

UDC: 621.315.592

ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ С КОНТАКТНЫМИ СПЛАВАМИ

Г.Д. Абдинова², А.М. Мамедзаде³, Т.И. Пириева², М.М. Тагиев^{1,2}

¹Азербайджанский Государственный Экономический Университет, г. Баку

²Институт Физики НАН Азербайджана, г. Баку

³Институт Биофизики НАН Азербайджана, г. Баку

mail_tagiyev@mail.ru

Резюме: Выяснено, что легированием приконтактной области термоэлементов на основе твердых растворов Bi-Sb можно значительно уменьшить переходное сопротивление контактов r_k , и тем самым, повысить термоэлектрическую добротность термоэлементов на основе этих материалов. Показано, что легированием приконтактной области термоэлементов на основе твердых растворов Bi-Sb можно создать термо- и магнитотермоэлектрические преобразователи с более высокой добротностью и стабильными параметрами.

Ключевые слова: термоэлемент, твердый раствор, сплав, удельное сопротивление, эффективность, структурные дефекты.

Широкое применение термоэлектрических преобразователей лимитируется сравнительно невысокой термоэлектрической эффективностью используемых полупроводниковых материалов. Традиционно термоэлектрическая эффективность материала определяется заданием параметра термоэлектрической эффективности, введенного Иоффе [1], а именно

$$Z = \alpha^2 / \rho \chi,$$

где α - дифференциальная термоэдс, ρ - удельное сопротивление, χ - коэффициент теплопроводности. С момента введения этого параметра все усилия специалистов направлены на его всемерное повышение. Однако тенденции роста параметра эффективности термоэлектрических материалов в настоящее время оставляют желать лучшего. Основные надежды возлагаются на поиски новых высокоэффективных термоэлектриков. Тем не менее, все же следует не исключать из рассмотрения возможность повышения эффективности уже известных термоэлектриков [2]. При этом число способов максимизировать величину термоэлектрической эффективности Z не столь велико. Эффективность фото- и термоэлектрических преобразователей, наряду с фундаментальными параметрами полупроводникового материала, определяется и физическими свойствами переходных контактов указанных преобразователей. Для обеспечения максимального Z нужно добиться такого значения r_k , которое при заданной длине ветви термоэлемента l , удовлетворяло условию $2l\rho \gg r_k$, где r_k - сопротивление переходного контакта между полупроводником и коммутационными пластинами, ρ - удельное сопротивление материала термоэлемента. Это заметно сказывается при изготовлении термоэлемента и является проблемой надежной коммутации ветвей термоэлементов между собой и токоподводящими контактами. Поэтому коммутационный материал должен иметь высокую термоэлектрическую эффективность, а переходное сопротивление на участке контакта полупроводника с коммутационным материалом

должно быть минимальным при условии согласования коэффициентов линейного расширения термоэлектрического и коммутационного материалов.

Наличие на поверхности кристаллов после резки нарушенной структуры может резко ухудшить электрические свойства полупроводника, а значит, и характеристики термоэлементов в целом. Для того, чтобы удалить дефекты с поверхности кристаллов, поверхность шлифуется различными абразивными составами, например, алмазной пастой. Однако необходимо отметить, что механические воздействия абразива приводят к порче поверхности, т.е. к появлению нарушений, которые влияют на электрические характеристики приконтактного слоя. При этом глубина деформированного слоя может достигать нескольких микрон [3, 4].

Сопротивление промежуточных фаз, образовавшихся за счет взаимодействия атомов компонентов контактного материала с атомами компонентов кристаллов, зависит от электрических свойств этих фаз. Поэтому, в зависимости от состава, промежуточные фазы могут играть определяющую роль в величине и температурной зависимости переходного контактного сопротивления.

