第 48 卷 第 12 期 1999 年 12 月
1000-3290/1999/48(12)/2334-09

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 48, No. 12, December, 1999
© 1999 Chin. Phys. Soc.

Sn 离子注入 PbTe 的热电性能和结构*

张联盟[1)2)] 沈 强[1)] 李俊国[1)] 王国梅[1)]
涂 溶[2)] 陈立东[2)] 平井敏雄[2)]

[1)](武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室,武汉 430070)
[2)](日本东北大学金属材料研究所,仙台 980)

(1998 年 11 月 27 日收到;1999 年 3 月 27 日收到修改稿)

对碲化铅(PbTe)在室温下进行了 Sn 离子注入(200 keV,6×10^{16}和1×10^{17} ion/cm^2).应用电学和热学测量、X 射线衍射技术(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)研究了 Sn 离子注入 PbTe 的热电性能和注入层结构.

PACC: 7220P; 6180J

1 引 言

在热电元件设计中,引入功能梯度材料(functionally graded materials,缩写为 FGM)概念是为了得到宽温度区域内高效的热电元件.迄今为止,FGM 概念应用于热电材料有几个途径[1—6],包括:材料种类、成分梯度、掺杂浓度梯度、显微结构梯度等.在材料种类的 FGM 设计中,通常是考虑在 300—1200 K 温度区域内将三种适用于不同温度段的传统热电材料,即 Bi_2Te_3,PbTe 和 SiGe 连接构成三段式复合热电系统,对于该系统其综合性能指数(或灵敏值)Z 与温度 T 的关系曲线如图 1 所示[1].

众所周知,热电材料的一般特性可以归纳如下:

1)综合性能指数 Z 由三个热电性能参数表征:塞贝克系数 α,电导率 σ 和热导率 k.可以表示为 $Z=\alpha^2\sigma/k$;2)Z 值大小与材料的种类、组分、掺杂、结构和温度密切相关;3)在某一特定温度 T_{opt} 时,Z 存在一个峰值 Z_{max}.

在图 1 中,实线是每一种热电材料在其特征温度段(低、中和高温段)上的特性曲线,每一种热电材料的特性曲线都有一个 Z_{max}.点划线是综合性能指数与温度乘积 $ZT=1$ 的曲线.若设计的热电元件的 Z 随温度 T 变化的曲线接近 $ZT=1$ 的曲线,说明该热电元件在此温度区域内具有高的热电能量转换效率 η.然而,由图 1 可以看出,在 Bi_2Te_3-PbTe-SiGe 系统的 Z-T 曲线上,低温段与中温段,或中温段与高温段的交汇点是一个谷点,谷点处 Z 值低,其乘积 ZT 远小于 1.

PbTe 在 Bi_2Te_3-PbTe-SiGe 系统中是位于中温段的一种重要热电材料.通过采用一些技术方法,诸如改变掺杂浓度、改变工艺、调整 Pb/Te 比,形成 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 固溶体等,

* 国家自然科学基金(批准号:59581002)资助的课题.

可以达到调整 PbTe 材料的 Z_{max} 值和移动 Z_{max} 所对应的温度 T_{opt} 的目的, 进而使经调整处理的 PbTe 与原来的 PbTe 构成一个具有梯度结构的热电材料. 参照图 1, 如果将 PbTe 与 Bi_2Te_3 及 SiGe 材料通过梯度的方式进行连接, 以此构成新的、复合热电系统, 在宽温度区域内的 Z-T 曲线明显优于原系统. 这样, 热电能量转换效率 η 在宽温度区域内将得以大幅度提高.

