

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

ПОДОЛАННЯ НЕСТАБІЛЬНОСТІ ТИПУ ПРОВІДНОСТІ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $Pb_{1-x}Ge_xTe$

М. Бойко, М. Киселюк, 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; fizkaf@ua.fm*

У статті розглянуто можливі причини нестабільності типу провідності зразків $Pb_{1-x}Ge_xTe$ та описано технологію, яка дає змогу отримати кристали *n*-типу з досить стабільними термоелектричними характеристиками по довжині і по ширині зразка (досліджували кристали $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0,1$)).

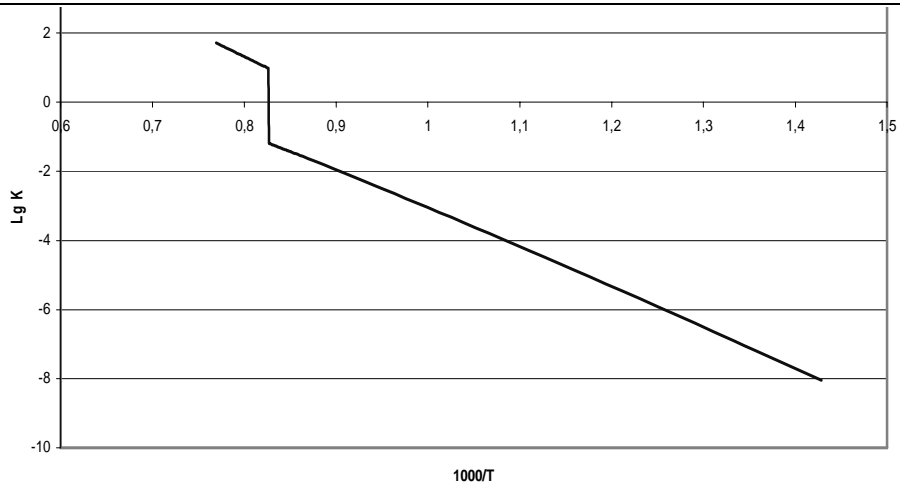
Ключові слова: термоелектричні матеріали, термо-ЕРС, $Pb_{1-x}Ge_xTe$.

Дослідження халькогенідів свинцю як найбільш перспективних напівпровідникових матеріалів досить активно ведуться в наш час. Однією з особливостей цих сполук є те, що при їх легуванні не завжди вдається отримати потрібний тип електропровідності. Прикладом цього є тверді розчини $Pb_{1-x}Ge_xTe$ – отримані зразки мають нестабільний тип провідності. При цьому нестабільність проявляється як вздовж, так і упоперек зразка. Це можна пов'язати із нерівномірністю розподілу германію в кристалі.

Германій є найлегшим і найменш легкою компонентою у сполуці $Pb_{1-x}Ge_xTe$, тому, зрозуміло, що ним буде значно насичена верхня частина зразка. Телур, найбільш легка компонента твердого розчину, буде розміщений рівномірно.

Температура синтезу сполуки, розрахована за допомогою константи рівноваги, становить 1210 К – відповідає температурі плавлення германію. При цій температурі твердий розчин повинен відповідати стехіометричному складу [1].

Температура синтезу сполуки визначається із графіка $LgK_p=f(1000/T)$. Утворення хімічної сполуки починається тоді, коли значення десятичного логарифма константи рівноваги набуває додатних значень [2]. Для вище згаданої сполуки цей графік має вигляд, показаний на рис. 1.



ис. 1. Залежність константи рівноваги від температури для $Pb_{1-x}Ge_xTe$

P

В загальному випадку цей графік повинен мати вигляд прямої, як, наприклад, для $PbTe$:

