

# The Influence of In Doping on the Structure and Electric Transport Characteristics of PbTe Thin Films

Shanhu Xu<sup>1</sup>, Chunbo Zheng<sup>1</sup>, Lei Jiang<sup>1</sup>, Zhonglan Chen<sup>1</sup>, Dan Zhou<sup>1</sup>, Xi Zhu<sup>1</sup>, Jianxiao Si<sup>2</sup>, Qing Liao<sup>3</sup>, Haifei Wu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Shaoxing University, Shaoxing Zhejiang

<sup>2</sup>College of Mathematics, Physics and Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

<sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, Hezhou University, Hezhou Guangxi

Email: \*wuhaifei@usx.edu.cn

Received: Nov. 7<sup>th</sup>, 2017; accepted: Nov. 22<sup>nd</sup>, 2017; published: Nov. 27<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

In this paper,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ ) thin films were epitaxially grown on  $\text{BaF}_2$  (111) substrate using molecular beam epitaxy (MBE). The results show that when  $x \leq 0.06$ , In atoms act as substitutional doping in PbTe, forming n type cubic  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  structure, and their conductivity increase with In doping increasing; When  $x \geq 0.10$ , In atoms are oversaturated in PbTe and  $\text{In}_2\text{Te}_3$  phase were formed, resulting in the sharply decrease of the film conductivity. In atoms segregate to film surface among the entire doping process. Comprehensive analysis of the Seebeck coefficient and conductivity test results of different In doping  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  films, we can obtain that electrical transport properties of PbTe can be improved by trace In doping, and  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.06$ ) thin film is the optimum, its power factor at 440K can be up to  $9.7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  at 400 K, which is 1.2 times greater than that of PbTe.

## Keywords

Thermoelectric Material,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ , Molecular Beam Epitaxy

# In掺杂对PbTe薄膜结构及电输运特性影响

徐珊瑚<sup>1</sup>, 郑春波<sup>1</sup>, 蒋磊<sup>1</sup>, 陈忠兰<sup>1</sup>, 周丹<sup>1</sup>, 朱希<sup>1</sup>, 斯剑霄<sup>2</sup>, 廖清<sup>3</sup>, 吴海飞<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>绍兴文理学院物理系, 浙江 绍兴

<sup>2</sup>浙江师范大学数理与信息工程学院, 浙江 金华

<sup>3</sup>贺州学院材料与环境工程学院, 广西 贺州

\*通讯作者。

文章引用: 徐珊瑚, 郑春波, 蒋磊, 陈忠兰, 周丹, 朱希, 斯剑霄, 廖清, 吴海飞. In掺杂对PbTe薄膜结构及电输运特性影响[J]. 现代物理, 2017, 7(6): 249-256. DOI: 10.12677/mp.2017.76029

Email: \*wuhaifei@usx.edu.cn

收稿日期: 2017年11月7日; 录用日期: 2017年11月22日; 发布日期: 2017年11月27日

## 摘要

本文采用分子束外延(MBE)方法在BaF<sub>2</sub>(111)衬底上外延生长了Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ )薄膜。研究结果表明当x ≤ 0.06时, In在PbTe中进行替位式掺杂, 形成n型的立方相Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te结构, 薄膜电导率随In掺杂量的增加而增大; 当x ≥ 0.10时, In掺杂出现过饱和, 过量的In形成In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>结构相, Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te薄膜电导率急剧下降。整个掺杂过程中, In均向薄膜表面发生了偏析。综合分析不同In掺杂量下Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te薄膜的Seebeck系数和电导率测试结果, 可以得出In的微量掺杂可实现PbTe薄膜电输运性能的提升, In掺杂量为0.06时薄膜表现出最佳的电输运性能, 440K时Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te (x = 0.06)的功率因子可达9.7 μW·cm<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup>, 为本征PbTe最大功率因子的1.2倍。

## 关键词

热电材料, Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te, 分子束外延

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

PbTe 作为典型的中温区(300~900 K)热电发电材料, 在低品位热能发电领域有着极其重要的应用前景 [1] [2], 如何优化 PbTe 基材料的热电性能以提高其能量转换效率已成为当今国际前沿性的热点课题[3] [4]。材料的热电性能指标一般用热电优值 ZT 描述:  $ZT = S^2\sigma T / (\kappa_{el} + \kappa_{latt})$ , 其中 S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率,  $S^2\sigma$  为功率因子,  $\kappa_{latt}$ 、 $\kappa_{el}$  分别为晶格热导率和载流子热导率[5] [6]。由于 S、σ 和 k 这三个变量存在相互的关联, 一般无法单独地改变一个量, 导致 PbTe 基热电材料的 zT 值在过去近半个世纪的研究过程中始终突破不了≤ 1 的限制[7] [8] [9]。