Составом промежуточных фаз также будет определяться взаимное расположение уровней Ферми в контактирующих системах. В этом случае контактное сопротивление перехода контактный материал-кристалл термоэлектрического материала существенным образом определяются явлениями на границе раздела промежуточная фаза-кристалл. В данном случае, как и для случая кристалл - контактный материал, удельное сопротивление структуры будет определяться сопротивлением приграничного слоя, которое, в свою очередь, определяется разностью работ выхода термоэлектрического материала, промежуточной фазы и контактного материала, а также концентрацией основных носителей заряда в термоэлектрическом материале и промежуточной полупроводниковой фазе.

В настоящей работе исследовано влияние структурных дефектов и примесей Pb в экструдированных образцах твердого раствора $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ на сопротивление переходного контакта (r_k) этого твердого раствора со сплавами масс %: 25 Bi + 50 Pb + 12,5 Cd + 12,5 Sn с температурой плавления $T_{\text{пл}} = 343$ К и 57 Bi + 43 Sn с $T_{\text{пл}} = 412$ К от напряженности магнитного поля (H) до $\sim 74 \times 10^4$ А/м в интервале температур ~ 77 -300 К.

Переходное контактное сопротивление (r_k) твердого раствора $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ со сплавами, содержащими атомы Pb и Sn, определяется, в основном, диффузией атомов этих элементов из контактного сплава в твердый раствор [5-8]. Видно, что характер изменения сопротивления переходного контакта r_k твердого раствора $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ со сплавом 1 и удельное сопротивление ρ самого твердого раствора экструдированного образца $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ от напряженности магнитного поля одинаковые. Однако, изменение $(r_k - r_{k0})/r_{k0}$ с ростом напряженности магнитного поля во всех случаях больше, чем изменение $(\rho - \rho_0)/\rho_0$ (Табл.1). Достаточно сильные, по сравнению с удельным сопротивлением ρ , зависимости r_k переходного контакта $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ с контактными сплавами от напряженности магнитного поля можно объяснить следующими соображениями.

При нанесении контакта на торцы экструдированных образцов $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ происходит взаимная диффузия компонентов твердого раствора и контактного сплава друг в друга. Поэтому, в результате диффузии атомов Pb и Sn из контактного сплава в твердый раствор $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ вблизи контакта возникает приконтактный слой данного твердого раствора, легированный атомами свинца и олова (или только олова в случае контактного сплава масс %: 57 Bi + 43 Sn). В результате возникает структура: твердый раствор $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ -промежуточный слой твердого раствора $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$, сильно легированный акцепторными атомами свинца и олова - контактный сплав. Удельное сопротивление промежуточного слоя при ~ 77 К (твердого раствора $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$,

легированного Pb и Sn) несколько раз превышает удельное сопротивление чистого $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$. Кроме того, образцы, легированные атомами Pb или Sn с концентрацией более 0,01 ат.% обладают при ~ 77 К р-типом проводимости [6]. Поэтому переходное контактное сопротивление структуры в основном будет определяться сопротивлением перехода твердый раствор $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ - промежуточный слой.

Таблица 1

Изменение контактного $(\Delta r_k/r_k)_{\max}$ и удельного $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ сопротивления от концентрации Pb образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$

Содержание Pb в $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$, ат.%	Образцы, не прошедшие термообработку после экструзии				Образцы, прошедшие термообработку после экструзии при 503 К в течение 5 часов			
	$(\Delta r_k/r_k)_{\max}$		$(\Delta\rho/\rho)_{\max}$		$(\Delta r_k/r_k)_{\max}$		$(\Delta\rho/\rho)_{\max}$	
	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К
0	2,25	0,23	1,83	0,22	11,20	0,45	7,30	0,31
0,001	1,74	0,46	1,57	0,09	6,68	0,65	6,00	0,29
0,005	1,66	1,00	1,80	1,20	0,42	0,20	1,32	0,35
0,01	1,31	0,70	1,50	0,80	1,02	1,61	0,26	0,40
0,05	0,25	0,38	0,27	0,56	0,19	0,24	0,19	0,43
0,1	0,22	0,22	0,23	0,50	0,12	0,24	0,11	0,34

В магнитном поле с ростом напряженности магнитного поля до 74×10^4 А/м удельное сопротивление $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ сильно растет (в $\sim 7,3$ раза). Одновременно растет и удельное сопротивление промежуточного слоя (например, наши эксперименты показали, что экструдированные образцы с 0,1 ат.% Pb имеют $\rho \approx 5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при ~ 77 К и с ростом напряженности до 74×10^4 А/м ρ почти линейно растет и достигает значения $6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см). Из-за этого рост r_k структуры $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ - промежуточная фаза под действием магнитного поля более сильный, чем рост удельного сопротивления чистого $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ [8,9].

