного содержания примеси концентрация дырок существенно увеличивается, достигая предельного значения $2.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ при 0.1 at.% Bi. Этот вывод полностью согласуется с характером трансформации температурных зависимостей термоэлектродвижущей силы, где снижение α при $Y^{\text{Bi}} > 0.1 \text{ at.}\%$ обусловлено нарастающим вкладом включений вторых фаз (Bi_2Te_3).

PACS: 81.05.-t

Система Bi–Te находится в фокусе внимания широкого круга исследователей [1–6] благодаря химическому соединению Bi_2Te_3 , нашедшему широкое применение в термоэлектрических приборах [1,7]. Полупроводниковое соединение Bi_2Te_3 характеризуется широким диапазоном гомогенности в сторону как избыточного Bi, так и Te. При этом электрические, в том числе и термоэлектрические, свойства кристалла сильно зависят от степени отклонения от стехиометрии. Это позволяет реализовать возможность управления электрофизическими свойствами материала путем контролируемого легирования.

Однако при достижении предела растворимости доминирующую роль в изменениях электрических параметров играют лишь включения вторых фаз, сформированных на базе избыточных компонентов. Наибольший интерес в этом плане представляет собой теллур, содержащий

малые добавки висмута. Именно в этой области фазовая диаграмма недостаточно описана. В частности, большой интерес вызывает определение предела растворимости, т.е. концентрации, выше которой в системе Bi–Te наблюдается образование второй фазы. Имеющиеся данные [8], указывающие на величину 0.005 at.%, требуют уточнения.

Информацию о типе фазовых переходов при изучении расплавов можно получить при исследовании температурных зависимостей термоэдс полупроводников в совокупности с данными по изменению электропроводности. Малые добавки висмута в теллур играют роль акцепторной примеси и влияют на тип проводимости и концентрацию носителей в нем. Нелегированный теллур является узкозонным полупроводником и в области собственной концентрации за счет большей подвижности электронов имеет проводимость n -типа. Любые добавки примеси в теллур приводят к смене типа проводимости [9]. Однако избыточный висмут, формирующий вторую фазу на основе теллура, перестает участвовать в формировании носителей заряда. Появляется возможность, отслеживая изменение концентрации носителей заряда в зависимости от содержания висмута в теллуре, зафиксировать значение предельной растворимости.

Термоэдс измерялась на программно-аппаратном комплексе, представленном на рис. 1. Помещенный в печь 1, исследуемый сплав 6 находился между двумя хромель-алюмелевыми термопарами 3, нерабочие концы которых помещены в термостат 7 при 0°C, а рабочие спаи через миниатюрные графитовые колпачки 5 контактировали с исследуемым образцом. Графитовые колпачки с толщиной стенки менее 1 mm защищали материал термопар от взаимодействия со сплавом, при этом перепад температуры на графитовой прокладке не превышал 0.03 K, что вносило поправку в измеряемую величину термоэдс в пределах случайной погрешности. Подводимый через вводы 2 под небольшим избыточным давлением аргон предотвращал окисление исследуемого сплава в ходе измерения. Температурный перепад в образце создавался дополнительной печью с бифилярной намоткой 4, в то время как основная печь поддерживала необходимый температурный режим системы. Бифилярная намотка нагревательного элемента дополнительной печи исключала возникновение магнитного поля в зоне расположения образца. Регистрирующая часть установки 8 включала в себя специально разработанный блок коммутации, управляемый ЭВМ, который попарно подключал к усилителю хромелевые (подстрочный индекс „C“), или

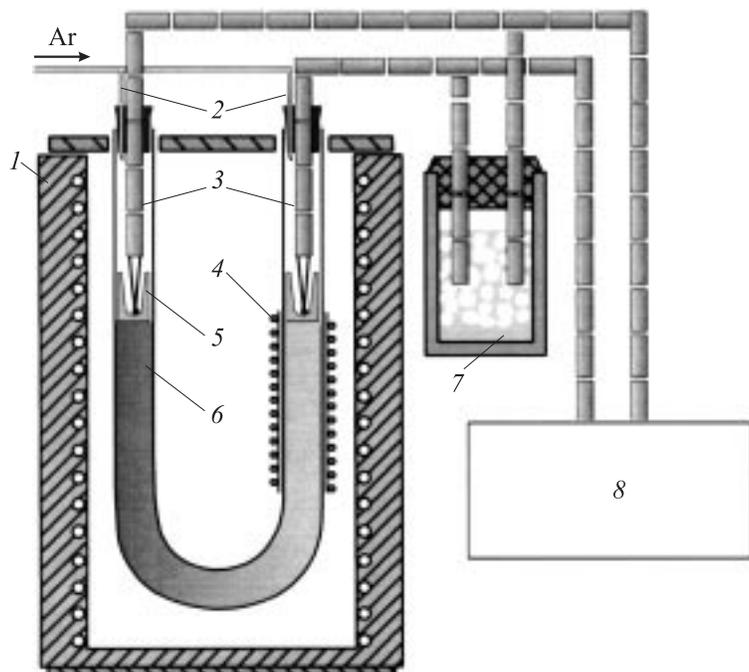


Рис. 1. Схема программно-аппаратного комплекса для исследования температурной зависимости термоэдс сплавов.

