

І.А. Арсенюк¹, Ц.А. Криськов¹, Л.Й. Межиловська², Д.М. Фреїк²

Синтез та термоелектричні властивості легованих вісмутом кристалів станум телуриду

¹Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка,
вул. Огієнка, 61, м. Кам'янець-Подільський, 32300, Україна, e-mail: fizkaf@ua.fm

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, e-mail: freik@pu.if.ua

У статті описано вдосконалення технології синтезу напівпровідникових сполук $A^{IV}B^{VI}$. Представлено результати дослідження термоелектричних властивостей SnTe і SnTe:Bi.

Ключові слова: станум телурид, синтез, термо-ЕРС.

Стаття постуила до редакції 23.02.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

Станум телурид і тверді розчини на його основі перспективні напівпровідникові матеріали, які мають широке практичне використання в інфрачервоній техніці та термоелектричних пристроях для середньої області температур (500 - 800) К, оскільки відносяться до вузькощілинних напівпровідників [1].

В нелегованому телуриді олова тип і концентрація вільних носіїв заряду зумовлені власними точковими дефектами кристалічної ґратки: вакансіями металу і халькогену та міжвузловими атомами [2].

Ступінь відхилення від стехіометрії визначається умовами вирощування та обробки матеріалу [3]. Характерною особливістю телуриду олова є те, що він зберігає р-тип провідності у матеріалах, збагачених як металом, так і халькогеном і має високу концентрацію дірок, яка зростає із збільшенням вмісту телуру. Максимальна протяжність області гомогенності спостерігається при (800...900) К: від 50,0 до 50,85 ат. % Те. На цей час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів, які визначають відхилення від стехіометрії в телуриді олова.

I. Методика експерименту

Для синтезу напівпровідникових термоелектричних сполук переважно використовують метод прямого сплавлення з примусовим перемішуванням компонентів, що покращує їх гомогенність.

Для підвищення однорідності також потрібно

використовувати хімічно чисті компоненти (чистотою не нижче 99,9999 основного матеріалу). Для експериментів використано олово чистотою В9-4, яке зберігалось у вакуумованих контейнерах, тому додаткового очищення не проводили. Телур взято чистотою В9-3. Він схильний до окислення, тому є потреба у його очищенні.

Для очищення телуру від домішок та оксиду використано метод вакуумної сублімації. Оскільки температура плавлення телуру складає 452 °С, то використовувалися ампули зі скла марки «Pirax» або молібденового. Ампули мали довжину до 20 см, діаметр (1,5...1,8) см. Перед завантаженням попередньо ретельно очищені ампули по всій довжині прогриваються у полум'ї пальника при температурах до 400 °С для видалення парів води зі стінок. Завантажені ампули вакуумуються до залишкового тиску 10^{-4} Па й герметизуються.

Для очищення використовуються електропечі довжиною 50 см й діаметром трубки 5 см.

Піч двозонна і нахилена так, що область випарювання (гаряча зона) знаходиться на (7...10) см нижче області конденсації (холодна зона). У гарячій зоні встановлюється температура 500 °С, а в області конденсації 420 °С. У ампулі були чітко виражені ділянки, де конденсувались домішки, які мали нижчу температуру плавлення - вони осіли у найвіддаленішій від області завантаження частині ампули. Більш тугоплавкі, ніж Те, домішки та оксиди залишились в області завантаження. Вихід очищеного Те складав 92 % від завантаженої кількості. Подальшого очищення Те не проводили. Тривалість процесу до 120 год.

Синтез проводили у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах, які

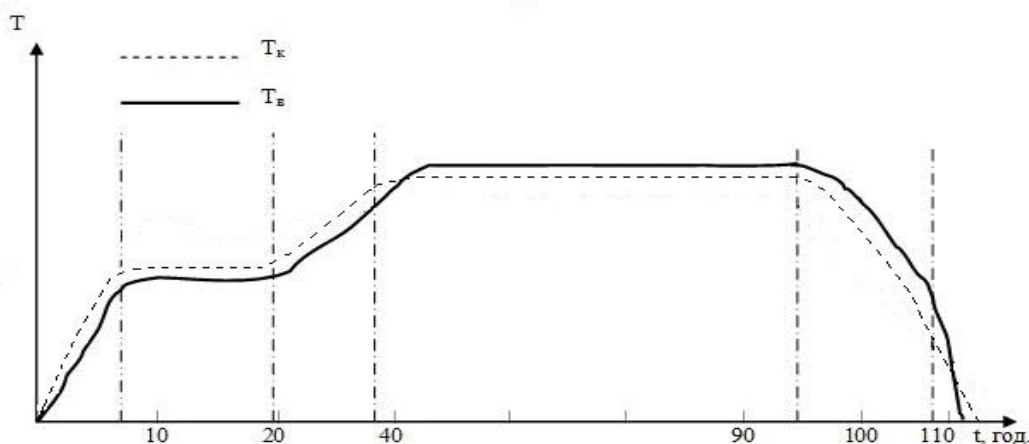


Рис. 1. Основні стадії технологічного процесу синтезу сполук.