近年来, 研究者们或通过 Cr、Al、Tl 等金属元素掺杂致使 PbTe 价带边附近引入局域共振态[10] [11] [12] [13], 或通过 p 型掺杂致使 PbTe 价带顶发生能带会聚(convergence of bands)以增加价带极值简并度等方式, 使 PbTe 材料的热电性能得到了大幅度提升。如 Heremans 等人通过在 PbTe 中掺入 Tl, 使材料的 zT 值在 773K 时达到了 1.5 [12]; 武汉理工大学唐新峰教授小组通过 Ag 的掺杂, 在 PbSe 中实现了费米能级向价带顶的移动, 有效地改善了 PbSe 材料的功率因子[13]; 同济大学裴艳中教授小组通过调控 PbTe 材料中 p 型掺杂浓度及组分, 促使 PbTe 价带顶附近的 L、Σ 能带会聚(convergence of bands), 使 PbTe 的价带极值简并度 N<sub>v</sub> 提高到原来的 4 倍, 从而使材料的 zT 值提高到了 1.8 [6]。可见, 通过金属掺杂改变 PbTe 的电子能带结构, 可在降低 PbTe 材料热导率的同时, 有效地改善材料的电输运性能。

金属 In 具有与 Pb 非常接近的原子半径, 可在 PbTe 中实现有效掺杂, 为此, 本论文利用分子束外延(MBE)技术制备了不同 In 掺杂量下的 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ )薄膜, 并系统研究了 In 掺杂对 PbTe 薄膜结构、电输运特性的影响规律。

