

Sławomir WILCZYŃSKI

Andrzej HRUBAN

Stanisława STRZELECKA

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

Wpływ domieszkowania na własności elektryczne i termoelektryczne tellurku ołowiu (PbTe)

WSTĘP

Jedną z najczęściej stosowanych metod otrzymywania materiałów półprzewodnikowych o założonych własnościach fizycznych jest domieszkowanie, czyli kontrolowane wprowadzanie do nich określonego pierwiastka lub jego związku chemicznego. W przypadku półprzewodników pierwiastkowych /Ge, Si itp./ oddziaływanie wprowadzonej domieszki na własności fizyczne jest stosunkowo łatwe do przewidzenia i zależy w dużej mierze od rodzaju i ilości tej domieszki.

W przypadku materiałów półprzewodnikowych będących związkami chemicznymi wpływ domieszki na własności fizyczne jest trudny do określenia, ponieważ zależy nie tylko od ilości i rodzaju wprowadzonej domieszki, lecz także od stopnia odchylenia danego związku od stechiometrii oraz od mechanizmu podstawiania się domieszki w strukturę związku [1]. Odchylenie od stechiometrii powoduje bowiem powstawanie aktywnych elektrycznie defektów punktowych struktury, mogących w sposób widoczny zmieniać własności domieszkowanego materiału [2, 3].

W niniejszej pracy przeprowadzono pod tym kątem badania nad PbTe stosowanym jako materiał na urządzenia termoelektryczne.

Konstrukcje urządzeń termoelektrycznych narzucają jako podstawowe wymagania dla PbTe osiągnięcie jak najniższej rezystywności i maksymalnej wartości współczynnika Seebecka α w temperaturze pracy urządzenia. Wymagania te wynikają z definicji sprawności termoelektrycznej, jednego z podstawowych parametrów wyjściowych stosowanych przy projektowaniu urządzeń termoelektrycznych, takich jak termoge-

neratory czy lodówki półprzewodnikowe. Dobroć termoelektryczna zdefiniowana jest wzorem:

$$z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\chi}$$

gdzie: α - współczynnik siły termoelektrycznej /Seebecka/ ;
 σ - przewodność elektryczna;
 χ - przewodność cieplna całkowita,

Niska rezystywność zwiększa także efektywność termoelementu z racji obniżenia strat cieplnych na kontaktach i strat spowodowanych wydzielaniem ciepła Joule'a-Lenza. Wartość współczynnika Seebecka wpływa także na zwiększenie wydajności z cm^3 termoelementu. Dlatego parametry te były kryterium poszukiwania odpowiedniego materiału i ilości domieszki.

Badania mające na celu uzyskanie PbTe o jak najlepszych parametrach podzielono na trzy etapy:

- 1/ Badanie własności elektrycznych i termoelektrycznych PbTe nie-domieszkowanego, krystalizowanego z nadmiarem ołowiu lub telluru. Ze względu na szerokość przedziału homogeniczności PbTe, przyjęto maksymalny nadmiar ołowiu - 4% wagowe i maksymalny nadmiar telluru - 1% wagowy.
- 2/ Badania nad doborem materiału typu N o optymalnym składzie, polegające na:
 - badaniu własności PbTe domieszkowanego domieszką donorową i krystalizowanego z nadmiarem ołowiu lub telluru. Przyjęto na tym etapie ilość domieszki 0,22% molowego PbJ₂;
 - wyborze materiału typu N o najlepszych parametrach fizycznych i optymalizacji zawartości domieszki.
- 3/ Badania nad doborem materiału typu P o optymalnym składzie polegające na:
 - badaniu własności PbTe domieszkowanego domieszką akceptorową i krystalizowanego z nadmiarem ołowiu lub telluru. Przyjęto na tym etapie ilość domieszki 0,5% atomowego Na;
 - wyborze materiału typu P o najlepszych parametrach fizycznych i optymalizacji zawartości domieszki.

