

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

## ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ СПОЛУК СУЛЬФІДУ ТА СЕЛЕНІДУ СВИНЦЮ

**М. Бойко, Ц. Криськов, С. Левицький**

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

У статті досліджено тип провідності сполук та зміну коефіцієнта термо-ЕРС від вмісту сполуки. Отримані результати свідчать про те, що зразки стехіометричного складу PbSe та PbS мають різний тип провідності. При дослідженні зразків PbSe та PbS з відхиленням від стехіометрії простежується зміна коефіцієнта термо-ЕРС.

*Ключові слова:* термоелектричні матеріали, термо-ЕРС, сульфід свинцю, селенід свинцю.

Сульфіди й селеніди свинцю мають значні перспективи для створення пристроїв оптоелектроніки довгохвильового діапазону та термоелектрики. Їх параметри суттєво залежать від технологічних умов синтезу.

У статті проаналізовано результати технологічних досліджень механізму росту кристалів цих сполук та їх твердих розчинів. Кристали вирощені з компонентів чистотою, не нижчою від ОСЧ 9–4, методом вакуумної сублімації у кварцових ампулах.

Кристали PbS і PbSe мають явно виражений ріст за механізмом “пара – рідина – кристал”.

По завершенню технологічних експериментів у ампулах були повністю синтезовані матеріали. Залишків речовин не виявлено. Кристали мали дзеркальну поверхню, хоча у випадку сполуки PbSe спостерігались ступені росту. Форма ступенів свідчить про те, що ці сполуки мають ріст за моделлю Коссея-Фольмера-Странського (КСФ). Для сульфіду свинцю такі ступені можна було бачити лише у мікроскоп при збільшеннях понад  $500\times$ . З цього можна зробити висновок, що обрані температурні режими близькі до оптимальних. Проте, лише з зовнішнього вигляду кристалів стверджувати про їхню досконалість неможливо. Тому були виконані вимірювання температурної залежності термоелектрорушійної сили [1].

Обидві сполуки відносять до термоелектричних матеріалів. Якщо на протилежних гранях зразка створити різні температури їх поверхні, то завдяки суттєвій різниці рухливостей електронів і дірок на цих гранях виникне електричний заряд (ефект Зеебека). Зокрема, якщо температура верхньої грані вища, ніж нижньої, то у випадку матеріалу електронного типу провідності

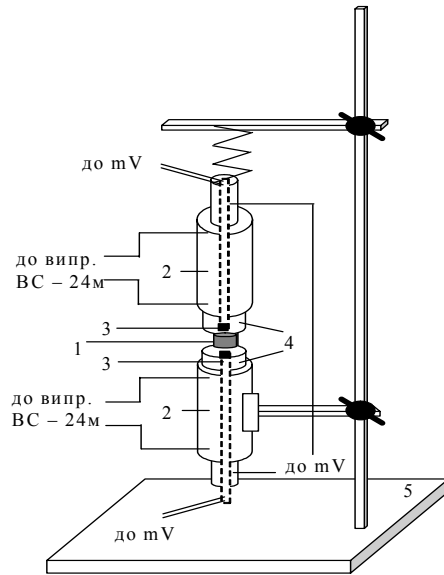


Рис. 1. Схема пристрою: 1 – зразок; 2 – нагрівач; 3 – термопара “ХА”; 4 – металевий стержень; 5 – штатив лабораторний

електрони під дією різниці температур переміщуватимуться швидше, ніж дірки. Оскільки у цьому випадку концентрація електронів набагато більша, ніж дірок, то верхня грань матиме позитивний потенціал, а нижня – негативний. У випадку діркової провідності полярність граней буде зворотною [2]. Таким методом можна оперативно визначати тип провідності напівпровідникових матеріалів. У нашому випадку обидві сполуки мали електронний тип провідності.

Однорідність матеріалу можна оцінити, дослідивши температурну зміну величини термо-ЕРС. Відомо, що вона пропорційна різниці температур  $\Delta T$ :

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

де  $\alpha$  – коефіцієнт термо-ЕРС.