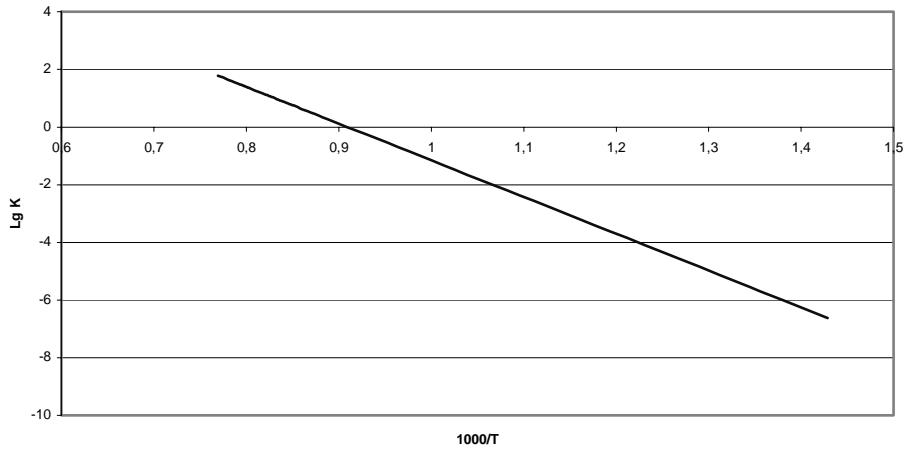


Рис. 2. Залежність константи рівноваги від температури для $PbTe$

$PbTe$ має досить точну температуру синтезу (точка в якій графік перетинає вісь абсцис). Відповідно до рис. 1, лінія перетинає вісь оберненої температури під прямим кутом в точці, що відповідає значенню 1210 K, а отже не існує оптимальної температури синтезу $Pb_{1-x}Ge_xTe$. При температурах, нижчих, ніж 1210 K, швидкість росту кристала буде надзвичайно малою і він не встигає сформуватись. Якщо температура синтезу вища за зазначену, швидкість росту буде дуже значна, кристал встигає багаторазово утворитись і зруйнуватись.

Можна зробити висновок, що саме із незвичайною поведінкою графіка залежності константи рівноваги $Pb_{1-x}Ge_xTe$ від температури слід пов'язувати нестабільність типу провідності зразків.

Розрахунок оптимальної температури синтезу через константу рівноваги ведеться через залежність тиску насиченої пари компонентів від температури. При високих температурах у великій кількості утворюються комплекси Ge_2 та Ge_3 , а інформацію про залежність їх тиску від температури неможливо знайти в довідковій літературі [2].

Синтез сполуки проводився у коливній печі для кращого змішування компонентів, що дає змогу максимально наблизити їх склад до стехіометричного. Використано речовини чистотою, не нижчою В9-3, що забезпечувало мінімальний вплив неконтрольованих домішок. Свинець додатково очищено методом вакуумної сублимації. У технологічних контейнерах створено залишковий тиск, не більший 10^{-4} Па.

У технологічному процесі передбачено сплавлення компонентів на початковій стадії та їх багаторазове перемішування у рідкій фазі. Перемішування здійснювалось коливаннями відхиленнями печі від горизонтального положення на кут до 15° . Період коливань становив 5 хв. Таке повільне коливання забезпечувало достатнє перемішування речовин. В одному акті перемішування піч коливалась не менше 10 разів. За технологічний цикл здійснено 11 серій коливань. Температура в печі підтримувалась за допомогою пристроїв регулювання ВРТ і коливалась в незначних межах, але була дещо вищою 1210 К. Піч була однозонною. Охолодження проводилось в вертикальному положенні впродовж 36 годин.

Отримані зразки $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0,1$) мають *n*-тип провідності та коефіцієнт термо-ЕРС 300 мкВ/К, каплеподібну форму та надзвичайну механічну міцність. Числові значення коефіцієнта термо-ЕРС зразків мало відрізняються від літературних даних [3].

Кристал мав довжину 2 см та діаметр 1,3 см і був розрізаний на циліндри по 0,5 см висотою. Простежувалося незначне зменшення коефіцієнта термо-ЕРС при віддаленні від точки зародження і коливався він в межах 315 ± 50 мкВ/К, що можна пояснити відхиленням від стехіометрії нижньої частини зразка, яка певне була значно збагачена Ge. При цьому коефіцієнт термо-ЕРС окремих частин не залежить від різниці температур і температури гарячого та холодного спаю, що може свідчити про однорідність в окремих частинах кристала.

Графіки залежності термо-ЕРС від різниці температур найбільш віддалених від точки зародження частин практично збігаються, а ближчих – проходять значно вище.

Отже, введення достатньої кількості легуючої компоненти (Ge) та примусове перемішування компонентів забезпечує можливість отримання зразків з стійким електронним типом провідності.

1. Справочник химика. Ленинград: Госхимиздат, 1951. 1150 с.
2. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристалло-химию полупроводников. М.: Высш. школа, 1982. 528 с.
3. Шперун В.М., Фрейк Д.М., Запхляк Р.І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Івано-Франківськ: Плай, 2000. 248 с.

**OVERCOMINGS OF INSTABILITY SUCH
AS CONDUCTIVITY IN FIRM SOLUTIONS $Pb_{1-x}Ge_xTe$**

M. Wojko, M. Kyssyljuk, S. Levytskyi

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

In work the considered probable reasons of instability such as conductivity of samples $Pb_{1-x}Ge_xTe$ and described technology, which permits to receive crystals of a n-type with rather stable thermoelectric by the characteristics, both on length, and on width of a sample (the crystals $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x = 0,1$)) were investigated.

Key words: thermoelectric materials, thermo EMF, $Pb_{1-x}Ge_xTe$.

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2004

Прийнята до друку 21.11.2005