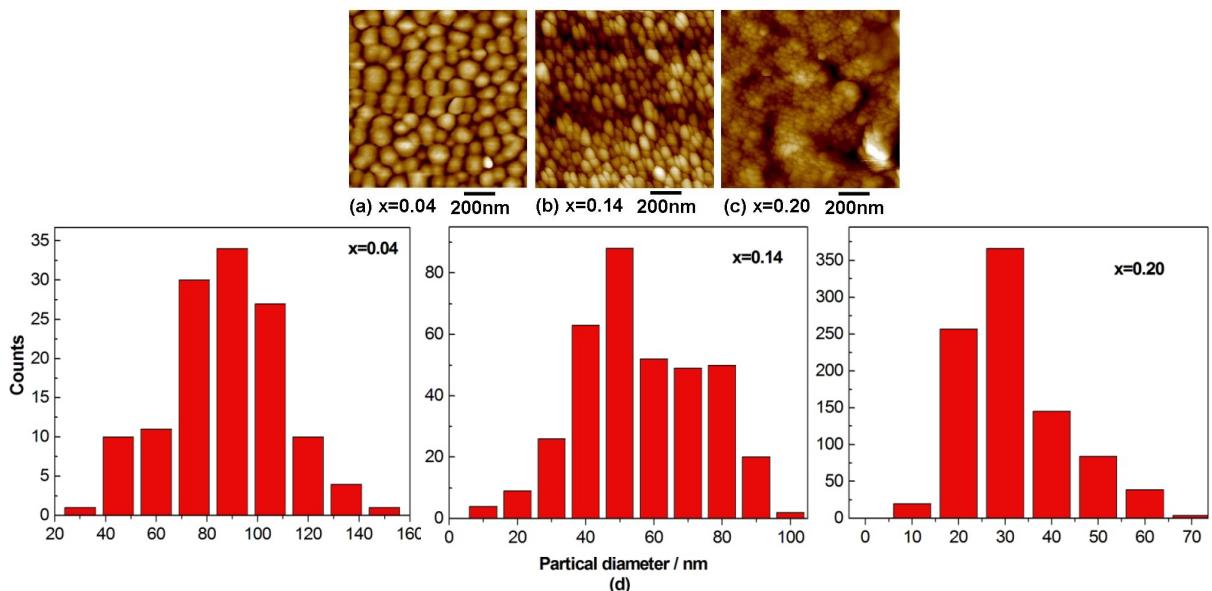
## 2. 实验方法

PbTe 薄膜的制备是在固体源分子束外延(SSMBE)超高真空系统中完成的，系统的真空中好于  $1.5 \times 10^{-10}$  Torr，该系统的具体描述见文献[14]。In、Te、PbTe 固体源纯度均为 99.999%，衬底采用大气下新解理的 BaF<sub>2</sub>(111)解理面。外延生长前，BaF<sub>2</sub>(111)衬底在进样室以 200℃的温度烘烤 40 分钟左右以去除吸附的水分子，以 350℃衬底温度外延生长 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te 薄膜，生长速率为 1.0 μm/h，厚度约为 1.0 μm。所有薄膜表面形貌的测试均在 Bruker Multimode 8 原子力显微镜(AFM)系统中完成；薄膜晶体质量通过 Empyrean X-射线衍射仪(XRD)监测；薄膜组份及成键方式通过 PHI5000VersaProbe X 射线光电子能谱(XPS)监测，XPS 使用的是 Mg 的 K $\alpha$  (1253.6 eV)；80-340K 的电输运特性测试在 Ecopia HMS-5000 全自动变温霍尔效应测试仪中完成；高温(300~520 K) Seebeck 系数和相应电导率的测试在 MRS-3 薄膜热电参数测试系统中完成。

## 3. 结果与讨论

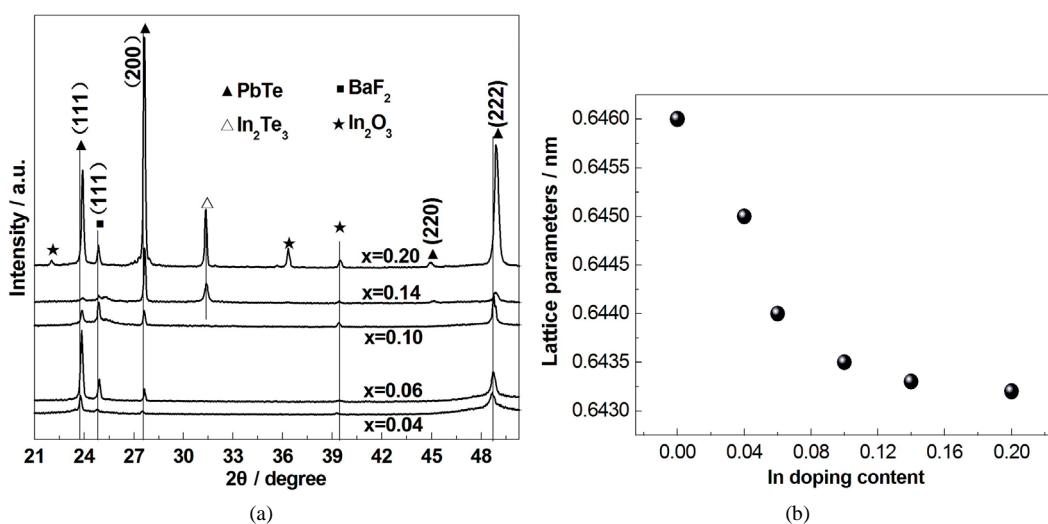
图 1(a)~(c) 是 In 掺杂量分别为 0.04、0.14 和 0.20 时 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te 薄膜的 AFM 图(1000 nm × 1000 nm)。图中可以看到当 In 掺杂量为 0.04 时，Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te 薄膜表面平铺着致密的纳米颗粒，表面均方根粗糙度仅为 0.757 nm。随着 In 掺杂量的增加，薄膜表面纳米颗粒尺寸不断减小，据统计 x = 0.04、0.14 和 0.20 时，Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te 薄膜表面纳米颗粒的平均尺寸分别为 87.30 nm、56.15 nm 和 31.63 nm (见图 1(d)柱状统计图)；此外，薄膜表面粗糙度随 In 掺杂量的增加迅速增加，当 x = 0.14 和 0.20 时，薄膜表面均方根粗糙度分别达到了 2.91 nm 和 14.6 nm。图 2 为不同 In 掺杂量下 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te 薄膜的 XRD 测试结果。由(a)图可知 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te (x = 0.04) 和 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te (x = 0.06) 薄膜的 XRD 谱图非常接近，掠射角从小到大依次出现了与 PbTe(111)、BaF<sub>2</sub>(111)、PbTe(200)、PbTe(222) 晶面相对应的衍射峰，且各衍射峰间的相对强度比基本没有发生改变，这表明 In 的微量掺杂(x ≤ 0.1) 并未改变 PbTe 的立方相晶体结构，且无其它第二相生成。继续增加 In 掺杂量时，PbTe(200) 衍射峰不断增强且谱图中开始出现 In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰。图 2(b) 中给出了 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te 薄膜晶格常数随 In 掺杂量的变化关系，可以发现当 x ≤ 0.10 时，薄膜晶格常数由本征 PbTe 时的 0.6460 nm 迅速减小到 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te (x = 0.10) 时的 0.6434 nm，当继续增加 In 掺杂量时薄膜晶格常数几乎趋于饱和值 0.6432 nm。综合分析 X 射线衍射谱图和晶格常数随 In 掺杂量的演变关系，可以得出在微量 In 掺杂下(x < 0.10)，In 趋向于置换 PbTe 晶格中 Pb 原子的位置形成立方相 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te，并无第二相生成，由于 In 原子的离子半径比 Pb 原子的离子半径小，In 对 Pb 原子的不断取代致使 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te 薄膜晶格常数不断减小；当 In 掺杂量 x > 0.10 时，In 在 PbTe 中出现过饱和，过量的 In 以生成 In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 相的方式存在。