Wymagane wartości współczynnika Seebecka α i rezystywności były następujące:

PbTe typu P : $\alpha \geq 200 \mu\text{V/deg}$	$\rho \leq 10^{-3} + 5 \times 10^{-4} \text{ omcm}$
PbTe typu N : $\alpha \geq 200 \mu\text{V/deg}$	$\rho \leq 2 \times 10^{-4} + 9 \times 10^{-4} \text{ omcm}$

Wartość współczynnika α przy temperaturze pracy 400°C dla obu typów przewodnictwa, rezystywność mierzona w temperaturze 20°C.

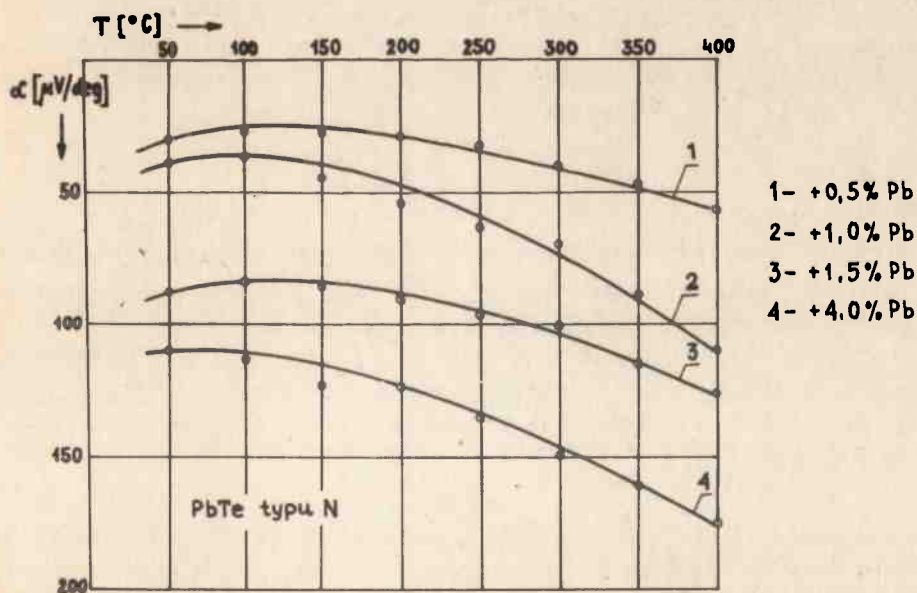
OMÓWIENIE WYNIKÓW

1. Wpływ odchylenia od składu stechiometrycznego na własności PbTe niedomieszkowanego

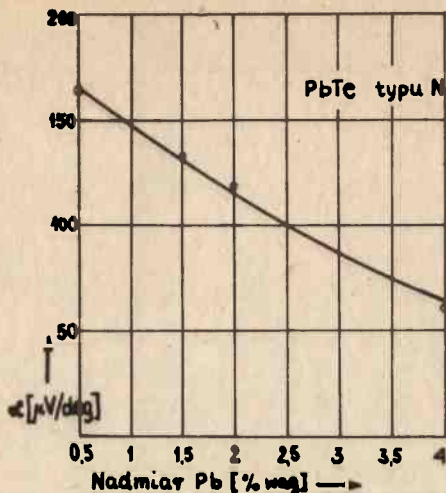
Nadmiar ołowiu

W celu ustalenia wpływu nadmiaru ołowiu na własności PbTe niedomieszkowanego wykonano pomiary rezystywności, typu przewodnictwa i wartości współczynnika α . Na podstawie wyników pomiarów wykonano wykresy:

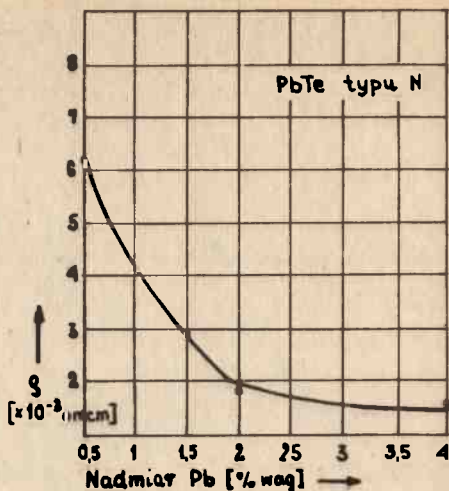
- charakterystyk temperaturowych $\alpha = f/T$ dla próbek krystalizowanych z różnym nadmiarem ołowiu /rys. 1/;
- zależności maksymalnej wartości współczynnika α w temperaturze 400°C od nadmiaru ołowiu /rys. 2/;
- zależności rezystywności w temperaturze 20°C od nadmiaru ołowiu /rys. 3/.



