

УДК 539.2 :621.315.548.0 : 612.029.62
PACS number(s): 78.55.Hx, 78.40.Na, 71.35.Cc

ВПЛИВ ДОМІШОК НА ТИП ПРОВІДНОСТІ СПОЛУК НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ

Ц. Криський, М. Киселюк, С. Левицький, Н. Мельник

*Кам'янець-Подільський державний університет,
вул. І. Огієнка, 61, 32300 Кам'янець-Подільський, Україна
тел/факс: (03849) 31601;
e-mail: univer@kp.km.ua; fizkaf@ua.fm*

У статті досліджено вплив домішок на тип провідності сполук та зміну коефіцієнта термо-ЕРС від вмісту домішки. Отримані результати свідчать про те, що зразки PbTe(Ge) та PbTe(CdI₂) мають різний тип провідності – в одній частині *n*-тип, а у іншій – *p*-тип. Під час дослідження зразків PbTe(Se), PbTe(In), PbTe(InSe) отримали стійкий *p*-тип провідності.

Ключові слова: термоелектричні матеріали, термо-ЕРС, телурид свинцю.

Термоелектричні перетворювачі енергії (ТПЕ) працюють переважно на використанні двох ефектів – ефекту Зеебека та ефекту Пельтьє. Значно рідше використовується ефект Томсона та гальваноманітні і термомагнітні явища. Детально історія розвитку термоелектрики та основні фізичні принципи цього явища розглянуті в [1]. Галузі застосування термоелектричних пристроїв охоплюють досить багато напрямів: прецизійне вимірювання температури, генерування електричної енергії, теплові насоси прямої і оберненої дії тощо [2,3].

Використання термоелектричних явищ орієнтоване на такі три основні напрями: генерування електричної енергії, термоелектричне нагрівання і термоелектричне охолодження [4]. В основу кожного пристрою покладено термопарний елемент, який містить дві гілки з різнорідних матеріалів (або матеріалів з різним типом електропровідності), з'єднаних в електричне коло і два резервуари теплоти з різними температурами.

Особливий інтерес дослідження кристалів телуриду свинцю, що містять Ge та CdI₂, дає змогу одержання напівпровідників *p*- та *n*-типів провідностей при однаковому складі речовин, що використовують для їх вирощування.

Серед технологічних методів отримання напівпровідникових матеріалів для телуриду свинцю та його твердих розчинів перевагу надають зонному плавленню [5], методу Бріджмена та синтезу через парову фазу.

Попередньо очищені Pb і Te стехіометричного співвідношення та легуючі або транспортуючі домішки завантажували у кварцові ампули, які вакуумували до залишкового тиску $2 \cdot 10^{-3}$ Па і герметизували. Ампули поміщали у двозонні

електропечі, температурні умови у яких регулювали за допомогою високоточних регуляторів температури ВРТ-3. Температуру вимірювали термопарами “ХА”.

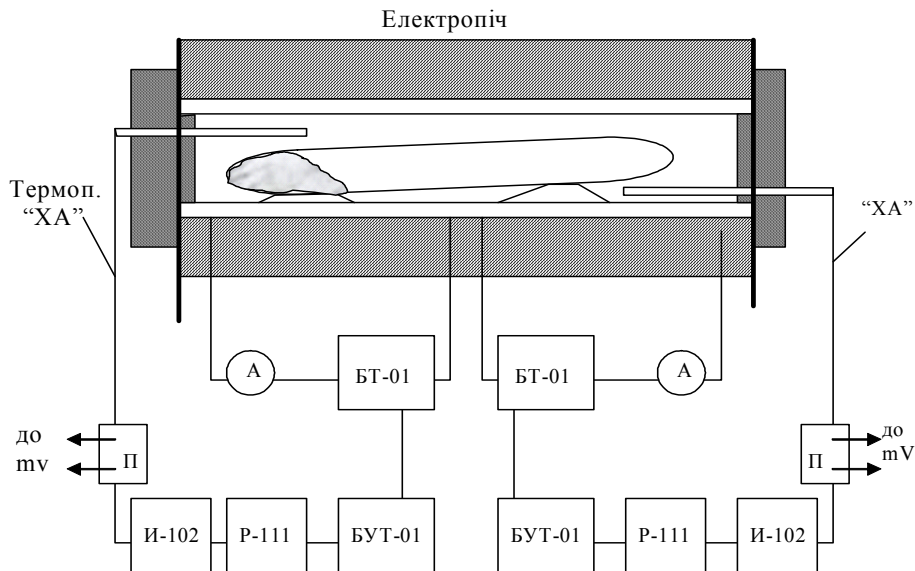


Рис. 1. Блок-схема ВРТ-3 для управління технологічним процесом: ХА – термопара хромель-алюмель; П – подільник сигналу термопар; БТ-01 – блок транзисторів; И-102 – задавач температури; Р-111 – регулятор температури; БУТ-01 – блок підсилення тиристорів

Для узгодження сигналу термопар з параметрами ВРТ-3, які розраховані на роботу з термопарами “ПР 30/6”, використовували подільники напруги, змонтовані на змінних резисторах. Схему живлення електропечей показано на рис. 1.