为佐证 XRD 的测试结果并进一步明确不同 In 掺杂量下 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te 薄膜的具体组分，我们又对各 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te (0.00 ≤ x ≤ 0.20) 薄膜样品进行了 XPS 测试，图 3(a)~(d) 分别为不同 In 掺杂量下 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te (0.00 ≤ x ≤ 0.20) 薄膜 Pb 4f、Te 3d、In 3d 和 O 1s 芯态的 XPS 谱图，为作比较，我们对各样品 Ar<sup>+</sup>轰击前后的情况均做了测试，在图 3 中分别用虚线和实线表示。Ar<sup>+</sup>轰击前，由图 3 中虚线所示对于各 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te (0.00 ≤ x ≤ 0.20) 薄膜，其 Te 3d<sub>5/2</sub> 芯态均在高结合能端 576.3 eV 处出现了与 TeO<sub>2</sub> 相对应的芯态峰[15]，其 Pb 4f<sub>7/2</sub> 芯态均在 137.3 eV 和 138.6 eV 处分别出现了与 PbO<sub>2</sub> 和 PbO 相对应的芯态峰[16] [17] [18]，其 In 3d<sub>5/2</sub> 芯态均在 444.76 eV 处出现了与 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相对应的较强的芯态峰[19]，结合图 3(d) 中较强的 O 1s 芯态信号峰，可以推断 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te 薄膜样品暴露于大气后，大气中的氧以化学吸附的方式在 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te 表面形成了 PbO、PbO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub> 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物。由于 XPS 的探测深度一般约为 10~20 nm，为探测 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te 薄膜实际生长的组份信息，我们对各样品进行了 2 KV Ar<sup>+</sup>持续轰击 3 分钟处理以去除薄膜表面的氧化层，由图 3(d) 中的实线谱图可以看到 Ar<sup>+</sup>轰击处理后，除了 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te (x = 0.20) 样品，其余样品均未探测到 O 1s 芯态信号峰，即 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te (0.00 ≤ x ≤ 0.14) 薄膜表面的氧化层均已有效去除。对于 Pb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te (x = 0.20) 样品，我



**Figure 1.** Atomic force microscope (AFM) patterns of (a)  $x = 0.04$ , (b)  $x = 0.14$ , (c)  $x = 0.20$   $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  films, (d) columnar statistical figures of  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.04$ ,  $0.14$  and  $0.20$ ) film surface nanoparticles

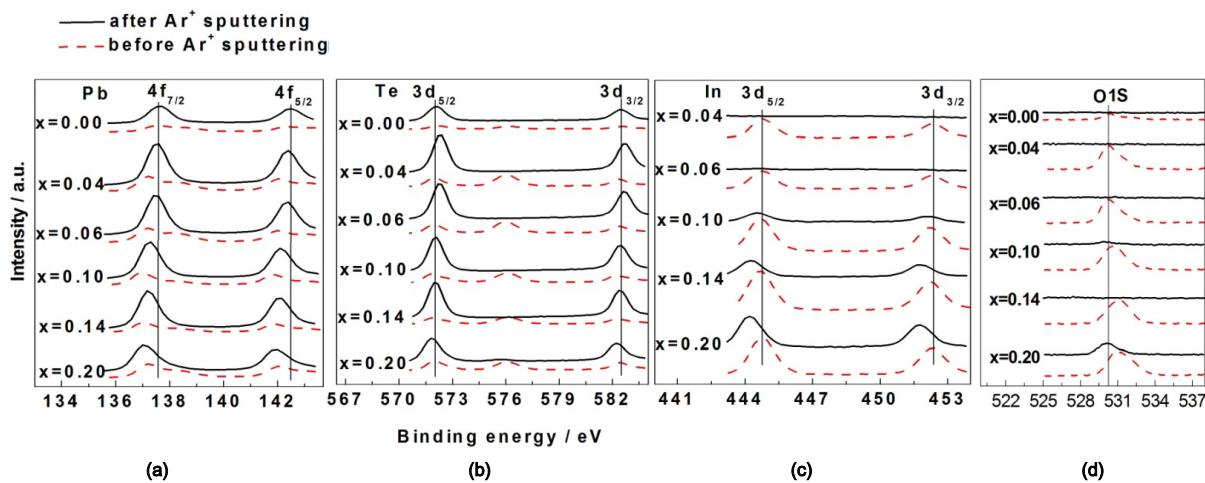
**图 1.** In掺杂量分别为(a)  $x = 0.04$ 、(b)  $x = 0.14$ 、(c)  $x = 0.20$  时  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  薄膜的原子力显微镜(AFM)图(1000 nm  $\times$  1000 nm), (d)  $x = 0.04$ 、 $x = 0.14$ 、 $x = 0.20$  时  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  薄膜表面纳米颗粒柱状统计图



