

УДК 539.2 :621.315.548.0 : 612.029.62
PACS number(s): 78.55.HX, 78.40.HA, 71.35.CC

ISSN 1729-4428

О.І. Власенко¹, С.М. Левицький¹, Ц.А. Криськов²

Вплив домішок на термоелектричні властивості телуриду свинцю

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41,
м. Київ, 03028, Україна, E-mail: levytskyi@ua.fm

²Кам'янець-Подільський державний університет, вул. І. Огієнка, 61,
м. Кам'янець-Подільський, 32300, Україна

Досліджено вплив домішок на тип провідності сполук та зміну коефіцієнта термо-е.р.с. від вмісту домішки. Отримані результати свідчать про те, що зразки PbTe(Ge) та PbTe(Cd₂) мають різний тип провідності – в одній частині n-тип, а у іншій – p-тип. При дослідженні зразків PbTe(Se), PbTe(In), PbTe(InSe) отримали стійкий p-тип провідності.

Ключові слова: термоелектричні матеріали, термо-е.р.с., телурид свинцю.

Стаття постуила до редакції 07.06.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Телурид свинцю знайшов широке використання у термоелектриці та інфрачервоній техніці при створенні детекторів і джерел випромінювання [1]. Він кристалізується у структурі типу NaCl із параметром ґратки $a = 6,452 \text{ \AA}$ та характеризується двосторонньою областю гомогенності із відхиленням від стехіометричного складу як в бік металу (n-тип), так і в бік халькогену (p-тип) [2].

Термоелектричні перетворювачі енергії (ТПЕ) працюють, переважно, на використанні двох ефектів – ефекту Зеєбека та ефекту Пельтьє. Значно рідше використовуються ефект Томсона та гальваноманітні і термомагнітні явища. Детальна історія розвитку термоелектрики та основні фізичні принципи цього явища розглянута в [3]. Галузі застосування термоелектричних пристроїв включають досить багато напрямків: прецизійне вимірювання температури, генерування електричної енергії, теплові насоси прямої і оберненої дії тощо [4,5].

Використання термоелектричних явищ орієнтоване на таких три основних напрямки: генерування електричної енергії, термоелектричне нагрівання і термоелектричне охолодження [6]. В основі кожного пристрою лежить термопарний елемент, який містить дві вітки з різнорідних матеріалів (або матеріалів з різним типом електропровідності), з'єднаних в електричне коло і два резервуари теплоти з різними температурами.

В цій роботі досліджено залежність термоелектричних властивостей PbTe від складу домішок. Особливий інтерес дослідження кристалів телуриду свинцю, що містять Ge та CdI₂, викликає можливість одержання напівпровідників p- та n-типів

провідностей при однаковому складі речовин, що використовуються для їх вирощування.

Серед технологічних методів отримання напівпровідникових матеріалів для телуриду свинцю та його твердих розчинів перевага надається зонному плавленню [7], методу Бріджмена, синтезу через парову фазу та прямому сплавленню.

Попередньо очищені Pb і Te стехіометричного співвідношення та легуючі або транспортуючі домішки завантажували у кварцові ампули, які вакуумували до залишкового тиску $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ і герметизували. Ампули поміщали у двозонні електропечі, температурні умови у яких регулювали за допомогою високоточних регуляторів температури ВРТ-3. Температуру вимірювали термопарами "ХА". Для узгодження сигналу термопар з параметрами ВРТ-3, які розраховані на роботу з термопарами "ПР 30/6", використовували подільники напруги, змонтовані на змінних резисторах. Схема електропечі показана на рис. 1.

Ефективність технологічних експериментів суттєво залежить від стабільності температури в областях випаровування та кристалізації. Система ВРТ-3 забезпечує точність підтримання температури біля $\pm 1^\circ\text{C}$.

Підготовлені ампули розміщували в електропечах згідно результатів градування їх температурного профілю. Краї печей щільно закривали для обмеження доступу холодного повітря спеціальними пристроями з отворами для введення термопар. Положення ампул і термопар в печах визначали з точністю до $\pm 1 \text{ мм}$.

Порядок зміни температури T в зоні

випаровування і в зоні кристалізації можна розбити на окремих 5 стадій (1 – нагрівання електропечі; 2 –

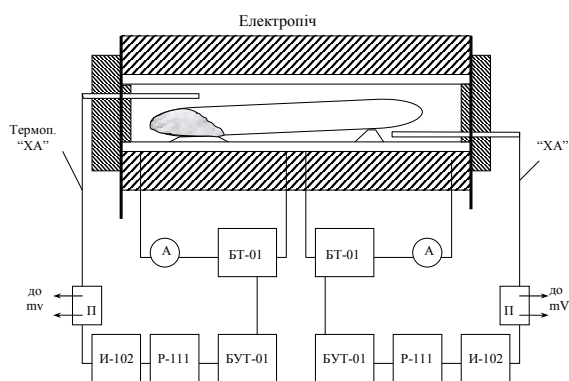


Рис. 1. Блок-схема ВРТ-3 для управління технологічним процесом: ХА – термопара хромель-алюмель; П – подільник сигналу термопар; БТ-01 – блок тиристорів; И-102 – задавач температури; Р-111 – регулятор температури; БУТ-01 – блок підсилення тиристорів.