алюмелевые (подстрочный индекс „А“) ветви термопар для измерения термopotенциала $U_{C(A)}$, либо хромель-алюмелевые — для измерения температуры. Десятикратно усиленный сигнал автоматически измерялся вольтметром и через блок сопряжения передавался на ЭВМ. Поступившие данные обрабатывались при помощи программного обеспечения.

Коэффициент Зеебека исследуемой системы относительно хромеля (алюмеля) рассчитывался по уравнению

$$\alpha_{Me-C(A)} = \frac{U_{C(A)}}{T_2 - T_1},$$

где T_1 и T_2 — температуры холодного и горячего спаев термопар.

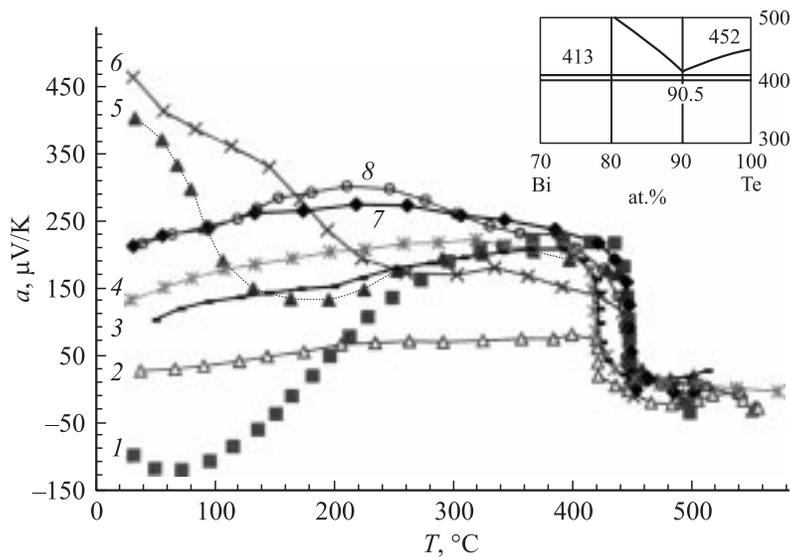


Рис. 2. Температурные зависимости абсолютной термоэдс сплавов Bi–Te с различным содержанием висмута: 1 — Te (осч); 2 — $Y^{\text{Bi}} = 10$ at.%; 3 — 5 at.%; 4 — 2.2 at.%; 5 — 0.001 at.%; 6 — 0.01 at.%; 7 — 0.1 at.%; 8 — 0.2 at.%. На вставке — фрагмент диаграммы состояния.

Величина абсолютной термоэдс α исследуемого материала определялась с учетом температурных зависимостей абсолютной термоэдс хромеля ($\alpha_C > 0$) или алюмеля ($\alpha_A < 0$) [10], при этом относительная погрешность измерения термоэдс не превышала 5%:

$$\alpha = \alpha_{Me-C(A)} + \alpha_{C(A)}$$

Изучение термоэдс сплавов Bi–Te с различной концентрацией висмута ($Y^{\text{Bi}} = 0 \dots 10$ at.%) проводилось в широком интервале температур ($T = 20 \dots 550^\circ\text{C}$), охватывающем как область существования твердой, так и жидкой фаз. При содержании висмута в одну тысячную долю процента (рис. 2) знак термо-эдс теллура изменялся на положительный во всем температурном диапазоне существования твердой фазы. При комнатной температуре численное значение α этого сплава достигало $400 \mu\text{V/K}$.