**Figure 2.** (a) X ray diffraction patterns (XRD) of  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.04 \leq x \leq 0.20$ ) films; (b) the lattice constant of  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ ) films

**图 2.** (a)  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.04 \leq x \leq 0.20$ )薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱图; (b)  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ )薄膜的晶格常数

们继续用 2 KV  $\text{Ar}^+$ 再持续轰击了 6 分钟, 其结果如图 3(d)所示, 仍旧可探测到  $\text{O } 1s$  芯态峰, 表明大气中的氧已扩散到  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.20$ )薄膜内部。仔细对比  $\text{In } 3d$  芯态峰的实线与虚线谱图差异, 可以发现经  $\text{Ar}^+$ 轰击处理后(实线),  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.04 \leq x \leq 0.20$ )样品的  $\text{In } 3d$  芯态峰强度出现了大幅度下降, 尤其是在低掺杂量  $x = 0.04$  和  $0.06$  时, 几乎已探测不到  $\text{In } 3d$  芯态峰信号, 可见  $\text{In}$  在  $\text{PbTe}$  晶格中并非均匀掺杂, 而是向薄膜表面发生了偏析。与本征  $\text{PbTe}$  ( $x = 0.00$ )相比,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.04$ 、 $0.06$ )薄膜的  $\text{Te } 3d_{5/2}$  芯态峰向高结合能端偏移了  $0.29$  eV,  $\text{Pb } 4f_{7/2}$  芯态峰向低结合能端偏移了  $0.11$  eV,  $\text{Te } 3d_{5/2}$ 、 $\text{Pb } 4f_{7/2}$  芯态峰位

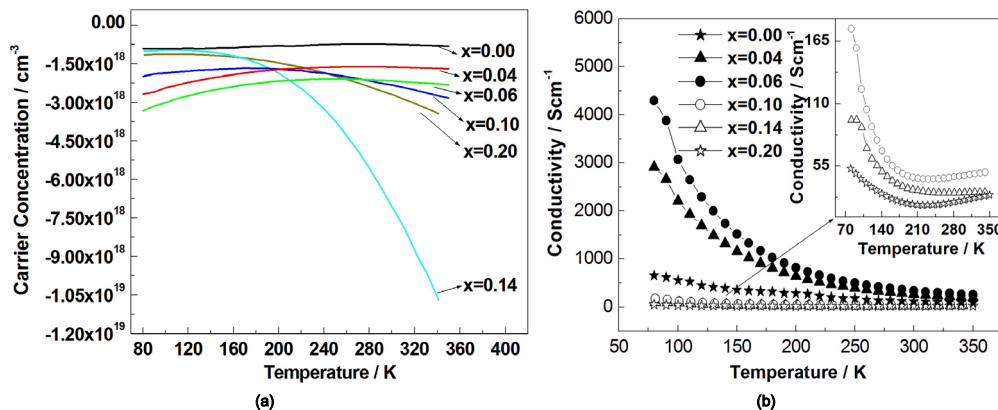


**Figure 3.** X-ray electron spectroscopy (XPS) spectra of (a) Pb 4f, (b) Te 3d, (c) In 3d and (d) O 1s core-levels as a function of different In doping quantities  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  films before (dash line) and after (solid line)  $\text{Ar}^+$  sputtering

**图 3.**  $\text{Ar}^+$ 轰击前(虚线)、后(实线)不同 In 掺杂量下  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  薄膜中(a) Pb 4f、(b) Te 3d、(c) In 3d、(d) O 1s 芯态的 X 光电子能谱(XPS)图