Для обоснования данного предположения была исследована зависимость электрических свойств контактов экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ со сплавами, содержащими атомы Pb и Sn от содержания примесей свинца в твердом растворе.

Из таблицы 2 видно, что при ~ 77 К, как в отожженных, так и в неотожженных образцах, при малых концентрациях (до 0,05 ат.% Pb), зависимости (r_k) и ρ от концентрации Pb противоположны друг другу. При концентрациях больше 0,05 ат.% Pb, зависимости (r_k) и ρ от концентрации Pb удовлетворительно коррелируют между собой.

Кроме того, при ~ 77 К с ростом концентрации Pb в твердом растворе $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ зависимость $(r_k - r_{k0})/r_{k0}$ и $(\rho - \rho_0)/\rho_0$ от напряженности магнитного поля (H) ослабляется (табл. 1). Здесь r_{k0} и ρ_0 - сопротивление переходного контакта и удельное сопротивление $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ при отсутствии магнитного поля, а r_k и ρ в магнитном поле. При малых концентрациях зависимость $(r_k - r_{k0})/r_{k0}$ от H сильнее, чем зависимость магнитосопротивления от H. С ростом концентрации Pb в твердом растворе $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ величина $\Delta r_k/r_{k0}$ приближается к значению $\Delta\rho/\rho_0$.

Во всех случаях r_k и ρ у отожженных образцов более чувствительны к изменению напряженности магнитного поля, чем у неотожженных образцов [10] (таблица 1).

При нанесении контактного сплава на торцы твердого раствора $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ происходит взаимная диффузия компонентов твердого раствора и контактного сплава в

друг другу. Поэтому, вблизи контакта возникает приконтактный слой данного твердого раствора, сильнолегированного атомами свинца и олова, и этот слой обладает р-типом проводимости при ~77 К [6].

В результате, вблизи контакта образуется переходная область с твердым раствором n-типа проводимости при ~77 К, и r_k контакта на основе чистого $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ определяется, в основном, сопротивлением указанной переходной области.

При легировании $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ акцепторными атомами Pb концентрация электронов уменьшается, и твердый раствор при концентрациях Pb больше 0,01-0,05 ат.% приобретает р-тип проводимости при ~77 К.

Вследствие этого в образцах на основе твердого раствора $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$, легированного Pb с концентрацией больше 0,01-0,05 ат.%, р-n переходная область вблизи контакта отсутствует. Поэтому, r_k в образцах на основе легированного твердого раствора $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ меньше, чем в образцах на основе чистого твердого раствора [5].

При введении в твердый раствор $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ атомов Pb сильно возрастает его удельное сопротивление ρ (таблица 2.). Это должно было бы привести к росту r_k . Однако, по-видимому, главную роль в переходном сопротивлении структуры твердый раствор - контактный сплав играет сопротивление между n- и р- частями твердого раствора, и поэтому увеличение r_k за счет роста ρ не наблюдается.

При концентрациях Pb больших 0,01 ат.% твердый раствор $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ обладает р-типом проводимости при ~77 К, и в этой области ρ твердого раствора с ростом концентрации Pb продолжает медленно падать. Выше 0,01 ат.% Pb сопротивление переходного контакта образцов определяется сопротивлением перехода $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$, легированного Pb - контактный сплав.