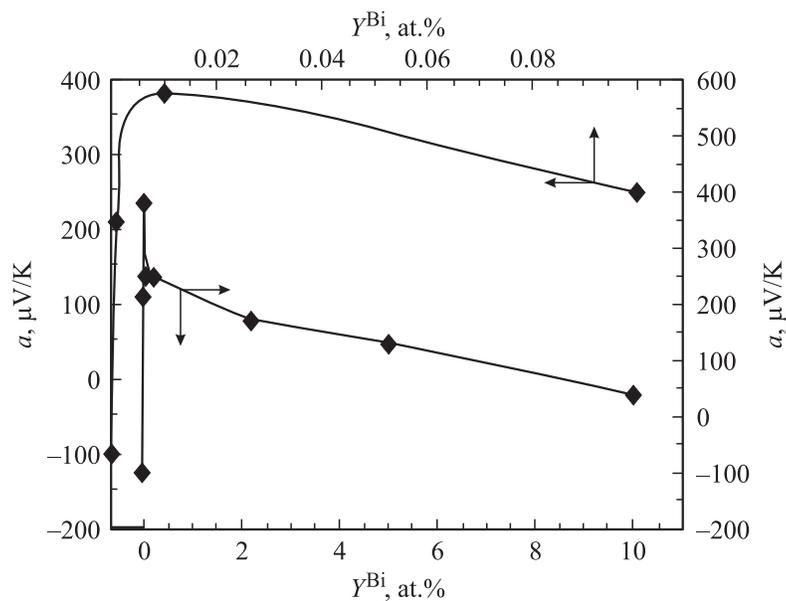


Рис. 3. Зависимость абсолютной термоэдс сплавов Bi–Te от содержания висмута при $T = 50^\circ\text{C}$.

Отличительной особенностью этой примеси является немонотонность изменения термоэдс Te в зависимости от содержания Bi. Так, на изотермическом срезе $T = 50^\circ\text{C}$ температурных зависимостей α -сплавов наблюдается экстремум в области 0.01 at.% Bi (рис. 3). При более высоких температурах максимум такой зависимости смещается в область 0.1...0.2 at.% и сохраняет свое положение вплоть до эвтектической температуры $T_{eut} = 413^\circ\text{C}$.

Известно, что электрическую активность проявляют только те примесные атомы, которые входят в монокристаллическую структуру матрицы. Если же количество введенной примеси выходит за границы предела растворимости, то избыточные атомы взаимодействуют с монокристаллом, образуя в конечном счете включения вторых фаз, химический состав которых при каждой конкретной температуре сопряжен с составом легированной матрицы. Эти включения обладают отличными

от матрицы физико-химическими свойствами и несут определенную ответственность за аномальность температурных и концентрационных изменений термоэдс. Однако подобная оценка может быть проведена лишь на базе знаний абсолютных термоэдс всех фаз, составляющих исследуемую систему, и хотя бы оценочной информации о пределе растворимости, определяющем границу появления включений вторых фаз.

Отсутствие надежной информации потребовало экспериментального определения величины предела растворимости висмута в теллуре. Для этого по известным методикам [11–13] была проведена серия измерений удельного сопротивления ρ и величины постоянной Холла R_H исследуемых сплавов с последующим расчетом концентрации дырок $p = 1/(R_H \cdot e)$. Исследования проводились при комнатной температуре (27°C). Образцы зажимались между медными контактными шайбами измерительной ячейки и размещались между полюсами электромагнита. Стабилизированный источник питания обеспечивал постоянство рабочего тока, плотность которого не превышала $3 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Омичность контактов оценивалась по предварительно построенным вольт-амперным характеристикам.

Все образцы перед холловскими измерениями проходили 5-минутную химическую обработку при 293°C в смеси кислот, взятых в соотношении $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{HF} = 5 : 6 : 3$ [14]. При этом были использованы химически чистые концентрированная азотная, ледяная уксусная и 40%-ная плавиковая кислоты.

Совокупность проведенных измерений с учетом наличия одного сорта свободных носителей при данной температуре позволила рассчитать их концентрацию и подвижность. Для обеспечения корректности сопоставления результатов образец после холловских измерений сразу же поступал на исследование термоэлектрических параметров. Основные результаты этих исследований приведены на рис. 4.

Видно, что все легированные висмутом образцы обладают дырочной проводимостью и по мере возрастания процентного содержания примеси концентрация дырок существенно увеличивается, достигая предельного значения $2.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ при 0.1 at.% Bi. Следовательно, именно эта концентрация примеси ограничивает предел ее растворимости. Этот вывод полностью согласуется с характером трансформации температурных зависимостей термоэлектродвижущей силы (рис. 2), где снижение α при $Y^{\text{Bi}} > 0.1 \text{ at.}\%$ связывается с нарастающим вкладом включений вторых фаз (Bi_2Te_3), обладающих n -типом проводимости.