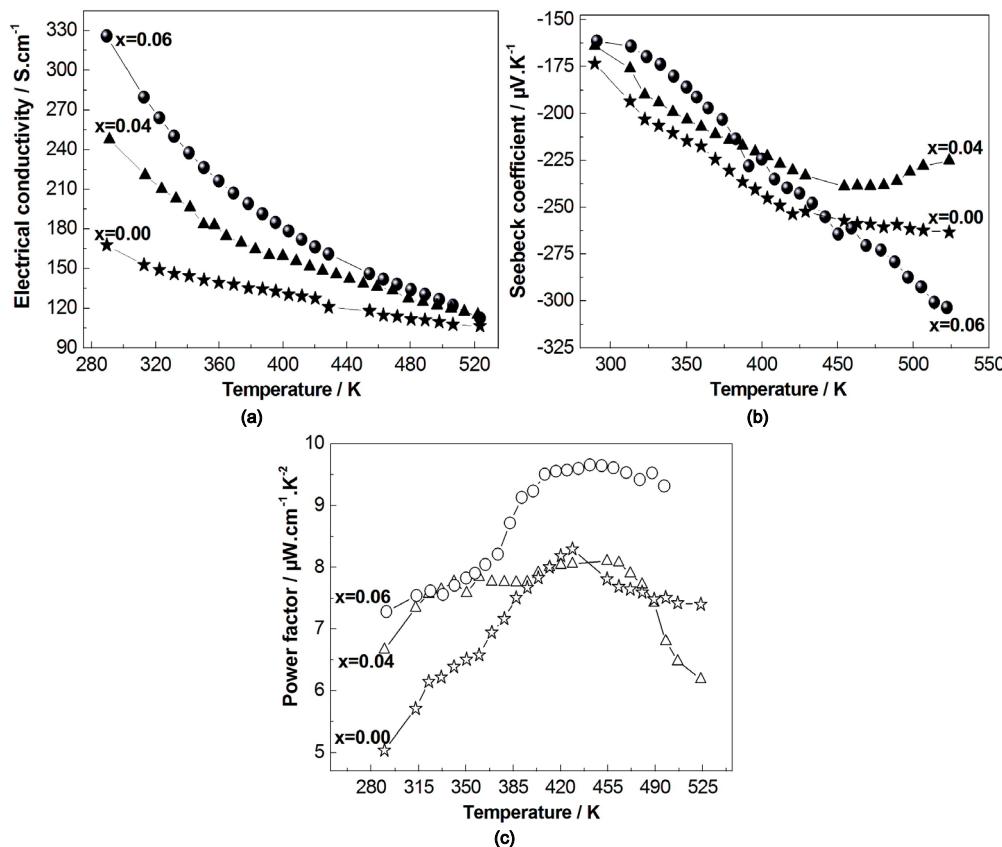
的偏移归因于 In 在 PbTe 中进行替位式反应致使 PbTe 晶格中 Pb 与 Te 的化学环境发生改变所致, 这进一步证实了 XRD 的测试结果。当  $x = 0.10$  时, In 3d<sub>5/2</sub> 芯态的实线谱图开始在 444.53 eV 处出现谱峰, 随着 In 掺杂量的继续增加, 其峰强不断增加, 峰位持续向低结合能端偏移, 与此同时, Pb 4f<sub>7/2</sub> 和 Te 3d<sub>5/2</sub> 芯态峰也均向低结合能端发生了偏移, 这进一步证实了  $x \geq 0.10$  时  $\text{In}_2\text{Te}_3$  结构相的生成。