проміжний синтез речовин та очищення стінок ампул; 3 – нагрівання електропечі до температур, необхідних для вирощування кристалів; 4 – зародження та ріст кристалів; 5 – охолодження електропечі).

По завершенню технологічного циклу в ампулі був злиток телуриду свинцю, який знаходився у зоні випаровування. Лише незначна частина його (до 1%) була перенесена в область кристалізації. Це означає, що перенесення матеріалів під дією градієнту температури практично не відбувається, хоча окремі ампули й містили транспортний агент (йод).

Зразок телуриду свинцю вільно переміщався по ампулі. В літературі зазначається, що для синтезу цієї сполуки внутрішні стінки ампул потрібно піддавати пролізу для уникнення прилипання сполуки до стінок ампули. Можливо, це має місце при значному вмісті сполуки або при недостатньому очищенні свинцю від оксиду. У наших експериментах сполука займала менше 10% всього об'єму ампули. Концентрація легуючих домішок була в межах 3÷10 вагових %.

Дослідження зразків PbTe(Ge) та PbTe(CdI₂) показали, що вони мають різний тип провідності – в одній частині n-тип, а у іншій – р-тип. Така неоднорідність була як поздовжньою, так і поперечною. При дослідженні зразків PbTe(Se), PbTe(In), PbTe(InSe) ми отримали стійкий р-тип провідності.

Це можна пов'язати з локальними неоднорідностями, що виникають у зв'язку з надлишком чи недостатнім вмістом домішок у певній частині кристала. При використанні методу вакуумної сублимації для вирощування кристалу відбувається перемішування речовин, яке в ідеальному випадку повинне дати однорідний кристал. Але, оскільки температура плавлення Pb та Te значно нижча за температуру плавлення Ge, то спочатку у рідкій фазі взаємодіють Pb і Te, а потім в утворений сплав дифундує Ge і заміщує Te. Товщина шарів, в які проникає Ge, і визначає тип провідності матеріалу, що утворився. Аналогічна ситуація створюється і при дифузії йоду, який використовується як транспортна сполука для пониження температури синтезу сполуки. Відповідно до цих особливостей поведінки сполук PbTe(Ge) та PbTe(CdI₂), розроблено технологію виготовлення зразків з наперед визначеним типом провідності.

Підвищення однорідності досягаються примусовим перемішуванням речовин у процесі їх