Rys. 1. Charakterystyki temperaturowe $\alpha = f/T$ dla PbTe niedomieszkowanego i krystalizowanego z różnym nadmiarem ołowiu



Rys. 2. Zależność maksymalnej wartości współczynnika α dla PbTe niedomieszkowanego od nadmiaru ołowiu



Rys. 3. Zależność rezystywności PbTe niedomieszkowanego od nadmiaru ołowiu

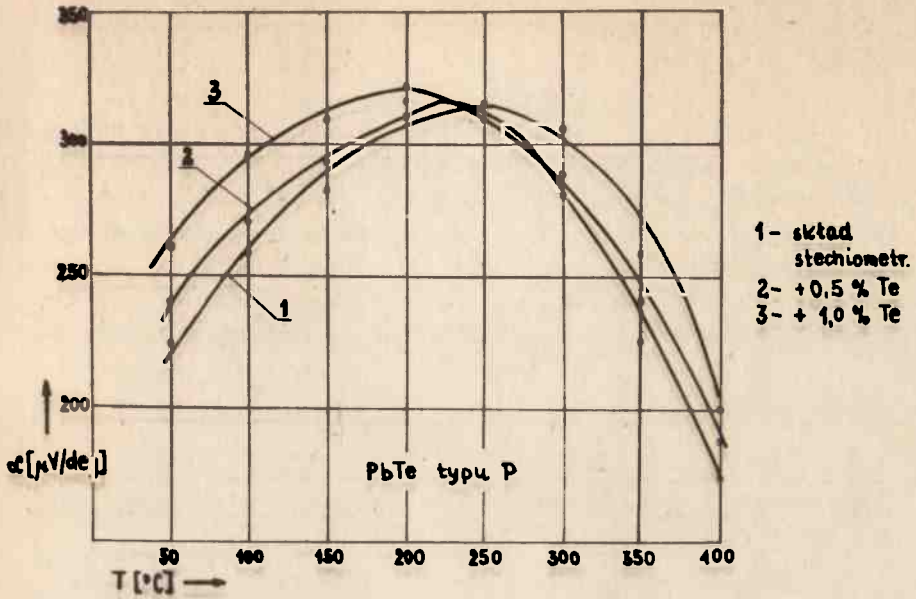
Z otrzymanych wykresów wynika, że nadmiar ołowiu powoduje elektronowy typ przewodnictwa PbTe. Wzrost nadmiaru ołowiu obniża maksymalną wartość współczynnika α oraz rezystywność PbTe. Podczas przygotowywania próbek pomiarowych zauważono, że wzrost nadmiaru ołowiu powoduje polepszenie własności mechanicznych materiału.

Nadmiar telluru

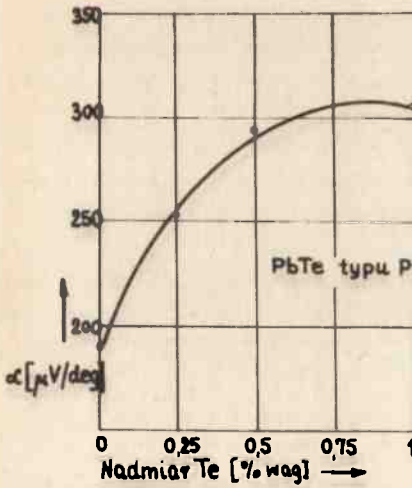
Na podstawie wyników podanych wyżej pomiarów wykonano wykresy:

- charakterystyk temperaturowych $\alpha = f/T$ dla próbek krystalizowanych z różnym nadmiarem telluru /rys. 4/;
- zależności maksymalnej wartości współczynnika α od nadmiaru telluru /rys. 5/;
- zależności rezystywności w temperaturze 20°C od nadmiaru telluru /rys. 6/.