Для дослідження такої залежності було створено пристрій [3], схема якого показана на рис. 1. За допомогою нагрівників 2 на верхній і нижній гранях зразка 1 створювались температури відповідно  $T_1$  і  $T_2$ , причому  $T_1 > T_2$ . Це зроблено для того, щоб зміна температури зразка була зумовлена лише його теплопровідністю. Температуру граней вимірювали термопарами “хромель-алюмель” 3. На гранях зразка сформовані притисні контакти, різницю потенціалів яких вимірювали за допомогою цифрового мілівольтметра В7-16А. У процесі дослідження температура  $T_2$  підтримувалась сталою, а температура  $T_1$  змінювалась (підвищувалась). Результати досліджень показано на графіках (рис. 2–5).

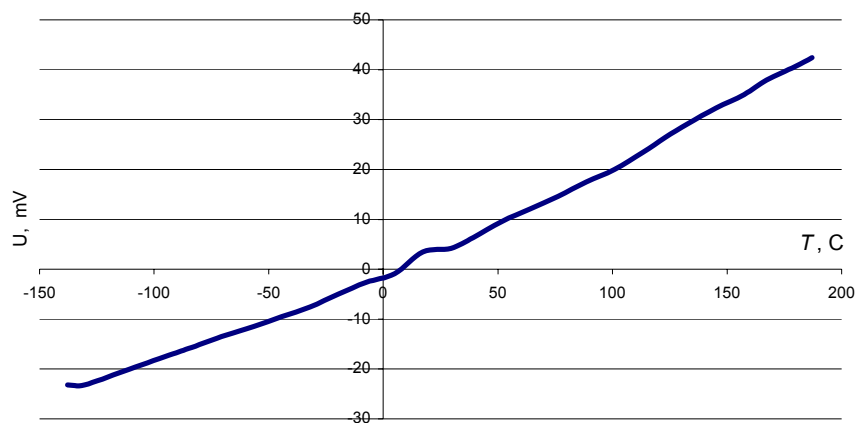


Рис. 2. Залежність термо-ЕРС PbSe від температури

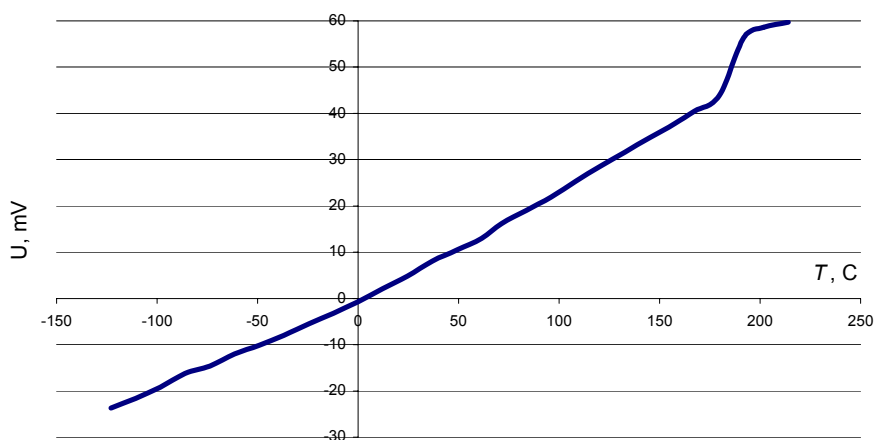


Рис. 3. Залежність термо-ЕРС PbSe:Se від температури

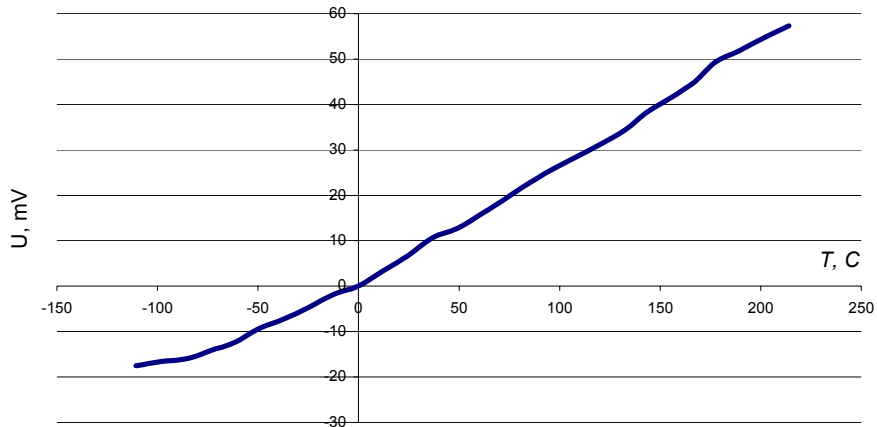


Рис. 4. Залежність термо-ЕРС PbSe:Pb від температури

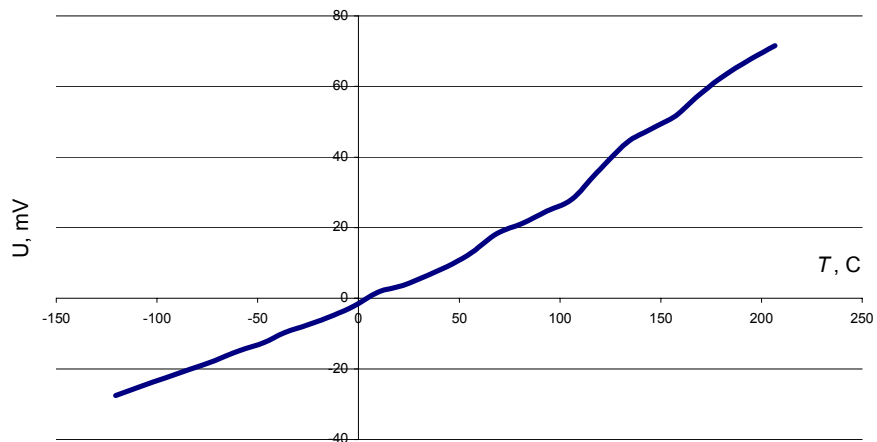


Рис. 5. Залежність термо-ЕРС PbS від температури

З графіків можна зробити висновки, що температурна зміна величини термо-ЕРС близька до лінійної, що може бути одним з критеріїв однорідності зразків. Незначні відхилення графіків від лінійності зумовлені складністю повної теплоізоляції зразків. Порівняно з літературними [4,5] даними температурний хід та числові значення коефіцієнта термо-ЕРС у наших зразків мало відрізняються від тих, які отримують у провідних наукових лабораторіях НАН України. Зокрема коефіцієнт термо-ЕРС для зразків PbSe стехіометричного складу – 219,38 мкВ/К, а для PbS стехіометричного складу становив 326,47 мкВ/К. Для зразків з