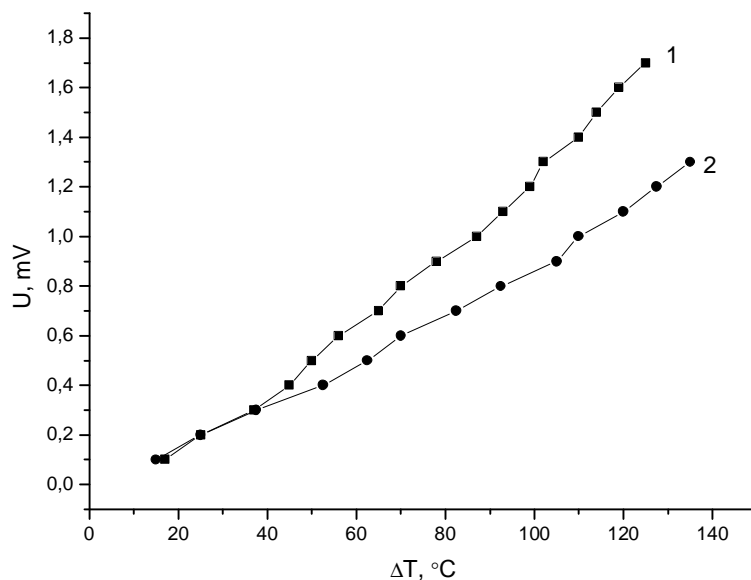


Рис. 2. Залежність термо-Е.Р.С. від різниці температур для $\text{SnTe}_{\text{чис}}$ (1) і SnTe (2).

поміщували у двозонні електропечі. Розрахунок мас компонентів виконували з 50-ти кратним запасом міцності ампул, враховуючи температурну зміну критичної механічної напруги на розтяг кварцового скла, що складає $(4,9 \dots 6,5) \times 10^5$ Па. Граничний тиск визначали за величиною парціального тиску найбільш легкої компоненти (халькогену). Зважування речовин проводили на аналітичних терезах ВЛР-200М з точністю до 0,0005 г. У процесі вакуумування ампул їх прогрівали для видалення речовин з внутрішніх стінок не змінюючи температури завантажених речовин.

Вакуумовані ампули поміщали у двозонні електропечі опору з точністю ± 5 мм згідно результатів їх градування. Піч може здійснювати коливання на кути $\pm 30^\circ$ відносно горизонтального положення з періодом 300 с, що використовувалось для примусового перемішування компонентів сполук.

Електроживлення технологічних пристроїв

здійснювали з використанням високоточних регуляторів температури ВРТ-3, параметри зворотніх зв'язків яких були узгоджені з параметрами електропечей. Температуру контролювали термопарами «хромель-алюмель», сигнали яких зменшували подільниками напруги до величин, передбачених технічними умовами експлуатації ВРТ. Числові значення температури синтезу, визначені з діаграм стану, уточнювали розрахунками константи рівноваги методами хімічної термодинаміки.

Для підвищення гомогенності сполук здійснювали їх примусове перемішування двічі: один раз після переведення у рідкий стан найтугоплавкішої компоненти, а другий – після досягнення температур синтезу. Основні стадії технологічного процесу синтезу сполук показані на рис. 1.

Першою стадією є нагрівання електропечі. Оскільки електропечі мають значну теплову інерційність, то для досягнення потрібної

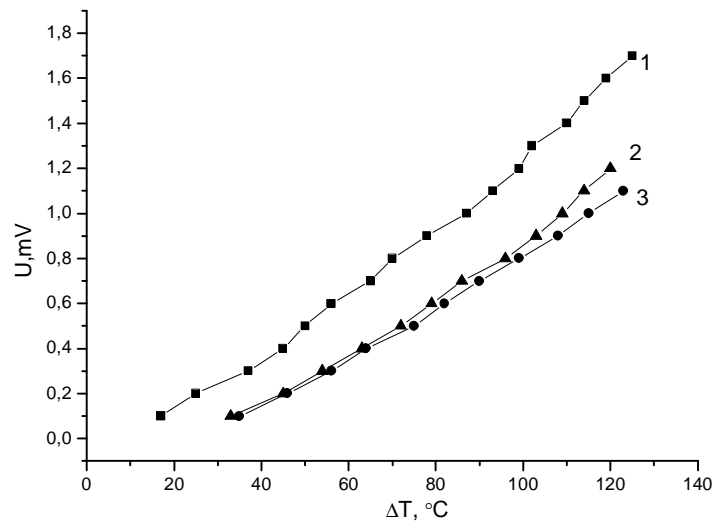


Рис. 3. Залежність термо-Е.Р.С. від різниці температур для SnTe (1), SnTe + 0,1 %Bi (2) і SnTe + 0,3 %Bi (3).

