

УДК 536.21
PACS 66.70.Df

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ PbTe-PbSe

К. Мартинова, О. Водоріз, О. Рогачова

*Національний технічний університет "Харківський
політехнічний інститут"*

*Кафедра теоретичної та експериментальної фізики
Харків, 61002, в. Фрунзе, 21*

Отримано температурні залежності теплопровідності напівпровідникових твердих розчинів PbTe-PbSe (0 – 3 мол.% PbSe) в інтервалі 170 – 670 К. Встановлено, що всі криві мають спільний екстремальний характер з мінімумом в області температур 400 – 450 К. Проведено оцінку внесків фотонної, електронної, біполярної та граткової складових у загальну теплопровідність. Розраховано степеневий коефіцієнт у температурній залежності теплопровідності. Залежність степеневого коефіцієнту від вмісту PbSe має немонотонний характер, який пояснюється наявністю фазового переходу від розбавлених до концентрованих твердих розчинів.

Ключові слова: тверді розчини PbTe-PbSe, теплопровідність, температурна залежність, біполярна дифузія, степеневий коефіцієнт

Використання напівпровідникових матеріалів у термоелектричних перетворювачах енергії створює особливі вимоги до їх властивостей. Значна увага приділяється значенню величин, які визначають термоелектричну добротність матеріалу,

$$ZT = S^2 T \frac{\sigma}{\lambda},$$

де S – коефіцієнт Зеебека, σ – електропровідність, λ – теплопровідність, T – абсолютна температура. Це пов'язано з тим, що ККД термоелектричного перетворювача безпосередньо зумовлюється значенням ZT (сумісно з прикладеним до модуля градієнтом температур). ККД термоелектричного перетворювача визначається формулою

$$\eta = \frac{T_C - T_H}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_C}{T_H}},$$

де T_H , T_C – температури відповідно гарячого та холодного спаїв [1]. Серед найбільш перспективних термоелектричних матеріалів особливо вирізняють напівпровідникові сполуки IV-VI та тверді розчини на їх основі. Тверді напівпровідникові розчини

PbTe-PbSe належать до перспективних середньотемпературних термоелектричних матеріалів, які знайшли широке застосування на практиці.

Відомо, що сполуки PbTe та PbSe утворюють між собою неперервний ряд твердих розчинів. За нормальних умов це ізоструктурні ізовалентні псевдобінарні сплави, які кристалізуються у решітку типу NaCl зі структурним типом Fm3m. Під час утворення твердого розчину атоми Se заміщують атоми Te на їх позиціях у решітці. Отже, слід очікувати монотонної зміни властивостей зазначених твердих розчинів при збільшенні концентрації легуючої домішки [2].

З іншого боку, останнім часом з'явилися повідомлення про наявність концентраційних аномалій кінетичних властивостей у зазначених твердих розчинах при малому вмісті PbSe [3-5]. Це привертає увагу до детального дослідження теплових властивостей в інтервалі малих концентрацій PbSe.

Теплопровідність є одним із найважливіших параметрів, які визначають ZT , а звідси й ККД термоелектричного перетворювача. Незважаючи на те, що теплопровідність твердих розчинів PbTe-PbSe досліджувалася у ряді робіт, детального дослідження властивостей цих твердих розчинів у вузькому концентраційному інтервалі (0 - 3 мол. % PbSe) ще не проводилося [6-10].

Метою цієї роботи є детальне дослідження температурних залежностей теплопровідності сплавів PbTe-PbSe у концентраційному інтервалі 0 - 3 мол. % PbSe. Синтез твердих розчинів різного складу здійснювався шляхом прямого сплавлення високочистих елементів у вакуумованих кварцових ампулах за температури 1300 К протягом ~ 5 - 6 годин і подальшого відпалу при 870 К протягом 200 годин. Із литих відпалених сплавів методом гарячого пресування ($T = 670$ К, тиск 4 т/см², час витримки 10 с, ступінь дисперсності порошків ~ 200 мкм.) було виготовлено десять зразків циліндричної форми (0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.7, 1.2, 1.6, 2.0, 2.3, 3.0 мол.% PbSe), які далі відпалювались за температури 770 К протягом 260 годин. Після відпалу зразки полірували з обох боків (параметр шорсткості Rz=0.63). Теплопровідність λ вимірювалася методом динамічного калориметра за допомогою тепломіра IT- λ -400 в температурному діапазоні 170 - 670 К. Електропровідність σ вимірювалася чотиризондовим методом за кімнатної температури. Точність вимірювань σ та λ складала $\pm 5\%$.