Таблица 2

Удельное сопротивление (ρ) нелегированного и легированного образцов твердого раствора $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ и сопротивления их контактов (r_k) со сплавом 1

Содержание Pb в образцах $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ ат. %	Образцы, не прошедшие термообработку после экструзии				Образцы, прошедшие термообработку после экструзии при 503 К в течение 5 часов			
	$r_k \times 10^{-5}$, Ом·см ²		$\rho \times 10^{-7}$, Ом·см		$r_k \times 10^{-5}$, Ом·см ²		$\rho \times 10^{-7}$, Ом·см	
	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К
0	8,0	2,1	5668	1682	3,1	1,66	1889	1291
0,001	4,5	1,65	7158	1690	2,3	0,8	3825	1394
0,005	2,7	1,0	13673	1677	2,5	0,6	10152	1631
0,01	1,3	1,2	10560	1802	1,4	0,5	8489	1370
0,05	2,4	3,6	6177	2964	1,4	1,6	6169	2638
0,1	2,3	3,7	6313	3459	1,3	1,6	4916	2518

Приведенными соображениями удовлетворительно объясняется и зависимость r_k от концентрации Pb при ~300 К.

В случае структур на основе твердого раствора, легированного более 0,01 ат.% Pb, при ~77 К величина n_0 соответствует концентрации дырок в $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$, т. е. она

определяется концентрацией Pb в $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$. Концентрация дырок же в $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ растет с ростом концентрации Pb. Вследствие этого в области концентраций Pb больше ~0,01 ат.% с ростом концентрации Pb высота потенциального барьера в контактной области уменьшается, что приводит к уменьшению r_k .

В структурах на основе чистого твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ и твердого раствора, легированного Pb до 0,01 ат.%, r_k определяется, в основном, высотой потенциального барьера между областями с n- и p-проводимостями. При малых концентрациях Pb концентрация основных носителей заряда (электронов) в n-области структуры уменьшается, что должно привести к росту ширины потенциального барьера, т.е. к росту r_k (область концентрации до 0,001 ат.% Pb). В дальнейшем, с ростом концентрации Pb в твердом растворе начинает превалировать концентрация дырок, что сопровождается исчезновением перехода между областями с разными типами проводимости, и следовательно, уменьшением r_k структуры. Некоторое несоответствие концентрации Pb, приводящей к перемене знака типа проводимости к концентрации Pb, приводящей к уменьшению r_k , можно объяснить тем, что в твердых растворах систем Bi-Sb подвижность электронов на порядок больше, чем подвижность дырок.

В отожженных экструдированных образцах твердого раствора $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ концентрация структурных дефектов меньше, чем в неотожженных образцах. Вследствие этого, подвижность электронов и дырок в отожженных образцах более высокая. Кроме того, из-за сильной дефектности структуры в неотожженных образцах примеси Pb менее активны. Поэтому в неотожженных, а также в образцах, легированных Pb (где превалируют менее подвижные носители заряда), зависимость $\Delta r_k/r_0$ и $\Delta\rho/\rho_0$ от напряженности магнитного поля слабее, чем в образцах на основе нелегированного отожженного твердого раствора $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$.

Аналогичные результаты получены в структурах, где в качестве контактного (материала) сплава использовался сплав (масс.%) 57 Bi + 43 Sn.

Таким образом, выяснено, что легированием приконтактной области термоэлементов на основе твердых растворов Bi-Sb можно значительно уменьшить r_k контактов, и тем самым, повысить термоэлектрическую добротность термоэлементов на основе этих материалов. Показано, что легированием приконтактной области термоэлементов на основе твердых растворов Bi-Sb можно создать термо- и магнитотермоэлектрические преобразователи с более высокой добротностью и стабильными параметрами.

Литература

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.-Л.: АН СССР, 1960. 186 с.
2. Марков О.И. Градиентно-варизонные сплавы висмут-сурьма//Успехи прикладной физики, 2014, т.2, № 5, с.447-452.
3. Найдич Ю.В. Контактные явления в расплавах, Киев: Наук. Думка, 1972, 196 с.
4. Житинская М.К., Немов С.А., Свечникова Т.Е. Влияние легирования медью на кинетические явления в кристаллах n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ // ФТП, 2007, т.41, в.10, с. 1158-1163.
5. Tagiyev M.M. Magnetoelectric properties of the transient contacts of $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ solid solution with alloys, containing lead and tin atoms // International Journal of Infrared and millimeter waves. USA, 1998, v.19, № 12, p. 1759-1764.