відхиленням від стехіометрії PbSe з надлишком Pb 10% коефіцієнт термо-ЕРС становив – 275,51 мкВ/К, а для PbSe з надлишком Se 10% – 255,33 мкВ/К.

Технологічні експерименти свідчать про можливість отримання кристалів термоелектричних матеріалів PbS і PbSe достатньої якості. Їх термоелектричні параметри мало відрізняються від тих, які вдається отримувати у провідних наукових лабораторіях України.

1. Теория роста и методы выращивания кристаллов. Под ред. К. Гурмана. М.: Мир, 1977. 362 с.
2. *Анатычук Л.И., Вихор Л.Н., Черкез Р.Г.* Оптимальное управление неоднородностью полупроводникового материала для термоэлементов // Термоэлектричество, 2000. № 3. С. 47–58.
3. *Проц Н.В.* Распределение потенциала в термоэлементе // Термоэлектричество, 2001. № 1. С. 15–20.
4. *Сабо Є.П.* Технологія халькогенідних термоелементів. Підвищення термоелектричної ефективності // Термоелектрика, 2000. № 4. С. 49–57.
5. *Шперун В.М., Фрейк Д.М., Запхляк Р.І.* Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Івано-Франківськ: Плай, 2000. 250 с.

#### THERMOELECTRIC PROPERTY CONNECTIONS NORMAL PbSe AND PbS

**M. Bojko, Ts. Kryskov, S. Levytskyi**

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

In work the type of conductivity of connections and change to factor thermo-EMF from contents of connection is investigated. The received results testify that samples normal of structure PbSe and Pb have a different type of conductivity. At research of samples PbSe and Pb with a deviation from normal the change of factor thermo EMF is observed.

*Key words:* thermoelectric materials, thermo EMF, PbSe, PbS.

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2004

Прийнята до друку 21.11.2005