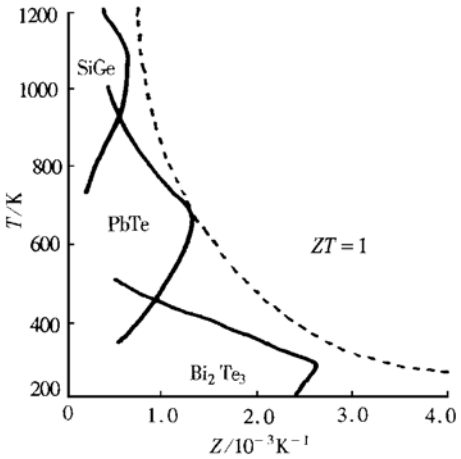

图 1　Bi_2Te_3-PbTe-SiGe 系统热电元件的 Z-T 曲线

本工作是以 PbTe 为基体材料, 进行 Sn 离子注入(200 keV, 6×10^{16} 和 1×10^{17} ion/cm^2), 形成注入薄层, 试图改善 PbTe 材料的热电性能, 调整材料的 Z_{max} 值和移动 Z_{max} 所对应的温度 T_{opt}. 同时, 应用 X 射线衍射技术(XRD) 和 X 射线光电子能谱(XPS) 分析注入层的结构.

2　实　　验

2.1　样品制备

原始样品选用 PbTe 块体材料(产地乌克兰), 其中掺有 0.5 wt% 的 PbI_2. 将 PbTe 块体材料切割成 10 mm × 1.5 mm × 10 mm 的小块, 表面磨平并依次用不同级别的金刚石研磨膏抛光, 再分别用酒精、丙酮经超声波清洗得到 1 mm 厚度的 PbTe 样品后进行 Sn 离子注入. 注入能量为 200 keV, 注入剂量为 6×10^{16} 和 1×10^{17} ion/cm^2. 采用高频离子源, 真空度为 3.066×10^{-3} Pa, 束流为 6 μA/cm^2, 注入靶温为室温. 尔后, 将 Sn 注入样品连同未注入样品一起置于保护性气氛(Ar 和 H_2 混合气体, H_2 的体积含量为 5%) 中加热至 750 K 进行热退火处理 1 h.

2.2　热电性能测量

在 300—750 K 温度范围内测量了未注入和 Sn 离子注入样品的热电性能. 采用 Van der Pauw 方法和铂电极测定了样品的电导率 σ 和霍尔系数 R_H, 采用公式 $n=1/eR_H$(e 为电子电荷) 和 $\mu_H=|R_H|\sigma$ 分别计算了样品的载流子浓度 n 和霍尔迁移率 μ_H. 塞贝克系数 α 是根据所测量的塞贝克电动势 ε 与温差 ΔT 的线性关系确定的. 样品的温度用 Pt-13% Rh 热电偶测量, 使用铂电极. 热导率 k 是根据所测量的热扩散率、比热容和密度数据计算得到. 热扩散率和比热容采用日本真空 TC-3000 型激光脉冲式热常量测定仪进行测定.

2.3　XPS

在 ESCALAB MKII 型光电子能谱仪上, 测定了 Sn 离子注入(剂量为 1×10^{17}

ion/cm^2) 样品的 XPS. 使用 MgKα 的 X 射线源($h\nu$= 1253.7 eV), 真空度为 1.333 × 10^{-4} Pa, 结合能用 C_{1s}(285.0 eV) 峰反复进行标定. 测定前, 样品表面经 Ar^+ 离子溅射 30 min.

3 实验结果与分析

3.1 热电性能

材料的热电温差效应既与热流有关, 也与电流有关. 即任何热电元件的效率和性能都要通过综合性能 $Z=\alpha^2\sigma/k$ 与材料发生联系. 因此, 计算热电能量转换效率 η 可用热源和冷源的温度及综合性能指数 Z 参数来表征, 即

$$\eta=\frac{\Delta T(M-1)}{MT_h+T_c},$$

式中 $\Delta T=T_h-T_c$(T_h 为热源温度, T_c 为冷源温度), $M=\sqrt{1+ZT_{av}}$, $T_{av}=(T_h+T_c)/2$.

由此可见, 热电能量转换效率 η 除了依赖于热源和冷源的温度外, 主要依赖于综合性能指数 Z. 一种好的热电材料希望在尽量大的温差(ΔT)情况下有较大的 Z 值. 可是, 热电材料的综合性能指数 Z 一般是温度的函数, 并且在某一特定温度 T_{opt} 时存在一个峰值 Z_{max}. 为此, 可通过改变 PbTe 热电材料的载流子浓度 n_e 调整材料的 Z_{max} 值和移动 Z_{max} 所对应的温度 T_{opt}. 本工作对 Sn 注入样品和未注入样品进行了相应的电导性能和热电性能参数的测量.