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

Підготовлені ампули розміщували в електропечах згідно з результатами 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 ± 1 мм.

Порядок зміни температури T в зоні випаровування і в зоні кристалізації можна розбити на окремих 5 стадій (1 – нагрівання електропечі; 2 – проміжний синтез речовин та очищення стінок ампул; 3 – нагрівання електропечі до температур, необхідних для вирощування кристалів; 4 – зародження кристалів; 5 – охолодження електропечі).

По завершенню технологічного циклу в ампулі був злиток телуриду свинцю, який перебував у зоні випаровування. Лише незначна частина його (до 1%) була перенесена в ділянку кристалізації. Це означає, що перенесення матеріалів під

дією градієнта температури практично не відбувається, хоча окремі ампули й містили транспортний агент (йод).

Зразок телуриду свинцю вільно переміщався по ампулі. У літературі зазначено, 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% усього об'єму ампули.

Дослідження зразків $\text{PbTe}(\text{Ge})$ та $\text{PbTe}(\text{CdI}_2)$ свідчать, що вони мають різний тип провідності – в одній частині n -тип, а в іншій – p -тип. Така неоднорідність була як поздовжньою, так і поперечною. Під час дослідження зразків $\text{PbTe}(\text{Se})$, $\text{PbTe}(\text{In})$, $\text{PbTe}(\text{InSe})$ ми одержали стійкий p -тип провідності.

Це пов'язують з локальними неоднорідностями, що виникають у зв'язку з надлишком чи недостатнім умістом домішок у певній частині кристала. У разі використання методу вакуумної сублимації для вирощування кристала відбувається перемішування речовин, яке в ідеальному випадку повинне дати однорідний кристал. Але, оскільки температура плавлення Pb та Te значно нижча від температури 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 у випадку дифузії йоду, який використовують як транспортну сполуку для зниження температури синтезу сполуки.

Відповідно до цих особливостей поведінки сполук $\text{PbTe}(\text{Ge})$ та $\text{PbTe}(\text{CdI}_2)$, розроблено технологію виготовлення зразків з наперед визначеним типом

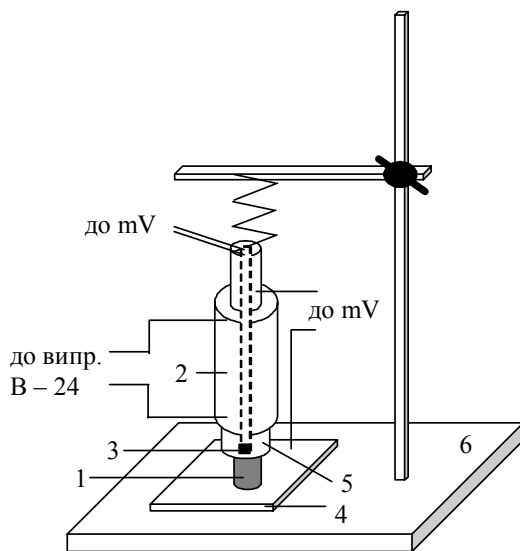


Рис. 2. Схема пристрою: 1 – зразок; 2 – нагрівач; 3 – термопара “ХА”; 4 – металева пластинка; 5 – металевий стержень; 6 – штатив лабораторний

провідності. Підвищення однорідності досягнуть переміщенням речовин у процесі їхньої взаємодії.

Для визначення типу провідності та питомої термо-ЕРС напівпровідникових матеріалів використовуємо пристрій, схема якого показана на рис. 2.

Нагріваємо стержень 5 за допомогою нагрівача 2 до потрібної температури, після чого розміщуємо зразок 1 на металеву пластинку 4, залишаємо його на 3–5 хв. Після цього вимірюємо термо-ЕРС. Змінюючи струм нагрівника за допомогою випрямляча В-24, контролюємо температуру стержня термопарою "хромель-алюмель" 3.

Отже, змінюючи температуру, визначаємо зміну термо-ЕРС.