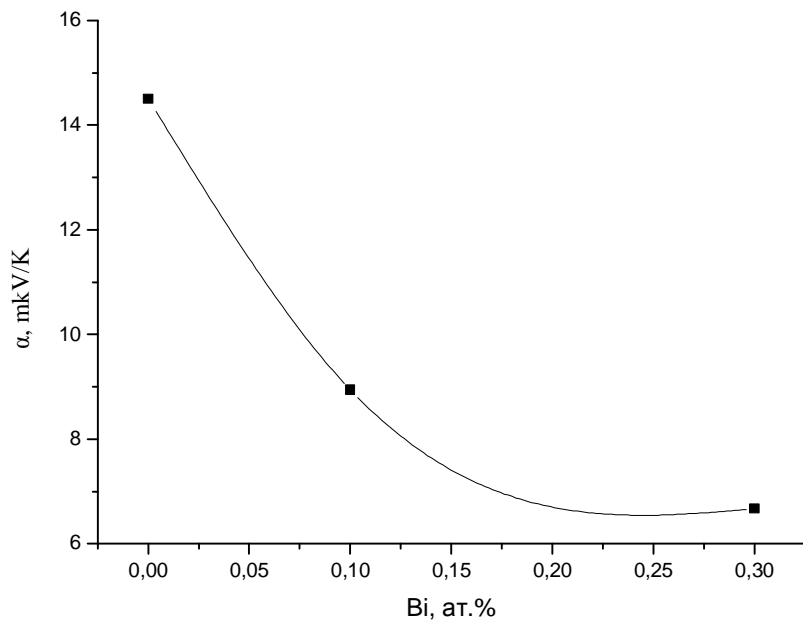


Рис. 4. Залежності термо-Е.Р.С. стануму телуриду від вмісту вісмуту.

температури слід затратити певний час.

Друга стадія це проміжний синтез речовин та досягнення гомогенності розчину. Оскільки всі компоненти сполуки знаходяться у рідкому стані, то для їх перемішування проводили коливання технологічного пристрою. При багатократному переміщенні речовин вони перемішуються, утворюючи однорідний розчин.

Третя стадія: нагрівання електропечі до температур, необхідних для синтезу сполуки, тобто створення температурних умов, достатніх для формування хімічних зв'язків. На цій стадії також виконували коливання технологічного пристрою для покращення однорідності хімічного складу сполук.

Остання стадія: охолодження електропечі. Температури в обох зонах зменшують з однаковою швидкістю біля (40 - 50) К/год, що усуває формування термічних і механічних напруг в сполуці.

У кожному випадку виконували не менше трьох коливань, після чого піч зупиняли у горизонтальному положенні. Таким методом синтезовані сполуки SnTe, SnTe:Bi.

II. Результати досліджень та їх аналіз

Одним із основних параметрів халькогенідних

термоелектричних матеріалів $A^{IV}B^{VI}$ є коефіцієнт термо-ЕРС. При дослідженні зразків SnTe із усіх частин злитка показали значення коефіцієнту термо-ЕРС $14,5 (\pm 0,2) \times 10^{-6}$ В/К при різниці температур 135 К (між холодною та гарячою частинами зразка), що свідчить про достатню однорідність вирошеного матеріалу. Розкид коефіцієнту термо-ЕРС становив 1-3 %.

З рис. 2 можна побачити, що чищення телуру покращує коефіцієнт термо-ЕРС приблизно в півтора рази.

При внесенні домішок вісмуту всі властивості плавно змінюються в межах області гомогенності, що супроводжується зміною коефіцієнта термо-ЕРС зображено на рис. 3.

Експериментальні результати у вигляді концентраційних залежностей властивостей SnTe: Ві представлені на рис. 4. При введенні вісмуту всі властивості плавно змінюються в межах області гомогенності. З збільшенням концентрації домішок вісмуту значення коефіцієнта термо-ЕРС плавно зменшується. Це може свідчити або про межу області гомогенності або про початок процесів комплексоутворення.

Висновки

Наведено технологію отримання SnTe, SnTe:Ві. Дослідження їх властивостей і впливу на них легуючих домішок свідчить про те, що ці матеріали є конкурентноздатним серед значної кількості напівпровідникових сполук, які перспективні для використання у розробках термоелектричних пристроїв, а також у напівпровідниковій оптоелектроніці.

Арсенюк І.О. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Криськов Ц.А. – професор, кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики;

Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин, ФХТТ 7(2), 289 (2006).

[2] Л.І. Анатичук, Термоелектрика. Том 1. Фізика термоелектрики (Київ, Чернівці, 1988).

[3] С.М. Левицький, М.І. Бойко, О.І. Власенко, Ц.А. Криськов, ФХТТ 12(4), 1039 (2011).

I.O Arsenyuk¹, Ts.A. Kryskov¹, L.Yo. Mezhylovska², D.M. Freik²

Synthesis and Thermoelectric Properties of Bismuth Doped of Stanum Telluride

¹Kamyanets-Podilsky Nationality University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilskiy, 32300, Ukraine, E-mail: fizkaf@ua.fm

²Vasyl Stefanyk. Precarpathian National University, Shevchenko Str.57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

In the article describing the technology of synthesis of semiconductors $A^{IV}B^{VI}$. The results of the study of thermoelectric properties SnTe and SnTe:Bi.