Для зразків усіх десяти складів були одержані температурні залежності теплопровідності в інтервалі температур 170 - 670 К. З'ясовано, що всі вони мають спільний характер - це криві з мінімумом в інтервалі 400 - 450 К. Значення температури переходу до власної провідності не залежить від складу зразка. Як приклад на рис. 1 наведено шість із них.

На рис. 2 наведено температурні залежності λ для двох вимірювань зразка із вмістом 0.7 мол.% PbSe. Видно, що відхилення для двох вимірювань від середнього значення знаходиться в межах похибки. Таким чином, можна вважати, що є достатня відтворюваність результатів вимірювань.

Як відомо, відповідно до домінуючого механізму теплопереносу вирізняють декілька видів теплопровідності. Загальну теплопровідність можна представити як їх суму:

$$\lambda = \lambda_p + \lambda_e + \lambda_{ph} + \lambda_b,$$

де λ_p , λ_e , λ_{ph} , λ_b - граткова, електронна, фотонна та біполярна складові теплопровідності. Теплопровідність за рахунок електромагнітного випромінювання (фотонна

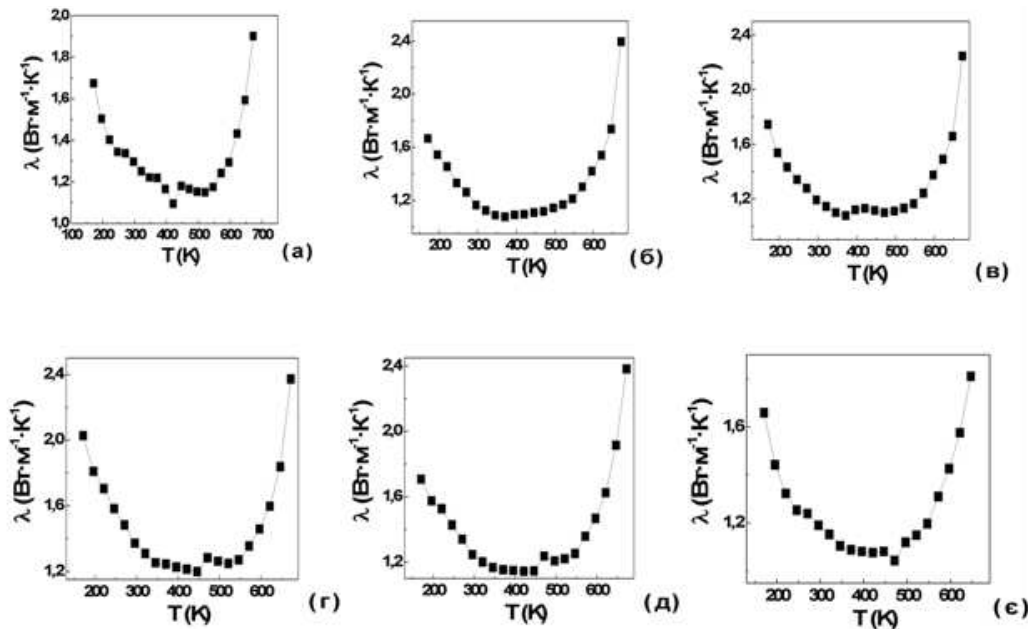


Рис. 1: Температурні залежності теплопровідності твердих розчинів PbTe-PbSe: а – PbTe, б – 0.5 мол.% PbSe, в – 0.7 мол.% PbSe, г – 1.2 мол.% PbSe, д – 1.6 мол.% PbSe, е – 2.0 мол.% PbSe.

складова) визначається формулою Генцеля:

$$\lambda_{ph} = \frac{16n^2\sigma_0T^3}{3 * \lambda_n},$$

де n – показник заломлювання, σ_0 – стала Стефана, α_{Π} – коефіцієнт поглинання, T – температура. Згідно з цією формулою була зроблена оцінка фотонної теплопровідності чистого PbTe за кімнатної температури. Враховуючи, що коефіцієнт поглинання телуриду свинцю достатньо великий ($\alpha_{\Pi} = 200\text{см}^{-1}$) [11], внесок λ_{ph} у загальну теплопровідність не перевищує 1 %. Оскільки таке значення знаходиться в межах похибки, її внеском до загальної теплопровідності можна знехтувати. З використанням закону Відемана-Франца була розрахована електронна складова теплопровідності зразків для кімнатної температури

$$\frac{\lambda_e}{\sigma} = LT,$$

де L - число Лоренца. Значення числа Лоренца складало $L = 2.45 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$, що відповідає невідродженим напівпровідникам [11]. Було встановлено, що за кімнатної температури внесок електронної складової до загальної теплопровідності складає $\sim 5\%$. Тому λ_e не може зумовлювати екстремальний характер залежностей λ (зростання за температур вище 450 K).