6. Тагиев М.М. Магнитотермоэлектрические свойства коммутационных контактов термоэлементов на основе твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ // Прикладная Физика, Москва, 1999, № 3, с.105-108.
7. Тагиев М.М. Магнитотермоэлектрические и адгезионные свойства коммутационных контактов термоэлементов на основе экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ // Москва, Прикладная Физика, 2004, №4, с.114-116.
8. Абдинов Д.Ш., Алиева Т.Д., Ахундова Н.М., Тагиев М.М. Электрические и адгезионные свойства коммутационных контактов термоэлементов на основе твердых растворов систем Bi-Sb-Te, Bi-Te-Se и Bi-Sb // АМЕА-нын Хəбərləri. Fizika-riyaziyyat və texniki elmləri seriyası, fizika və astronomiya, 2003, №5, s. 41-48.
9. Тагиев М.М. Магнитотермоэлектрические свойства границы раздела твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ легированного теллуром со сплавами, содержащими свинец и олова. // Докл. АН Азербайджана, 1999, т. LV, № 3-4, с.86-91.
10. Тагиев М.М., Самедов Ф.С., Гасанов Н.Э. Влияние примеси свинца и термообработки на сопротивление переходного контакта $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ - контактный сплав // Fizika, 2000, С. VI, №1, с.79-81.

EFFECT OF ACCEPTOR IMPURITIES ON ELECTRONIC PROCESSES ON THE BORDER OF THE SOLID SOLUTION $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ SECTION WITH CONTACT ALLOYS

G.D. Abdinova², A.M. Mamedzade³, T.I. Piriyeva², M.M. Tagiyev^{1,2}

¹Azerbaijan State Economic University, Baku

²Institute of Physics of ANAS, Baku

³Institute of Biophysics of ANAS, Baku

mail_tagiyev@mail.ru

Abstract: It was found that by doping the near-contact area of thermoelements based on Bi-Sb solid solutions, it is possible to significantly reduce the contact resistance of contacts r_k , and thereby increase the thermoelectric figure of merit Z of thermoelements based on these materials. It is shown that the doping of the near-contact region of thermoelements based on Bi-Sb solid solutions can be used to create thermo- and magnetothermoelectric transducers with higher quality and stable parameters.

Keywords: thermoelement, solid solution, alloy, resistivity, efficiency, structural defects.

QURĞUŞUN AŞQARLARININ $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ BƏRK MƏHLULU İLƏ KONTAKT ƏRİNTİSİ SƏRHƏDDİNDƏKİ ELEKTRON PROSESLƏRİNƏ TƏSİRİ

G.C. Abdinova², A.M Məmmədzadə³, T.İ Piriyeva², M.M. Tağıyev^{1,2}

¹Azərbaycan Dövlət İqtisad Universiteti, Bakı ş.

²Azərbaycan MEA Fizika İnstitutu, Bakı ş.

³Azərbaycan MEA Biofizika İnstitutu, Bakı ş

mail_tagiyev@mail.ru

Xülasə: Müəyyən olunmuşdur ki, Bi-Sb bərk məhlullarının əsasında strukturların kontaktyanı oblastlarını aşqarlarla kontaktların r_k müqavimətini kiçiltmək və bununla da termoelementlərin effektivliyini

yüksəltmək mümkündür. Bi-Sb sistemləri bərk məhlullarının əsasında yüksək effektivli və stabil parametrlili termo- və maqnitotermoelektrik çeviricilərin hazırlanmasının mümkünlüyü göstərilmişdir.

Açar sözlər: termoelement, bərk məhlul, xəlitə, xüsusi müqavimət, effektivlik, struktur defektlər.