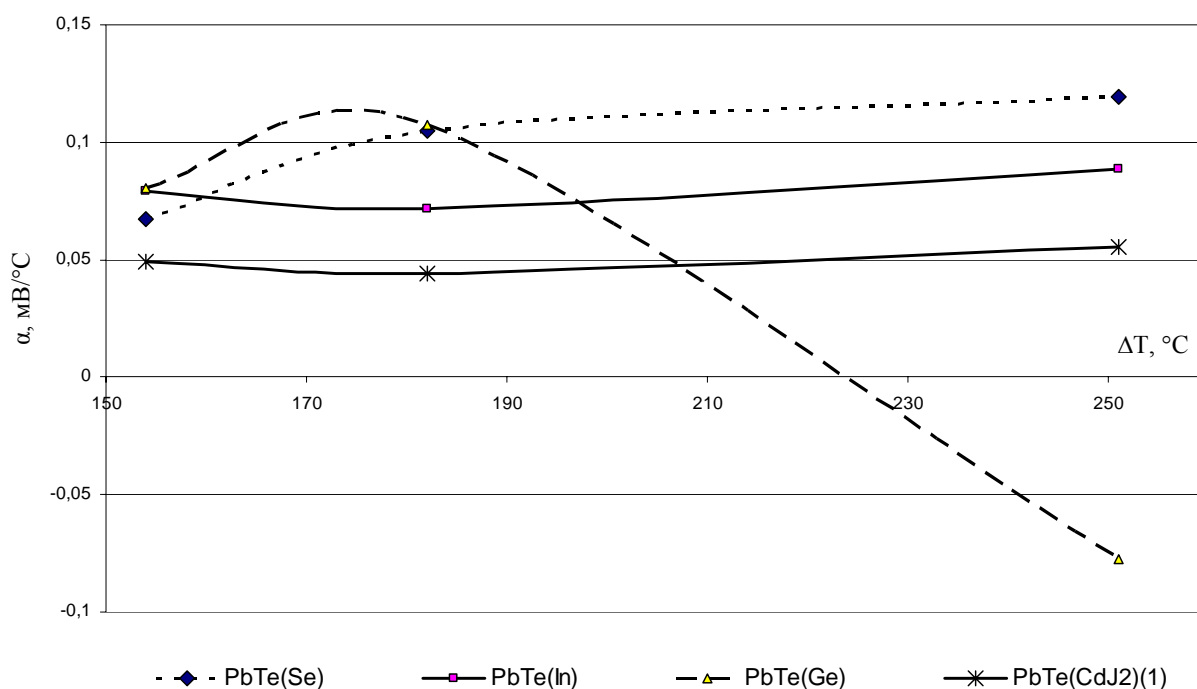


Рис. 2. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. зразків PbTe від температури.

взаємодії. У цьому випадку ампули розміщували у двозонну електропіч і фіксували її положення з використанням термостійкого теплоізолюючого фетру МКРВЦТ-130. електропіч могла здійснювати коливання з періодом 600 с, відхиляючись від горизонтального положення на кути $\pm 30^\circ$. За час технологічного експерименту виконували три серії по 10 коливань кожна, при температурі розплаву $\sim (960-980^\circ\text{C})$. Це забезпечувало достатню однорідність синтезованих сполук.

Для визначення типу провідності та питомої термо-е.р.с. напівпровідникових матеріалів було створено вимірювальний пристрій [8]. Таким чином, змінюючи температуру визначаємо зміну термо-е.р.с.

Коефіцієнт термо-е.р.с. α визначається з виразу:

$$\alpha = U / \Delta T, \quad (1)$$

де U – величина термо-е.р.с, ΔT – різниця температур на краях зразка.

Зразки поміщали у пристрій і, змінюючи різницю температур між їх краями, вимірювали коефіцієнт

термо-е.р.с. Для прикладу результати досліджень однієї з серій зразків наведені на графіку (рис. 2.).

Наведені короткі результати досліджень з технології отримання телуриду свинцю та дослідження його властивостей і впливу на них легуючих домішок свідчить про те, що цей матеріал є конкурентно здатним серед значної кількості напівпровідникових сполук, які придатні для використання у розробках термоелектричних пристроїв.

Власенко О.І. – доктор фіз.-мат. наук, проф., заст. директора, зав. відділом № 17 “Дефектоутворення та нерівноважних процесів у складних напівпровідниках”;

Левицький С.М. – аспірант відділу № 17;

Криськов Ц.А. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент, завідувач кафедри фізики.

- [1] И.М. Радченко, Д.М. Фрейк. *Полупроводниковые материалы и приборы инфракрасной техники*. ЧДУ, Черновцы, 98 с. (1980).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^IV B^VI$* . Наука, М. 196 с. (1975).
- [3] L.I. Anatyshuk. *Thermoelectricity. Part 1. Physics of thermoelectricity*. Kyiv, Chernivtsi, 376 p. (1998).
- [4] Y.K. Iordanishvili. Nuclear weapons” of thermoelectricity // *Journ. Thermoelectricity*, (3), pp. 3-6 (1999).
- [5] Е.П. Сабо. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. Гл. 1. Структура и свойства материалов // *Термоэлектричество*, (3), сс. 30-46 (2000).
- [6] Л.И. Анатычук, В.А. Семенюк. *Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов*. Прут, Черновцы, 264 с. (1992).
- [7] R. Assenov, E.K. Polychroniadis. On the comparative characterization of single crystalline PbTe(I) grown by vertical Bridgman and traveling heater methods // *J. Cryst. Growth.*, **112**(1), pp. 227-234 (1991).
- [8] Е.П. Сабо. Технология халькогенидных термоэлементів. Підвищення термоелектричної ефективності // *Термоелектрика*, (4), сс. 49-57 (2000).

O. Vlasenco¹, S. Levytskyi², Ts. Kryskov²

Influence of Admixture on the Thermoelectric Properties of PbTe

¹*V. Lashkoryov Institute of Semiconductor Physics, prospect Nauki, 41, Kyiv, 03028, Ukraine*

E-mail: levytskyi@ua.fm

²*Kamyanets-Podilsky State University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilsk, 32300, Ukraine*

The influence of impurity on a type of conductivity of connections and change of factor thermo EMF from contents of an impurity is investigated. The received results testify that samples PbTe (Ge) and PbTe (Cd₂) have a different type of conductivity - in one part a n-type, and in another - p-type. At research of samples PbTe (Se), PbTe (In), PbTe (InSe) have received a proof p-type of conductivity.

Key words: thermoelectric materials, thermo EMF, PbTe.