表 1 列出了未注入 PbTe 样品 U 和注入剂量 6 × 10^{16} 和 1 × 10^{17} ion/cm^2 Sn 离子注入 PbTe 样品(Ⅰ-1 和Ⅰ-2) 室温时的电导性能参数实验值, 而表 2 列出了相应的热电性能参数值. 由表 1 和表 2 给出的结果可以看出:

表 1 未注入和 Sn 离子注入 PbTe 样品室温时的电导性能参量

样品	剂量/(ion/cm^2)	σ/Ω^{-1}m^{-1}	R_H/m^{3}C^{-1}	n_e/m^{-3}	μ/m^{2}V^{-1}s^{-1}
U	未注入	3.3506 × 10^5	−3.024 × 10^{-7}	2.070 × 10^{25}	0.1009
Ⅰ-1	6 × 10^{16}	3.6510 × 10^5	−2.416 × 10^{-7}	2.582 × 10^{25}	0.0882
Ⅰ-2	1 × 10^{17}	3.3660 × 10^5	−2.168 × 10^{-7}	2.878 × 10^{25}	0.0730

表 2 未注入和 Sn 离子注入 PbTe 样品室温时的热电性能参量

样品	剂量/(ion/cm^2)	α/VK^{-1}	$\alpha^2\sigma$/Wm^{-1}K^{-2}	k/Wm^{-1}K^{-1}	Z/K^{-1}
U	未注入	−9.9296 × 10^{-5}	3.3036 × 10^{-3}	3.5072	0.9419 × 10^{-3}
Ⅰ-1	6 × 10^{16}	−9.8750 × 10^{-5}	3.5603 × 10^{-3}	3.1785	1.1201 × 10^{-3}
Ⅰ-2	1 × 10^{17}	−10.6500 × 10^{-5}	3.8178 × 10^{-3}	2.9616	1.2934 × 10^{-3}

1) 离子注入前, PbTe 样品的霍尔系数 R_H, 塞贝克系数 α 为负值, 说明样品是 n 型半导体. 离子注入后, 诸注入样品的 R_H 和 α 的符号未改变, 仍为负值, 说明诸注入样品仍保持 n 型, 而未转变为 p 型. 说明在一块注入样品中注入层与非注入区域之间的界面并未形成 p-n 结.

2) 与未注入样品比较, 注入样品的电导性能发生一些变化. 例如, 载流子浓度 n_e, 注入样品的 n_e 高于未注入样品的 n_e, 并且随注入剂量的增加而增加. 注入剂量为 1×10^{17} ion/ cm^2 时, n_e 值为 2.878×10^{25} cm^{-2}. 可以认为, 在一块注入样品中, 注入层的 n_e 值高于非注入区域的 n_e 值. 这样, 在注入层与非注入区域之间形成载流子的浓度梯度, 即在一块样品中形成具有不同载流子浓度 n_e 的两层 FGM 结构.

3) 与未注入样品比较, 注入样品的热电性能也发生了一些变化. 其中注入样品的塞贝克系数绝对值| α| 呈增加趋势, 而热导率明显减小, 并且热导率 k 与注入剂量呈反比变化.

4) 根据所测定的 σ, α 和 k 值, 由公式 $Z = \alpha^2 \sigma / k$ 计算出诸样品的综合性能指数 Z, 如表 2 所示. 可以看出, 注入样品的 Z 值高于未注入样品的 Z 值. 并且, 注入样品的 Z 值随注入剂量的增加而增加. 注入剂量为 1×10^{17} ion/ cm^2 样品的 Z 值最大, $Z = 1.2934 \times 10^{-3}$ K^{-1}.

图 2, 3 和 4 分别示出表 1 中 U, Ⅰ-1和Ⅰ-2诸样品的电导率 σ、塞贝克系数 α 及热导率 k 与温度 T 的关系曲线. 可以看出, 与未注入样品 U 比较, 注入样品(Ⅰ-1 和Ⅰ-2) 的 σ-T, α-T 和 k-T 曲线均发生了一些变化. 显然, 这些变化与样品经 Sn 离子注入后注入层载流子浓度的变化和注入缺陷的产生有关. 同时, 所有样品的电导率 σ 随温度 T 的增加而单调减少, 说明诸样品具有简并半导体的典型的 σ-T 特性变化.