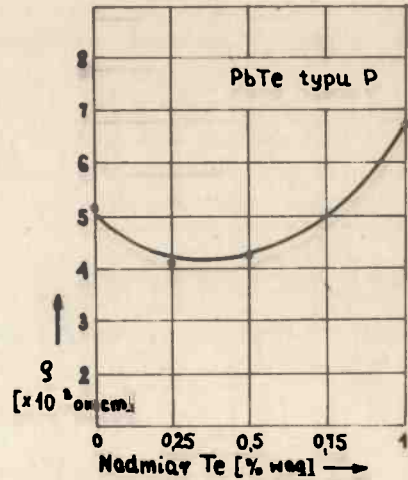
Z uzyskanych zależności wynika, że materiały krystalizowane z nadmiarem telluru wykazują wzrost maksymalnej wartości współczynnika α wraz ze wzrostem nadmiaru tego składnika. Jednocześnie następuje przesuwanie się tego maksimum w kierunku niższych temperatur oraz wzrost wartości α w temperaturze 400°C . Nadmiar telluru daje



Rys. 4. Charakterystyki temperaturowe $\alpha = f/T$ dla PbTe niedomieszkowanego i krystalizowanego z różnym nadmiarem telluru



Rys. 5. Zależność maksymalnej wartości współczynnika α dla PbTe niedomieszkowanego od nadmiaru telluru



Rys. 6. Zależność rezystywności PbTe niedomieszkowanego od nadmiaru telluru

akceptorowy typ przewodnictwa PbTe i podnosi jego rezystywność. Własności mechaniczne PbTe z nadmiarem telluru są wyraźnie gorsze od materiału z nadmiarem ołowiu.

Reasumując, odchylenie od składu stechiometrycznego PbTe powoduje wyraźną zmianę jego własności fizycznych. Można także wyraźnie stwierdzić, że korzystniejszym wydaje się być nadmiar telluru, gdyż podnosi on znacznie wartość współczynnika α . Jednocześnie podniesienie rezystywności jest łatwiejsze do skompensowania odpowiednim domieszkowaniem. Uzyskane parametry elektryczne i termoelektryczne wskazują jednoznacznie na konieczność domieszkowania PbTe zarówno na elektronowy, jak i akceptorowy typ przewodnictwa.

2. Optymalizacja składu materiału o typie przewodnictwa N

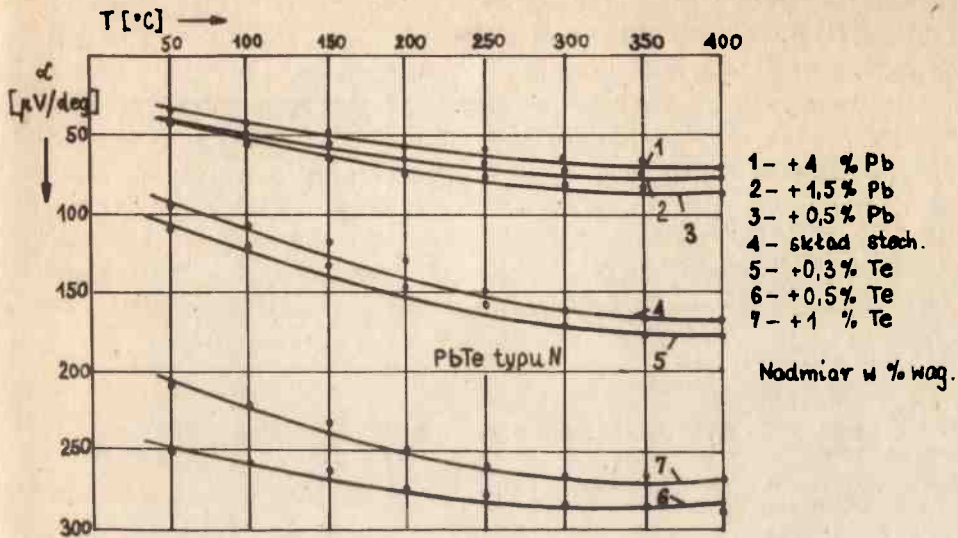
Wpływ odchylenia od składu stechiometrycznego na własności PbTe domieszkowanego domieszką donorową