Коефіцієнт термо-ЕРС α визначається з виразу:

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

де U – величина термо-ЕРС, ΔT – різниця температур на краях зразка.

Зразки поміщали у пристрій і, змінюючи різницю температур між їх краями, вимірювали коефіцієнт термо-ЕРС. Отримані числові значення наведені у таблиці для різних зразків, а графічні залежності показані на рис. 3–4.

Таблиця

Числові значення температурної зміни параметрів термо-ЕРС

Зразок	$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \text{мВ}/^\circ\text{C}$
PbTe(Se)	154	0,067532468
	182	0,104945055
	251	0,119521912
PbTe(In)	154	0,079220779
	182	0,071428571
	251	0,088446215
PbTe(InSe)	154	0,135714286
	182	0,121428571
	251	0,129880478
PbTe(Ge)	154	0,080519481
	182	0,107142857
	251	-0,077290837
PbTe(CdJ ₂)(1)	154	0,049350649
	182	0,043956044
	251	0,055378486
PbTe(CdJ ₂)(2)	154	0,148701299
	182	0,162087912
	251	0,173306773

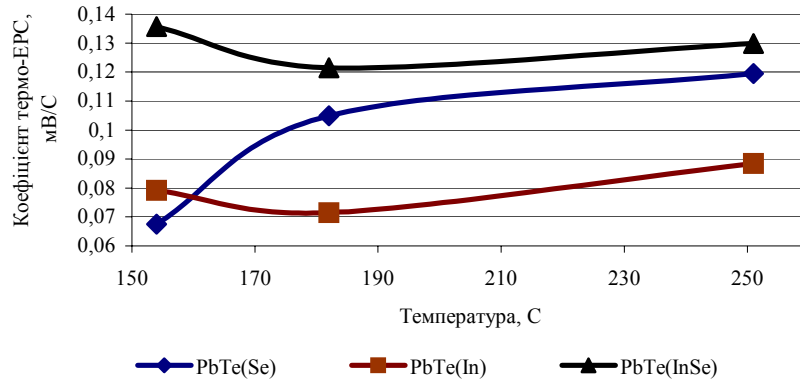


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС РbТе з домішками In, Se

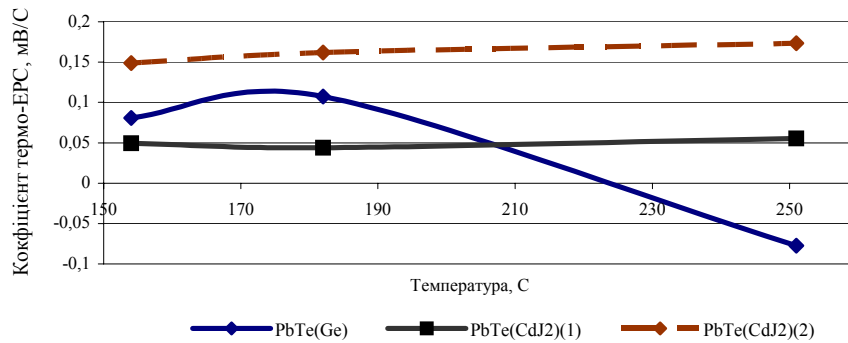


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС РbТе з домішками Ge, CdJ2

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

1. *Анатычук Л.И., Семенюк В.А.* Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. Черновцы: Прут, 1992. 264 с.
2. *Сабо Е.П.* Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. Гл. 1. Структура и свойства материалов // Термоэлектричество, 2000. № 3. С. 30–46.
3. *Anatyshuk L.I.* Thermoelectricity. Part 1. Physics of thermoelectricity. Kyiv, Chernivtsi, 1998. 376 p.
4. *Assenov R., Polychroniadis E.K.* On the comparative characterization of single crystalline PbTe(I) grown by vertical Bridgman and traveling heater methods // J.Cryst.Growth. 1991. Vol. 112. № 1. P. 227–234.
5. *Iordanishvili Y.K.* “Nuclear weapons” of thermoelectricity//Journ. Thermoelectricity, 1999. № 3. P. 3–6.

INFLUENCE OF IMPURITY ON A TYPE OF CONDUCTIVITY OF CONNECTIONS ON A BASIS PbTe

Ts. Kryskov, M. Kyssyljuk, S. Levytskyi, N. Melnik

*Kamyanets-Podilsky State University,
Ogienko Str., 61, UA-32300 Kamyanets-Podilsk, Ukraine
Phone/Fax: (03849) 31601,
e-mail: univer@kp.km.ua; fzkaf@ua.fm*

In work 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.

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2004

Прийнята до друку 21.11.2005