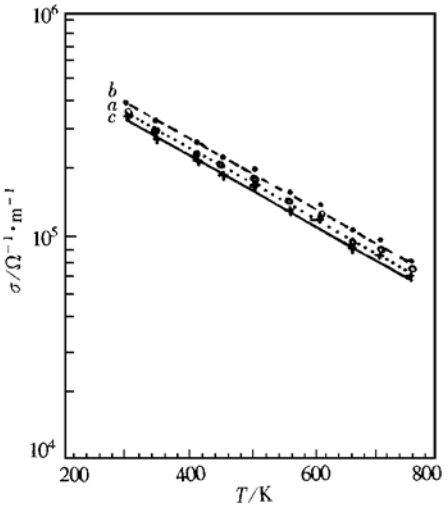

图 2　未注入与 Sn 离子注入 PbTe 样品的电导率 σ 与温度 T 的关系曲线　a 为未注入样品; b 为 6×10^{16} ion/ cm^2 样品; c 为 1×10^{17} ion/ cm^2 样品

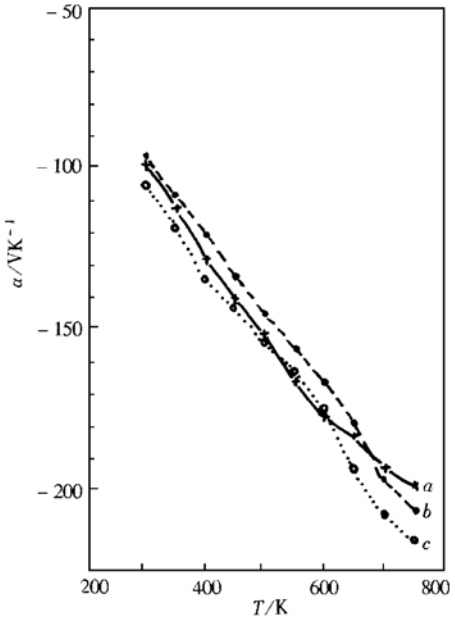

图 3　未注入与 Sn 离子注入 PbTe 样品的塞贝克系数 α 与温度 T 的关系曲线　图注同图 2

根据图 2, 3 和 4 给出的数据, 由公式 $Z = \alpha^2 \sigma / k$ 计算出诸样品的综合性能指数 Z 随温度 T 的变化, 结果如图 5 所示. 显然, 与未注入样品比较, 注入样品的 Z_{max} 值增加, 且

Z_{max}所对应的温度 T_{opt}朝低温方向移动. 例如, 注入剂量为 1×10^{17} ion/cm^2 的样品(Ⅰ-2), 其 $Z_{max}=1.6118\times10^{-3}$ K^{-1}, Z_{max}所对应的温度 T_{opt}为 550 K. 因此, 注入样品与未注入样品的 Z-T 曲线之间都有彼此重叠或覆盖. 这表明: 把注入剂量为 1×10^{17} ion/cm^2 样品与未注入样品进行合理的模块式连接构成复合热电材料, 使它们之间的 Z-T 曲线相互补充组合, 得到在较宽温度区域内该复合材料的 Z-T 曲线接近于 $ZT=1$ 的曲线, 进而使元件有较高的热电能量转换效率 η.