W celu znalezienia materiału typu N o optymalnych parametrach, przeprowadzono próby zmiany składu PbTe przy zachowaniu stałej, założonej ilości domieszki donorowej /0,22% molowego PbJ_2 /. Otrzymano w wyniku prób materiał o elektronowym typie przewodnictwa, bez względu na nadmiar ołowiu, czy telluru. Charakterystyki temperaturowe $\mathcal{L} = \rho/T$ dla PbTe o różnym nadmiarze ołowiu lub telluru domieszkowanego PbJ_2 podane na rys. 7, zależność maksymalnej wartości współczynnika α w temperaturze $400^\circ C$ od nadmiaru jednego ze składników na rys. 8, a zależność rezystywności w temperaturze $20^\circ C$ od tego nadmiaru na rys. 9.

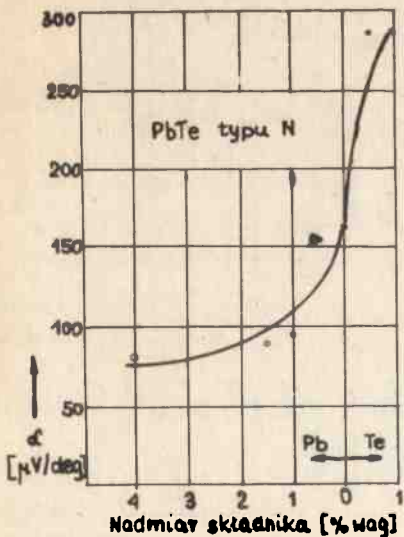
Z analizy tych wykresów wynika, że wpływ nadmiaru ołowiu lub telluru na wartość współczynnika α i rezystywność PbTe domieszkowanego domieszką donorową jest identyczny jak w przypadku materiału niedomieszkowanego /ołów obniża α i ρ , tellur podnosi wartość α i ρ /. Różnice w wartościach rezystywności i współczynnika α wynikają z obecności domieszki donorowej. Najlepsze własności termoelektryczne przy dość niskiej rezystywności / 5×10^{-3} omcm/ miał materiał krystalizowany z nadmiarem 0,5% wagowego telluru. Materiał ten wybrano jako najlepszy do badań nad optymalizacją ilości domieszki donorowej.

Optymalizacja ilości domieszki donorowej dla PbTe krystalizowanego z nadmiarem 0,5% wagowego telluru

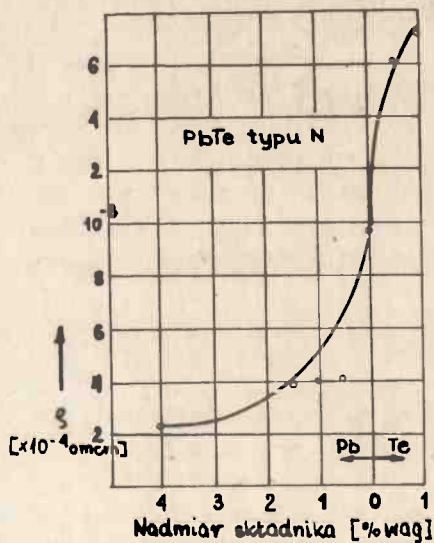
Domieszkując wybrany uprzednio materiał różną ilością PbJ_2 , uzyskano PbTe o typie przewodnictwa N, o rezystywności $1+2 \times 10^{-3}$ omcm



