

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРНОГО КИСЛОРОДА И ТЕРМООБРАБОТКИ НА ДЕГРАДАЦИЮ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЁНОК n-PbTe

Коканбаев Исмаилжан Мамаджанович

*Кокандский государственный университет, физико-астрономическая
кафедра к.ф.-м.н.профессор
Коканд, Узбекистан.*

***Аннотация.** Исследовано влияние атмосферного кислорода на термоэлектрические свойства тонких плёнок n-PbTe, конденсированных на аморфной подложке. Показано, что плёнки n-PbTe, конденсированные при температурах (630 ± 10) K, имеют высокий коэффициент термоэлектрической мощности ($\alpha^2\sigma$). При этом наиболее стабильными термоэлектрическими свойствами обладают плёнки, полученные при температуре ≈ 620 K, которые характеризуются наиболее совершенной поликристаллической структурой.*

***Ключевые слова:** термоэлектрические свойства, поликристаллические плёнки, n-PbTe, атмосферный кислород, деградация свойств, термообработка, электропроводность, коэффициент термоэдс, коэффициент термоэлектрической мощности, стабильность структуры, термопреобразователи.*

IMPACT OF ATMOSPHERIC OXYGEN AND HEAT TREATMENT ON THE DEGRADATION OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF n-PbTe FILMS

Kokanbaev Ismailjan Mamadjanovich

Kokand State University, Physics and Astronomy Department, candidate
physics-mathematics science, Professor.

Konand, Uzbekistan.

Annotation. *Influence of atmospheric oxygen on thermoelectric properties of thin n-PbTe films deposited on amorphous substratum has been studied. The films deposited at temperature of $(630 \pm 10)K$ are shown to have the high values of thermoelectric power coefficient ($\alpha^2\sigma$). The thermoelectric properties of n-PbTe films deposited at temperature of $\approx 620 K$ are most stable and their polycrystalline structure is most perfect.*

Key words: *thermoelectric properties, polycrystalline films, n-PbTe, atmospheric oxygen, degradation of properties, heat treatment, electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermoelectric power factor, structural stability, thermal converters.*

ВВЕДЕНИЕ

В работе исследована деградация термоэлектрических свойств поликристаллических плёнок n-PbTe в кислородосодержащей среде. Разделены вклады адсорбции кислорода на поверхность кристаллитов и его внедрения в их объём в изменение параметров. Проведено систематическое исследование влияния атмосферного кислорода и вакуума на свойства плёнок n-PbTe.

АПРОБАЦИЯ ЛИТЕРАТУРЫ

Плёнки теллурида свинца являются базовыми элементами плёночных термопреобразователей батарей [1,2]. Наиболее распространённым методом получения плёнок PbTe является испарение материала в вакууме с последующей конденсацией на диэлектрические подложки [1,2,3,6]. Именно в этом методе достигается задание плёнкам высокой термоэкс

(~200 мкВ/К) при сохранении значительной электропроводности (~1000 Ом⁻¹·см⁻¹).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Закономерности отжига плёнок n-PbTe на воздухе и в вакууме были исследованы на трёх группах плёнок (толщина 3 мкм), конденсированных при $T_k = 550$ К, 590 К и 620 К. Температура отжига варьировалась в пределах $T_{to} = 370$ –570 К. Верхний температурный предел отжига был выбран $T_{to} = 570$ К, так как до этих температур воздействие отжига в кислородосодержащей среде не сопровождается химическими реакциями взаимодействия PbTe с кислородом, а происходит лишь физическая адсорбция кислорода на поверхность кристаллитов.

АНАЛИЗЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Термоэлектрические свойства тонких плёнок на полиимидных подложках ПМ-1, используемых в термопреобразователях в качестве n-ветвей, требуют изучения влияния атмосферного кислорода на электрофизические и термоэлектрические характеристики этих плёнок.