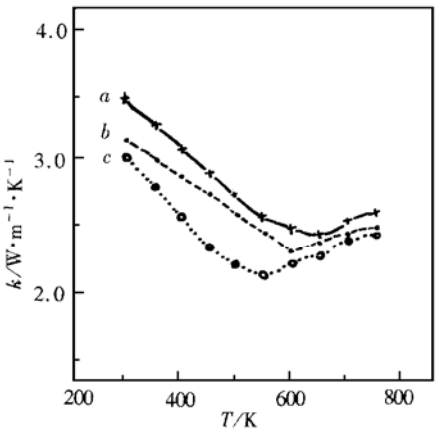

图 4 未注入与 Sn 离子注入 PbTe 样品的热导率 k 与温度 T 的关系曲线 图注同图 2

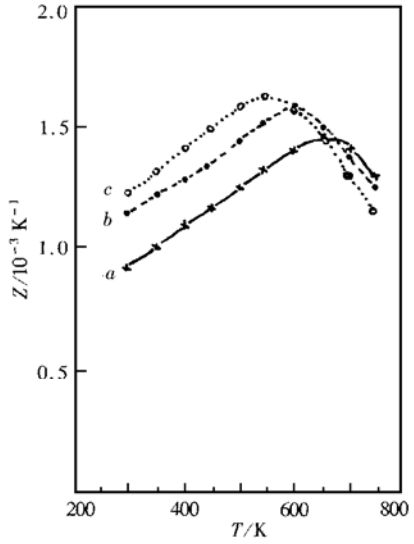

图 5 未注入与 Sn 离子注入 PbTe 样品的综合性能指数 Z 与温度 T 的关系曲线 图注同图 2

3.2 结构分析

1) 注入离子的射程分布计算

注入 Sn 离子在 PbTe 靶中的射程分布可以用投影射程 R_p 和标准偏差 ΔR_p 来描述, 一般形成为高斯分布. 应用 TRIM-90 程序(武汉大学理学院离子束实验室提供), 计算了注入能量为 200 keV 时 Sn 注入 PbTe 样品的 R_p 和 ΔR_p, 计算结果为 $R_p=49.9$ nm, $\Delta R_p=30.5$ nm, 射程分布曲线如图 6 所示. 根据 R_p, ΔR_p 和射程分布曲线, 在注入剂量(N_d 表示) 为 1×10^{17} ion/cm^2 时, 应用公式[7] $n\approx N_d/2.5\Delta R_p$ 近似估算 Sn 离子的最高浓度为 1.31×10^{15} ion/cm^2.

2) XRD

应用 X 射线衍射技术可以鉴定 Sn 离子注入 PbTe 样品的结构特征. 测定在一台 D/MAX-RB 转靶 X 射线衍射仪上进行, Cu$K\alpha$ 辐射, 2θ 为 20°—80°. 图 7(a), (b) 和(c) 分别是未注入样品, 注入剂量为 6×10^{16}和 1×10^{17} ion/cm^2 样品(注入面) 的 X 射线衍射图谱(XRD), 表 3 列出由 XRD 图谱得到的 d 值以及多晶 PbTe 的标准 d 值(American Stan-

dard Testing Material 缩写为 ASTM 卡片, No. 8—28).

由图 7 及表 3 可以看出: 1) 未注入样品的 d 值以及与[200], [220] 和[222] 晶面簇反射相关联的三个强衍射峰的相对强度基本上与 ASTM 卡片上给出的多晶 PbTe 标准数据一致, 说明该样品是具有立方岩盐结构的多晶 PbTe. 2) 与未注入样品比较, Sn 离子注入样品的衍射峰朝低 d 值方向移动, 并且[200], [220] 和[222] 晶面簇上强衍射峰的相对强度比值也发生了变化.