在弄清  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  薄膜结构组份的基础上, 我们又对各  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ ) 薄膜样品进行了变温电输运性能的测试, 图 4 给出了低温区( $80\sim340$  K)  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ ) 薄膜的载流子浓度和电导率随温度的变化关系。由图 4(a) 可以看出 300 K 时, 本征 PbTe 薄膜具有  $7.51 \times 10^{-7}$  cm<sup>-3</sup> 的电子浓度, 这是由于 PbTe 薄膜在富 Pb 环境下生长所致[20]。随着 In 的掺杂, 薄膜中电子浓度呈现上升趋势, 当  $x = 0.14$  时,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  薄膜电子浓度可达  $7.15 \times 10^{-8}$  cm<sup>-3</sup>, 表明 In 在 PbTe 中为 n 型掺杂。在升温过程中,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x \geq 0.10$ ) 样品的电子浓度均随温度的升高而变大, 特别是  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.14$ ) 样品, 其电子浓度由 80 K 时的  $1.03 \times 10^{-8}$  cm<sup>-3</sup> 提高到了 340 K 时的  $1.07 \times 10^{-9}$  cm<sup>-3</sup>, 提高了近 1 个数量级, 这表明 In 在 PbTe 中的固溶度随温度的升高而变大, 升温过程可致使更多的 In 向结构中提供电子。由图 4(b) 可以看到当  $x \leq 0.06$  时,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  薄膜的电导率均大于本征 PbTe,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.06$ ) 薄膜在整个变温区间均具有最大电导率, 80 K 时其电导率为  $4300 \text{ Scm}^{-1}$ , 约为本征 PbTe 电导率的 6.6 倍; 当  $x \geq 0.10$  时,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  薄膜的电导率反而小于本征 PbTe, 且随 In 掺杂量的增加薄膜电导率呈减小趋势, 这是由于  $x \geq 0.10$  时, 薄膜中开始形成  $\text{In}_2\text{Te}_3$  相, 随着 In 掺杂量的增加薄膜中的晶粒间界持续增加, 对电子的散射持续增强所致。所有薄膜样品的电导率均随温度的升高而降低。图 5 给出了高温区( $300\sim700$  K)  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  薄膜的 Seebeck 系数、电导率和功率因子随温度的变化关系。由于  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x \geq 0.10$ ) 薄膜的电导率均很小(400 K 时电导率均小于  $10 \text{ Scm}^{-1}$ ), 图中我们只给出了  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x \leq 0.06$ ) 薄膜的测试结果。由图 5(a) 可知各薄膜电导率在高温区的变化趋势与低温区时基本一致, Seebeck 系数均随温度的升高而增大, 当温度  $T > 440$  K 时,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.06$ ) 样品的 Seebeck 系数大于本征 PbTe, T = 520 K 时,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.06$ ) 和本征 PbTe 的 Seebeck 系数分别为  $303.5 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  和  $263.3 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。由图 5(c) 可知各  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.06$ ) 薄膜功率因子的最大值均出现在约 440 K 温度时, 在整个温度区间  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.06$ ) 的功率因子均优于  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.04$ ) 和本征 PbTe 薄膜, 其最大功率因子为  $9.7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。



**Figure 4.** Temperature dependence of (a) carrier concentration; (b) carrier conductivity of  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ ) films

**图 4.**  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ ) 薄膜载流子(a) 浓度; (b) 电导率随温度的变化关系



**Figure 5.** Temperature dependence of (a) carrier conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor of  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.00, 0.04$  and  $0.06$ ) films

**图 5.**  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  薄膜( $x = 0.00, 0.04$  和  $0.06$ ) (a) 载流子电导率; (b) Seebeck 系数; (c) 功率因子随温度的变化关系

## 4. 结论

本文采用分子束外延(MBE)方法在  $\text{BaF}_2(111)$  衬底上直接外延生长了  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ ) 薄膜。XRD、XPS 和 AFM 结果表明当  $x \leq 0.06$  时，掺杂的 In 部分置换了  $\text{PbTe}$  晶格中  $\text{Pb}$  原子的位置，形成了

立方相  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  结构, 部分则向薄膜表面发生了偏析, 当  $x \geq 0.10$  时, In 在 PbTe 结构中出现过饱和现象, 过量的 In 开始形成  $\text{In}_2\text{Te}_3$  相。变温电输运特性测试结果表明与 Pb 原子发生置换反应的 In 作为施主掺杂向结构中提供电子, 当  $x \leq 0.06$  时,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  薄膜的电导率均大于本征 PbTe, 且随 In 掺杂量的增加薄膜电导率呈增大趋势, 但当  $x \geq 0.10$  时,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  薄膜的电导率反而小于本征 PbTe, 且随 In 掺杂量的增加薄膜电导率呈减小趋势。在变温过程中,  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ ) 薄膜电导率均随温度的升高而降低, Seebeck 系数均随温度的升高而升高, 在整个温度区间以  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.06$ ) 薄膜的电输运性能最优, 其最大功率因子在 440 K 时为  $9.7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。