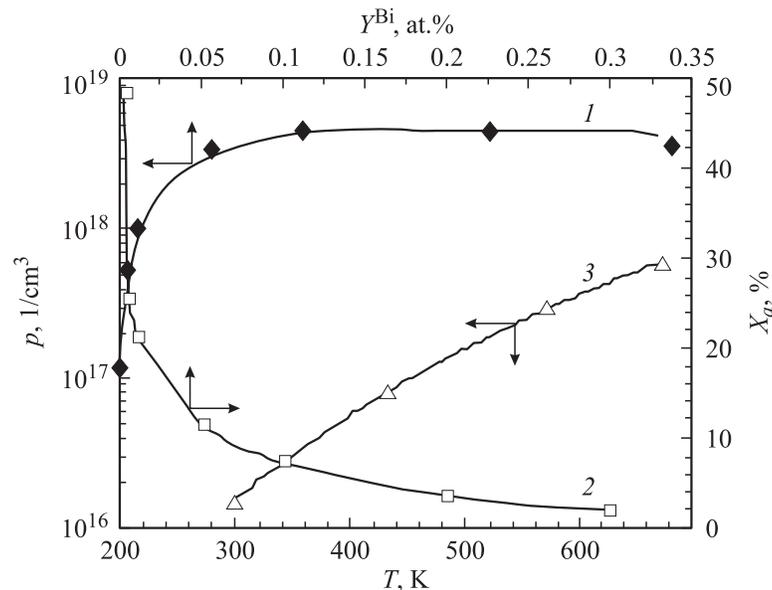


Рис. 4. Зависимость концентрации дырок (1) и доли электрически активных примесных атомов X_a (2) от содержания висмута в сплаве Bi–Te при $T = 300$ К; 3 — температурная зависимость перехода к собственной проводимости сплавов.

Перераспределение Bi между фазами за пределами его растворимости непосредственно сказывается и на его электрической активности. Действительно, при $Y^{Bi} = 0.001$ at.% на каждые введенные 100 атомов Bi приходится лишь 48 акцепторных центра, в то время как при $Y^{Bi} = 0.01$ at.%, соответствующей пределу растворимости, около семи. Графическая зависимость на рис. 4 наглядно отражает асимптотическое снижение доли электрически активной примеси.

Принимая во внимание полную ионизацию акцепторных центров при температурах измерения α вследствие малой энергии ионизации примесей V группы в теллуре (~ 0.004 eV) и полученные данные по концентрации носителей тока, становится очевидным первоначальное снижение температурных зависимостей термоэдс слаболегированных сплавов (5, 6, рис. 2) с содержанием висмута 0.001 и 0.01 at.%.

Действительно, температура перехода к собственной проводимости [15] выделенных образцов составляет 162 и 405°С соответственно, поэтому с увеличением температуры вклад собственных носителей возрастает и α стремится к соответствующему значению чистого теллура. Подобное поведение термоэлектрических параметров является типичным для полупроводников и полностью согласуется с теорией [16].

Список литературы

- [1] Житинская М.К., Немов С.А., Свечникова Т.Е. // ФТГ 1998. Т. 40 (8). С. 1428.
- [2] Швангирадзе Р.Р., Сабо Е.П. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36 (11). С. 1316.
- [3] Кутасов В.А., Лукьянова Л.Н., Константинов П.П. // ФТП. 2000. Т. 34 (4). С. 389.
- [4] Житинская М.К., Немов С.А., Свечникова Т.Е. // ФТП. 1997. Т. 31 (4). С. 441.
- [5] Драпак С.И., Манассон В.А., Нетяга В.В., Ковалюк З.Д. // ФТП. 2003. Т. 37 (2). С. 180.
- [6] Гасекова И.В., Житинская М.К., Немов С.А., Свечникова Т.Е. // ФТГ. 1999. Т. 41 (11). С. 1969.
- [7] Константинов П.П., Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Федоров М.И., Компаниец В.В. // ФТП. 2004. Т. 38 (7). С. 811.
- [8] Веракс В.И., Ланге В.Н., Ланге Т.И. // ЖФХ. 1963. Т. 37 (10). С. 2308–2310.
- [9] Полупроводники / Пер. с англ. под ред. Н.Б. Хеннея М.: Иностран. лит., 1962. 668 с.
- [10] Heikes R.R., Ure R.W. Thermoelectricity. Interscience Publishers. N.Y., 1961. P. 313.
- [11] Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высш. шк., 1987. 240 с.
- [12] Кофтык Н.Ф., Концевой Ю.А. Измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1970. 430 с.
- [13] Кучис Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. М.: Радио и связь, 1990. 264 с.
- [14] Пиеничников Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов / Справочник. М.: Металлургия, 1974. 74 с.
- [15] Бучин Э.Ю., Денисенко Ю.И., Симакин С.Г. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 5. С. 70.
- [16] Стильбанс Л.И. Физика полупроводников. М.: Сов. радио, 1967. 452 с.