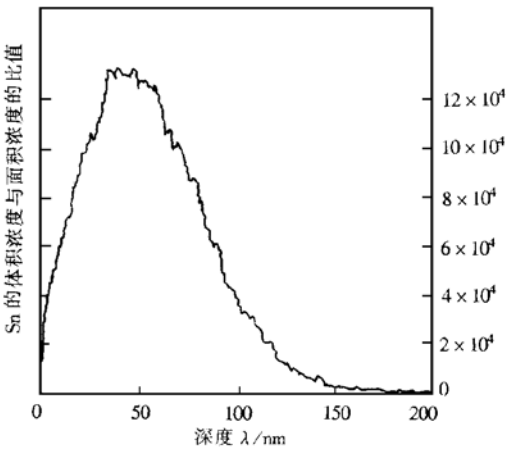

图 6　注入 Sn 离子在 PbTe 样品中的理论射程分布曲线

据文献[8, 9] 报道, Pb-Sn-Te 系统可

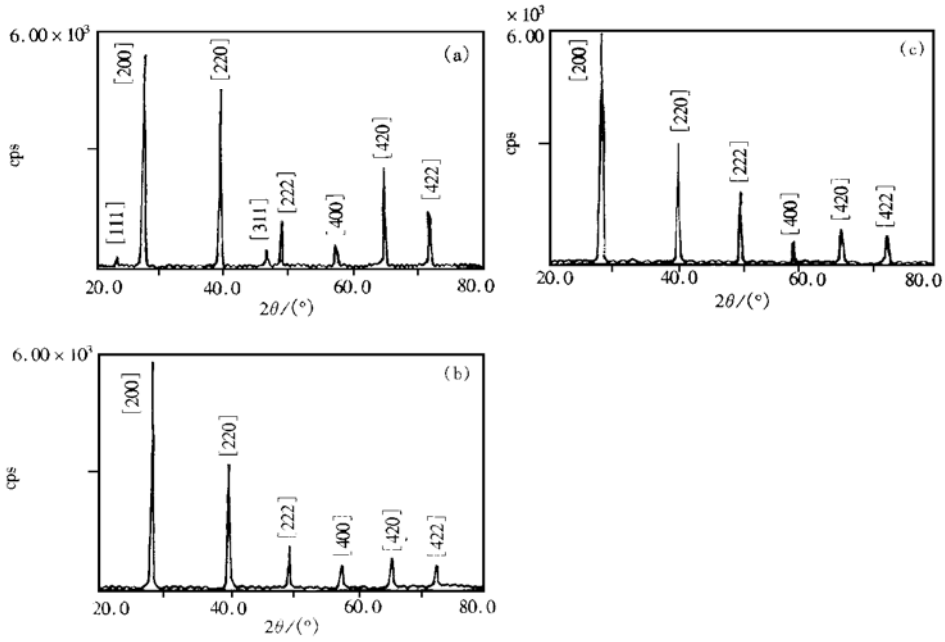

图 7　未注入与 Sn 离子注入 PbTe 样品的 XRD 图　(a) 为未注入样品; (b) 为 6×10^{16} ion/cm^2 样品; (c) 为 1×10^{17} ion/cm^2 样品

以形成一系列连续的固溶体 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 合金. $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 和 PbTe 属于同一类的半导体, 它们有相同类型的化学键和晶体结构(立方岩盐结构). 同时, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 合金的晶格参量随成分 x 发生变化, x 从 0 到 1, 晶格参量的变化服从 Vegard 定律[10]. 根据 XRD 测定的结果, 可以推断 Sn 离子注入样品的注入层中注入的 Sn 离子进入 PbTe 晶格形成 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 三元合金, 而该 x 值为 0.2—0.25.

表 3 未注入和 Sn 离子注入 PbTe 样品的 XRD 数据及多晶 PbTe 的标准 d 值(ASTM No. 8－28)

hkl	d 值/nm			
	多晶标准样品	未注入样品	I-1	I-2
[111]	0.3740	0.3750		
[200]	0.3230	0.3235	0.3212	0.3208
[220]	0.2280	0.2285	0.2280	0.2274
[311]	0.1932	0.1940		
[222]	0.1858	0.1866	0.1863	0.1858
[400]	0.1609	0.1614	0.1608	0.1610
[420]	0.1442	0.1443	0.1440	0.1441
[422]	0.1314	0.1317	0.1315	0.1316

3) XPS

图 8 是注入剂量为 1×10^{17} ion/cm^2 的 Sn 离子注入 PbTe 样品的 X 射线光电子能谱的全谱. 可以看出, 在注入层中, 存在 Te, Pb 和 Sn 元素.