## 基金项目

国家自然科学基金(51202149; 51302248)资助项目。

## 参考文献 (References)

- [1] Lalonde, A.D., Pei, Y., Wang, H., et al. (2011) Lead Telluride Alloy Thermoelectrics. *Materials Today*, **14**, 526-532. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70278-4](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70278-4)
- [2] Bell, L.E. (2008) Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems. *Science*, **321**, 1457. <https://doi.org/10.1126/science.1158899>
- [3] Zhao, L.D., Tan, G.J., Hao, S.Q., et al. (2016) Ultrahigh Power Factor and Thermoelectric Performance in Hole-Doped Single-Crystal SnSe. *Science*, **351**, 141. <https://doi.org/10.1126/science.aad3749>
- [4] Nielsen, M.D., Levin, E.M., Jaworski, C.M., et al. (2012) Chromium as Resonant Donor Impurity in PbTe. *Physical Review B Condensed Matter*, **85**, 435-441. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.045210>
- [5] Jaworski, C.M. and Heremans, J.P. (2012) Thermoelectric, Thermoelectric Transport Properties of the N-Type Impurity Al in PbTe. *Physical Review B*, **85**, 317-322. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.033204>
- [6] Pei, Y.Z., Lalonde, A.D., Heinz, N.A., et al. (2011) Stabilizing the Optimal Carrier Concentration for High Thermoelectric Efficiency. *Advanced Materials*, **23**, 5674-5678. <https://doi.org/10.1002/adma.201103153>
- [7] Jeffrey, S.G. and Tobrer, E.S. (2008) Complex Thermoelectric Materials. *Nature Materials*, **7**, 105-114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
- [8] Das, V.D. and Bhat, K.S. (1983) Anomalous Temperature Dependence of Thermoelectric Power of PbTe Thin Films. *Journal of Applied Physics*, **54**, 6641-6645. <https://doi.org/10.1063/1.331849>
- [9] Alidzhanov, M.A., Agdamskaya, S.G. and Abilov, C.I. (1991) Thermoelectric Properties of (Pbte) 1-X (Nite2) X Solid Solutions. *Inorganic Materials*, **27**, 2088.
- [10] Jaworski, C.M. and Heremans, J.P. (2012) Thermoelectric Transport Properties of the N-Type Impurity Al in PbTe. *Physical Review B*, **85**, Article ID: 033204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.033204>
- [11] Nielsen, M.D., Levin, E.M., Jaworski, C.M. and Heremans, J.P. (2012) Chromium as Resonant Donor Impurity in PbTe. *Physical Review B*, **85**, Article ID: 045210. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.045210>
- [12] Heremans, J.P., Jovovic, V., Toberer, E., et al. (2008) Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science*, **321**, 554. <https://doi.org/10.1126/science.1159725>
- [13] Wang, S.Y., Zheng, G., Luo, T.T., et al. (2011) Exploring the Doping Effects of Ag in P-type PbSe Compounds with Enhanced Thermoelectric Performance. *Journal of Physics D-Applied Physics*, **44**, Article ID: 475304. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/47/475304>
- [14] 吴海飞, 陈耀, 徐珊瑚, 等. PbTe(111)薄膜的分子束外延生长及其表面结构特性[J]. 物理化学学报, 2017, 33(2): 419.
- [15] Yashina, L.V., Tikhonov, E.V., Neudachina, V.S., et al. (2004) The Oxidation of PbTe(100) Surface in Dry Oxygen. *Surface and Interface Analysis*, **36**, 993. <https://doi.org/10.1002/sia.1820>
- [16] Morgan, W.E. and Van Wazer, J.R. (1973) Binding Energy Shifts in the X-Ray Photoelectron Spectra of a Series of Related Group IVa Compounds. *Journal of Physical Chemistry*, **77**, 964-969. <https://doi.org/10.1021/j100626a023>
- [17] Kim, K.S., O'leary, T.J. and Winograd, N. (1973) X-Ray Photoelectron Spectra of Lead Oxides. *Analytical Chemistry*, **45**, 1884. <https://doi.org/10.1021/ac60335a009>
- [18] 吴海飞, 吴珂, 张寒洁, 等. 窄带隙 IV-VI 族半导体 PbTe(111)的表面氧化及氧的热脱附机理[J]. 物理化学学报, 2012, 28(5): 1252-1256.

- [19] Bassani, F., Tatarenko, S., Saminadayar, K., et al. (1992) Indium Doping of CdTe and Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te by Molecular-Beam Epitaxy: Uniformly and Planar-Doped Layers, Quantum Wells, and Superlattices. *Journal of Applied Physics*, **72**, 2927-2940. <https://doi.org/10.1063/1.351496>
- [20] Springholz, G., Bauer, G. and Ihninger, G. (1993) MBE of High Mobility PbTe Films and PbTe/Pb<sub>1-x</sub>EuxTe Heterostructures. *Journal of Crystal Growth*, **127**, 302-307. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(93\)90626-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90626-8)

---

**Hans 汉斯**

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-0916，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>  
期刊邮箱：[mp@hanspub.org](mailto:mp@hanspub.org)