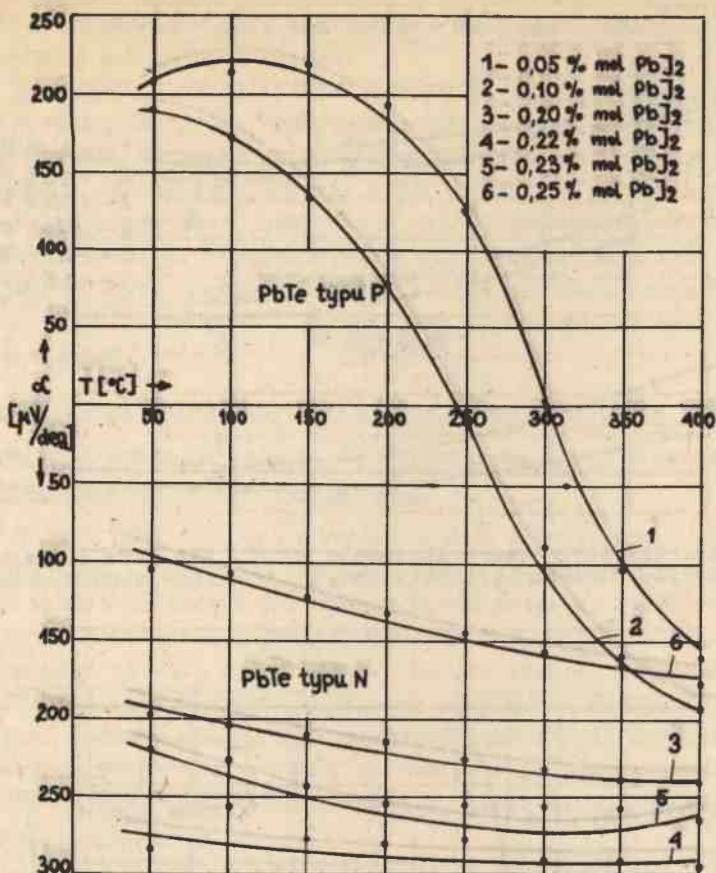
Rys. 7. Charakterystyki temperaturowe $\alpha = f/T$ dla PbTe domieszkowanego domieszką donorową, krystalizowanego z różnym nadmiarem ołowiu i telluru



Rys. 8. Zależność maksymalnej wartości współczynnika α dla PbTe domieszkowanego domieszką donorową od nadmiaru ołowiu i telluru

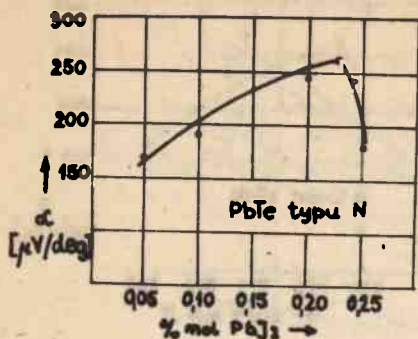


Rys. 9. Zależność rezystywności PbTe domieszkowanego domieszką donorową od nadmiaru ołowiu i telluru



Rys. 10. Charakterystyki temperaturowe $\alpha = f/T$ dla PbTe krystalizowanego z nadmiarem 0,5% wagowego telluru i domieszkowanego różną ilością domieszki donorowej

i charakterystykach temperaturowych współczynników podanych na rys. 10. Zależność maksymalnej wartości współczynników α w temperaturze 400°C od ilości domieszki dla tego materiału podana jest na rys. 11. Uzyskano dla próbki domieszkowanej ilością 0,2% molowego PbJ₂ spadek wartości współczynników α do $236 \mu\text{V}/\text{deg}$ przy rezystywności $1 \times 10^{-3} \text{ omcm}$. Domieszkując badany materiał małą ilością PbJ₂ /0,05 i 0,1% molowego/, uzyskano materiał typu P, zmieniający typ przewodnictwa w podwyższonych temperaturach. Zmiana typu przewodnictwa następowała w temperaturze $250 \div 300^{\circ}\text{C}$. Wartość współczynnika zmieniała się w za-