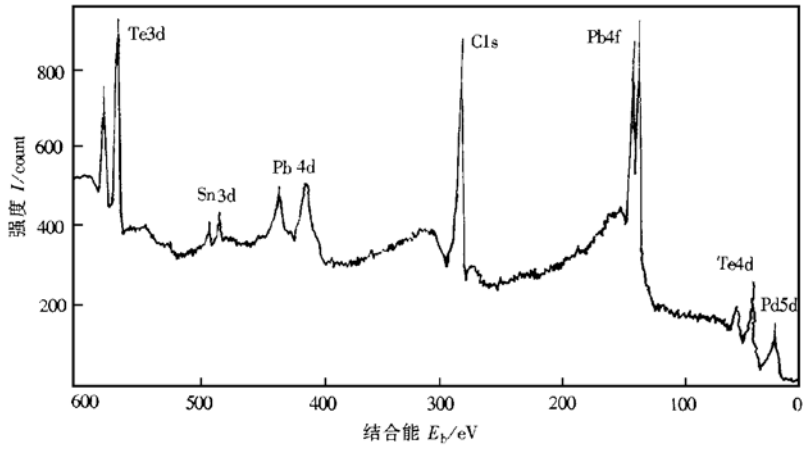

图 8 Sn 离子注入 PbTe 样品(1×10^{17} ion/cm^2)的 XPS 全谱

图 9 是 Sn3d 能级的 XPS 谱. 图 9 中的竖实线是 Sn^0(金属态锡)和 Sn^{2+}(在 SnTe 化学环境中)的参考结合能位置[11], 它们分别为 485.0 和 485.6 eV. SnTe 与 PbTe 一样, 有相同类型的化学键, 同属立方岩盐型结构. 在 Sn 原子与 Te 原子成键过程中, 电子从原子 Sn 的价壳层转移到原子 Te 的价壳层, 原子 Sn 的价壳层电子云密度减小, 则对内壳层电子屏蔽效应也减小, 从而内壳层电子的结合能增加. 因此说, 处于 SnTe 化学环境中 Sn^{2+} 结合能(485.6 eV)要高于金属态 Sn^0 的结合能(485.0 eV). 由图 8 可以看出, Sn 离子注入 PbTe 中 $Sn3d_{5/2}$ 峰的位置为 486.1 eV, 不同于金属态中的 Sn^0 和 SnTe 化学环境中的 Sn^{2+}(为便于分辨, 将 SnTe 中的 Sn^{2+} 表示为 $Sn^{2+}_{\uparrow}$)的 $Sn3d_{5/2}$ 峰的位置. 根据所测量的 $Sn3d_{5/2}$ 图谱的形状和半高度处能谱全宽度 FWHM 判断, 可以认为在注入层中的 Sn 存在三种化学状态, 即处于 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 化学环境中的 $Sn^{2+}_{\downarrow}$, SnTe 中的 $Sn^{2+}_{\uparrow}$ 和金属态 Sn^0.

图 10 是 Sn 离子注入 PbTe 样品的 $Sn3d_{5/2}$ 谱峰的高斯曲线拟合的结果. 所测定的能谱由三个分量组成: 峰值为 486.4 eV 的分量, 可以归属为 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 化学环境中 Sn—Te 键的贡献; 峰值为 485.7 eV 的分量, 归属为 SnTe 中 Sn—Te 键的贡献; 峰值为 485.1 eV 的分量, 归属为 Sn^0(金属锡) 的贡献. 在 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 化学环境中 Sn^{2+}_{II} 的结合能高于在 SnTe 化学环境中 Sn^{2+}_{I} 的结合能, 可以解释如下: 在 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 化学环境中的 Sn 原子, 由于 Pb 原子的存在, 必然对 Sn 原子内壳层电子的结合能产生影响. Pb—Te 键与 Sn—Te 键相比, 由于 Pb 元素的电负性小于 Sn 元素的电负性[12], 那么成键时电子从原子 Pb 的价壳层转移到原子 Te 的价壳层比从原子 Sn 的价壳层转移到原子 Te 的价壳层要少. 这样, 在 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 化学环境中, 由于 Pb 的存在, 将会有更多的电子从原子 Sn 的价壳层转移到原子 Te 的价壳层. 即 Sn^{2+}_{II} 附近的电子云密度相应减少, 对内壳层电子屏蔽效应也减少, 所以原子 Sn 内壳层电子的结合能增加.

XPS 分析结果也表明注入的 Sn 离子进入了 PbTe 晶格形成 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 三元合金.