Интерес к изучению взаимодействия плёнок теллурида свинца с кислородом в основном обусловлен двумя причинами. Первая связана с необходимостью активирующей термообработки плёнок PbTe в кислородосодержащей среде при изготовлении фотоприёмников ИК-диапазона [2], что приводит, как и в случае плёнок PbS, к росту фоточувствительности. Одной из первых работ, посвящённых поиску оптимальных режимов активирующей обработки плёнок PbTe, явилась работа Боде и др. [3], где было обнаружено возрастание сопротивления и фоточувствительности плёнок при их обработке в кислороде. Изучение закономерностей взаимодействия твёрдых растворов $Pb_{(1-x)}Sn_xTe$ с атмосферным кислородом проведено также в [4].

Вторая причина — это поиск методов снижения (или устранения) паразитного действия кислорода на термоэлементы, которые в

большинстве случаев эксплуатируются на воздухе при температурах выше комнатной (до 400 К) и подвергаются активному воздействию атмосферного кислорода.

Контакт термоэлектрических плёнок n-PbTe с кислородосодержащей средой приводит к деградации их термоэлектрических свойств [1,5]. Интенсивность ухудшения свойств возрастает с повышением температуры среды. Изменение характеристик плёнок начинается с момента их извлечения из технологической камеры после завершения процесса конденсации. Поэтому нами были проведены детальные исследования закономерностей деградации свойств плёнок n-PbTe при их выдержке на воздухе в течение одного года, а также влияния термообработки в атмосфере.

Проведённые исследования показали, что при температурах конденсации $T = (630 \pm 10)$ К плёнки обладают высоким значением коэффициента термоэлектрической мощности (КТМ) $\alpha^2\sigma$.

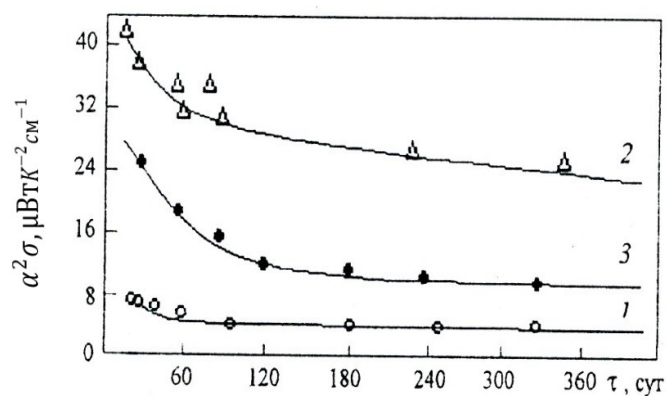


Рис. 1. Зависимость КТМ пленок $n\text{-PbTe}$ от времени выдержки на воздухе при температура 300 К. T_k :590(1),620(2),640(3).

На рис. 1 представлены зависимости $\alpha^2\sigma$ плёнок $n\text{-PbTe}$, конденсированных при температурах 590, 600 и 640 К, от времени выдержки на воздухе в течение одного года. Наиболее стабильными термоэлектрическими свойствами обладают плёнки, конденсированные при $T_k \approx 620$ К. Плёнки, конденсированные при температурах $T_k \leq 590$ К и $T_k \geq 620$ К, имеют меньшие значения $\alpha^2\sigma$ и поэтому менее стабильны. Такое поведение плёнок, полученных при различных T_k , можно связать с диффузией атмосферного кислорода по границам кристаллитов (ГК) и состоянием границ, задаваемым условиями конденсации.

Как известно [6], наиболее совершенная структура плёнок $n\text{-PbTe}$ соответствует температуре конденсации 620 К; при более низких или высоких T_k размер монокристаллических фрагментов уменьшается. Монокристаллическим фрагментам соответствуют наиболее слабо разориентированные кристаллиты. Чем слабее они разориентированы, тем ближе структура областей вблизи ГК к структуре массивных кристаллитов и, следовательно, тем меньше различие коэффициентов диффузии примесей по ГК и в объёме. Коэффициент диффузии примесей по границам кристаллитов ($D_{\text{ГК}}$) в поликристаллах намного выше объёмного коэффициента диффузии ($D_{\text{Об}}$) [7]. С уменьшением разориентации кристаллитов отношение $D_{\text{ГК}} / D_{\text{Об}}$ должно снижаться. В плёнках $n\text{-PbTe}$ с ростом T_k ярче выражена поликристалличность структуры, и соответственно возрастает $D_{\text{ГК}}$. Чем больше $D_{\text{ГК}}$, тем интенсивнее проникает кислород в плёнку. Это приводит к быстрому увеличению высоты потенциальных барьеров и ограничению числа

носителей, участвующих в процессах переноса, что вызывает уменьшение электропроводности σ [8].