Rys. 11. Zależność maksymalnej wartości współczynnika α dla PbTe krystalizowanego z nadmiarem 0,5% wagowego telluru od zawartości domieszki donorowej

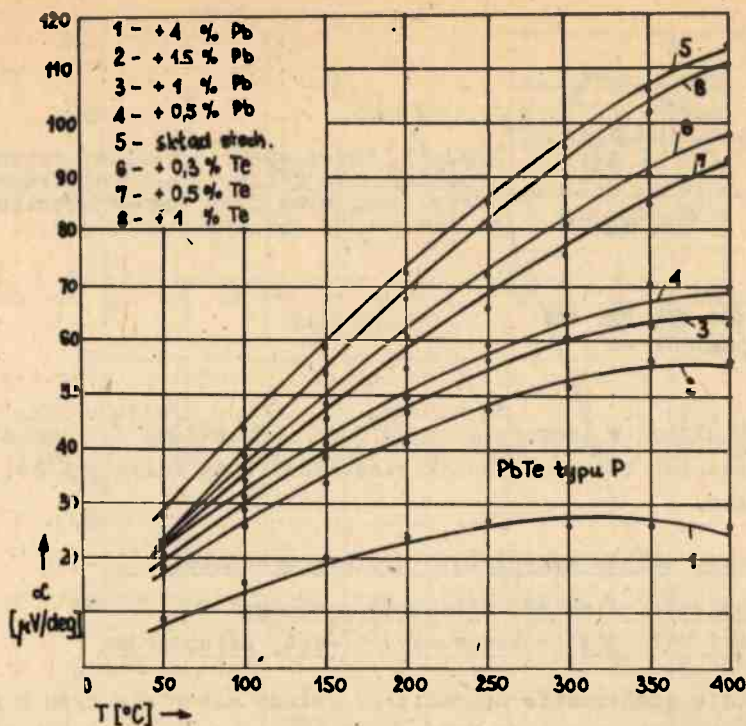
kresie od +200 $\mu V/deg$ w temperaturze 50°C do -200 $\mu V/deg$ w temperaturze 400°C. Materiał ten miał jednak stosunkowo dużą rezystywność, rzędu 10^{-2} omcm.

3. Optymalizacja składu materiału o typie przewodnictwa P

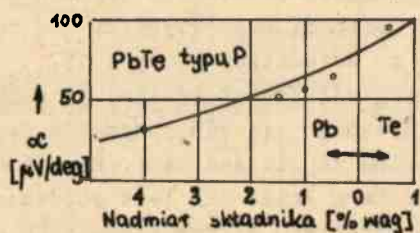
Wpływ odchylenia od składu stechiometrycznego na własności PbTe domieszkowanego domieszką akceptorową

W celu znalezienia optymalnego składu materiału typu P przeprowadzono próby zmiany składu PbTe przy zachowaniu stałej, założonej ilości domieszki akceptorowej /0,5% atomowego Na/. Otrzymano, bez względu na nadmiar ołowiu i telluru, materiał o akceptorowym typie przewodnictwa. Charakterystyki temperaturowe $\alpha = f/T$ dla PbTe domieszkowanego sodem o różnym nadmiarze ołowiu lub telluru podane są na rys. 12, zależność maksymalnej wartości współczynnika α w temperaturze 400°C od nadmiaru jednego ze składników na rys. 13.

Z analizy otrzymanych zależności wynika, że stosowana ilość domieszki akceptorowej nie wydaje się być optymalna ze względu na zbyt niską wartość maksymalną współczynnika α . Przebieg charakterystyk temperaturowych współczynnika α /rys. 12/ jest obiecujący ze względu na zastosowanie tego typu materiału w termoelementach /stale rosnąca wraz ze wzrostem temperatury wartość współczynnika α /. Korzystna była także rezystywność otrzymanego materiału utrzymująca się dla wszystkich wartości nadmiaru jednego ze składników na poziomie $2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ omcm. Charakter zmian wartości współczynnika α i rezystywności w zależności od nadmiaru ołowiu lub telluru jest podobny jak dla materiału niedomieszkowanego. Zaznacza się jednak silnie negatywny wpływ nadmiaru ołowiu oraz brak widocznego nadmiaru telluru. Dlatego jako najlepszy do domieszkowania domieszką akceptorową wybrano materiał o składzie stechiometrycznym.