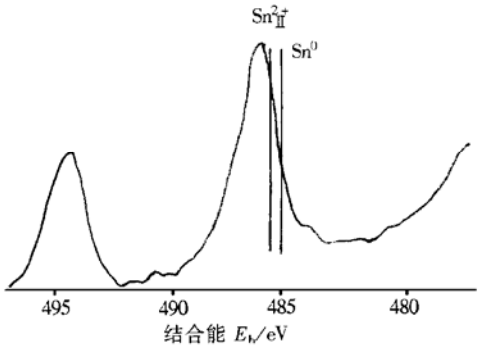

图 9　Sn 离子注入 PbTe 样品(1×10^{17} ion/cm^2) 的 Sn3d 能谱

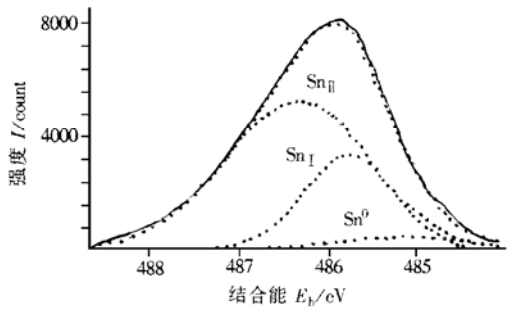

图 10　Sn 离子注入 PbTe 样品(1×10^{17} ion/cm^2) 的 $Sn3d_{5/2}$ 能级的高斯拟合图

4　结　　论

1. 用 200 keV Sn 离子注入多晶 PbTe, 可以有效地控制注入薄层的载流子浓度, 形成具有不同载流子浓度的 2 层浓度梯度材料, 改善 PbTe 材料的热电性能, 提高材料的综合性能指数 Z 和移动 $Z_{\max}$ 所对应的温度 T_{opt}.

2. XRD 和 XPS 分析结果表明注入的 Sn 离子进入 PbTe 晶格, 注入层内形成 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 合金.

[1] I. A. Nishida, *J. Energy and Resources*, **16**(1995), 416.

[2] Y. Imai *et al.*, Proc. Functionally Graded Materials, (1996), p. 617.

[3] T. Ohta, A. Yamamoto, *J. Adv. Sci.*, **7**(1995), 141.

[4] I. A. Nishida, Proc. Japan-Russia-Ukraine Int'l Workshop on Energy Conv. Mater. (RNCOM'95), (1995), p. 1.

[5] C. B. Vining *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 4333.

[6] I. A. Nishida, Proc. Symposium of the Japan Institute of Metals (1996), p. 9.

[7] J. W. 迈耶 等著, 半导体硅锗的离子注入(科学出版社, 北京, 1979), 第 39 页[J. W. Mayer *et al.*, Ion Implantation in Semiconductors (Science Press, Beijing, 1979), p. 39].

[8] R. F. Brebrik, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**(1971), 551.

[9] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Inc, Boca Raton(1995), p. 257.

[10] J. S. Harris *et al.*, *J. Crystal Growth*, **28**(1975), 334.

[11] John F. Moulder *et al.*, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. Perkin-Elmer Corporation(1992).

[12] 周公度, 无机化学丛书——无机结构化学(科学出版社, 北京, 1984), 第 11 卷[Zhou Gongdu, Structural Inorganic Chemistry (Inorganic Chemistry Series, Vol. 11) (Science Press, Beijing, 1984)].

THERMOELECTRIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF Sn-IMPLANTED LEAD TELLURIDE*

ZHANG LIAN-MENG[a)b)] SHEN QIANG[a)] LI JUN-GUO[a)] WANG GUO-MEI[a)]
TU RONG[b)] CHEN LI-DONG[b)] TOSHIO HIRAI[b)]

[a)] (*State Key Laboratory for Advanced Technology of Materials Compositization, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070)

[b)] (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai* 980, *Japan*)

(Received 27 November 1998; revised manuscript received 27 March 1999)

ABSTRACT

In this paper, it is reported that the Sn ions (200 keV, 6×10^{16} and 1×10^{17} ion/cm^2) were implanted at room temperature into specimens of lead telluride. By making use of electric and thermal measurements, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy, we have studied the effects of implantation on the thermoelectric properties and the structure of implanted layer of lead telluride.

PACC: 7220P; 6180J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59581002).