Исходя из данных рис. 1, термоотжигу на воздухе были подвергнуты плёнки, конденсированные при $T_k = 620$ К. Температура отжига варьировалась в пределах $T_{to} = (370–570)$ К.

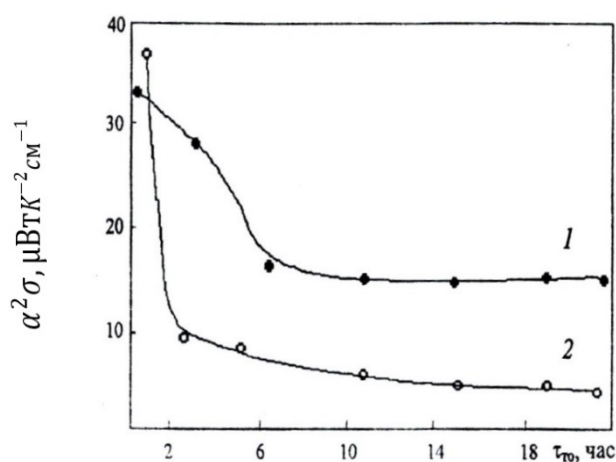


Рис. 2. Зависимость КТМ пленок $n-PbTe$, конденсированных при $T_k = 620$ К от времени термообработки τ_{to} , К: 370(1). 470(2)

На рис. 2 представлены зависимости КТМ плёнок $PbTe$ от времени термообработки на воздухе, которые показывают, что с увеличением температуры обработки (выше 400 К) интенсивность деградации свойств плёнок возрастает.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее стабильные термоэлектрические свойства имеют плёнки $n-PbTe$,

полученные при $T_k = 620$ К, а наиболее оптимальные температуры эксплуатации плёнок n-PbTe, например в качестве n-ветвей в термопреобразователях, лежат ниже 400 К.

ВЫВОДЫ

Исследованы закономерности старения термоэлектрических свойств плёнок n-PbTe при выдержке в атмосферных условиях, а также при термоотжиге на воздухе и в вакууме. Установлено, что у плёнок n-PbTe, полученных при $T_k < 570$ К, при выдержке на воздухе через несколько дней происходит резкое уменьшение электропроводности и наблюдается инверсия знаков коэффициентов термоэдс и Холла. У плёнок, полученных при $590 < T_k \leq 620$ К, характер изменения свойств приблизительно одинаков: происходит уменьшение электропроводности при одновременном росте коэффициента термоэдс. Наиболее стабильными свойствами обладают плёнки, конденсированные при 620 К, которые имеют наиболее совершенную структуру; уменьшение $\alpha^2\sigma$ в них при выдержке в течение 1 года составляет около 10 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.М.Гольцман, З.М.Дашевский, В.И.Кайданов, Н.В.Коломоец. Пленочные термоэлементы: Физика и применение (Москва,Наука,1985).
2. Д.Е,Боде. В кн.: Физика тонких пленок. Т.3.Под ред.Г.Хасса и Р,Э.Туна(Москва,Мир,1968), с.299.
3. D.E.Bode, H.Levinstein, E.Donald, Phys.Rev. 96,259(1954)
4. С.Г.Дмитриев, Ю.В.Маркин, ФТП 34, 1712(2000).
5. С.А.Азимов, Ш.Б.Атакулов. Кинетические явления в поликристаллических пленках халькогенидов свинца и висмута. Ташлент,Фан,1985.

6. И.М.Коканбаев, Ш.Б.Атакулов, М.А.Мухаммадиев, Микроструктура пленок теллурида свинца на аморфной подложке. Докл.АН РУз №9,с30-32.1985.

7. С.М.Клоцман, А.Н.Тимофеев, Н.Ш.Трахтенберг. Физика металлов и металловедение 16,895(1963)

8. И.М.Коканбаев, Ш.Б.Атакулов. Oxygen diffusion to the bulk and crystallite boundaries in PbTe films. Solid State Communications vol. 61, №6, 1987. Printed in Great Britain. PP 369-372.