Rys. 12. Charakterystyki temperaturowe $\alpha = f/T$ dla PbTe domieszkowanego domieszką akceptorową, krystalizowanego z różnym nadmiarem telluru i ołowiu

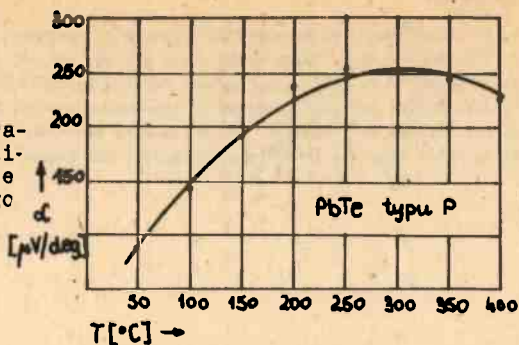


Rys. 13. Zależność maksymalnej wartości współczynnika α dla PbTe domieszkowanego domieszką akceptorową od nadmiaru ołowiu i telluru

Optymalizacja ilości domieszki akceptorowej dla PbTe krystalizowanego z cieczą o składzie stechiometrycznym

Dla stwierdzenia możliwości uzyskania materiału o wyższej wartości współczynnika α wykonano próbę domieszkowania sodem w ilości 1% atomowego. Charakterystyka temperaturowa współczynnika α dla tego

Rys. 14. Charakterystyka temperaturowa $\alpha = f/T$ dla PbTe krystalizowanego z cieczy o składzie stechiometrycznym i domieszkowanego sodem w ilości 1% atomowego



materiału podana została na rys. 14. Uzyskane parametry termoelektryczne i elektryczne spełniają wymagania stawiane dla PbTe stosowanego w termogeneratorach.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie wpływu odchylenia od stechiometrii na własności fizyczne PbTe niedomieszkowanego oraz domieszkowanego domieszką donorową i akceptorową. Wyniki tych badań stały się podstawą do ustalenia sposobu domieszkowania PbTe w celu otrzymania materiałów typu N i P o określonych własnościach, wymaganych do zastosowań w urządzeniach termoelektrycznych. Możliwe stało się także kontrolowanie procesu technologicznego, gdyż stwierdzenie zmiany własności termoelektrycznych i elektrycznych w materiale o znanym składzie można wskazywać na błędy technologiczne powodujące powstawanie nadmiaru jednego ze składników.

Uzyskano PbTe o następujących parametrach fizycznych:

- typ przewodnictwa N, wartość współczynnika α w temperaturze 400°C 230 $\mu\text{V}/\text{deg}$, rezystywność w temperaturze 20°C 1×10^{-3} omcm;
- typ przewodnictwa P, wartość współczynnika α w temperaturze 400°C 220 $\mu\text{V}/\text{deg}$, rezystywność w temperaturze 20°C 1×10^{-3} omcm.

Tak więc uzyskano wyższą od wymaganej wartość współczynnika dla obu typów przewodnictwa. Warunki graniczne dotyczące rezystywności zostały spełnione w górnej granicy.

LITERATURA

1. Z. Jastrzębski, S. Mrowiec: Półprzewodniki tlenkowe, WNT Warszawa 1969
2. F.A. Kröger, H.J. Vink: Solid state physic, vol. 3, Academic Press Inc. New York 1956
3. J. Bloem, F.A. Kröger, H.J. Vink: Defects in crystalline solids, Journall Phys.Soc. 273 1955
4. A.F. Joffe: Physical problems of thermoelectricity, Progress in Phys. 22, 167 1959
5. A.F. Joffe: Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling, Infosearch Ltd. London 1961
6. A. Egli: Progress in thermoelectricity, IRE Transactions on military electronics, Jan. 1962