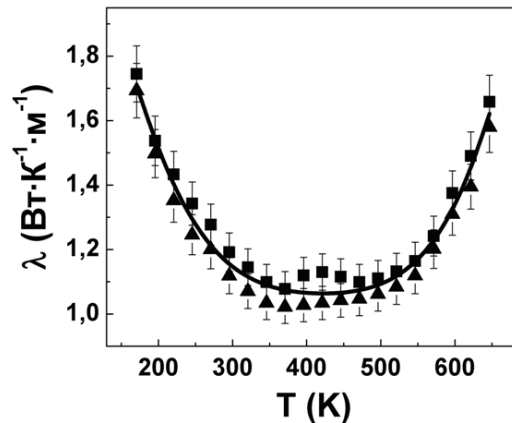
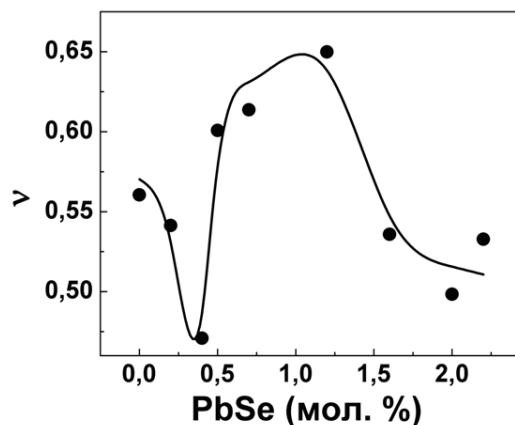


Рис. 2: Відтворюваність результатів вимірювань (0.7 мол.% PbSe).

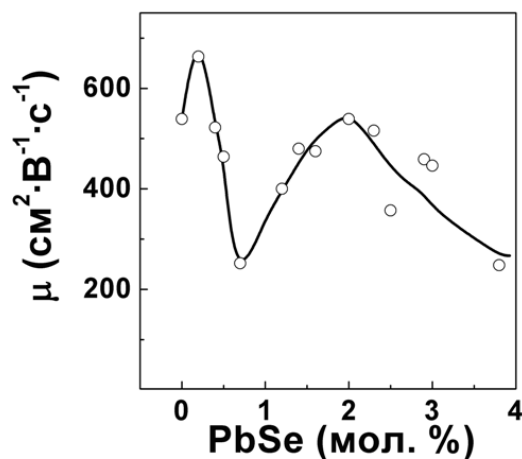
Зростання теплопровідності при $T = 400 - 450$ К можна пояснити тим, що за цієї температури відбувається перехід до власної провідності напівпровідника, який сприяє виникненню та сумісному руху пар електрон-дірка (так званій біполярній дифузії носіїв заряду). Ці пари генеруються з холодного боку зразка і рекомбінують із гарячого, переносючи з собою, сумісно з кінетичною енергією також забороненої зони E_g . При збільшенні температури кількість пар електрон-дірка зростає, відповідно зростає і теплопровідність зразка. Порівняно низьке значення температури переходу до власної провідності пояснюється складною зонною структурою PbTe. Згідно з літературними даними [11], валентна зона PbTe містить підзони “легких” та “важких” дірок, які при підвищенні температури наближаються одна до одної і врешті перекриваються. Енергетичний проміжок ΔE , що їх розділяє, зникає за температури $400 - 450$ К.

Той факт, що положення мінімуму на кривих $\lambda(T)$ не залежить від складу, свідчить про те, що ізоструктурне ізовалентне заміщення Te-Se не змінює зонної структури зразків.

Теплопровідність решітки визначає хід залежності теплопровідності при $T < 400$ К. Згідно з дебаївською моделлю твердого тіла, за температур вище дебаївської (Θ), фононна теплопровідність λ_p при підвищенні температури зменшується як T^{-1} . Оскільки $\Theta_{PbTe} = 125$ К [2], можна було б очікувати такої ж температурної залежності $\lambda_p(T)$. Аналіз експериментальних даних свідчить, що залежність $\lambda_p(T)$ має степеневий характер: $\lambda_p \sim T^\nu$. Відхилення ν від значення 1 (для ідеального кристалу) пояснюється додатковим температурним опором решітки, який виникає внаслідок розсіяння на недосконалостях структури (дислокаціях, точкових дефектах і т.п.). Таким чином, відхилення значення степеневого коефіцієнта у температурній залежності λ_p дозволяє зробити висновки про ступінь недосконалості решітки. Степеневий коефіцієнт було визначено для всіх зразків з температурної залежності в інтервалі $170 - 400$ К шляхом побудови логарифмічних кривих. На рис. 3 наведена залежність степеневого коефіцієнта ν у температурній залежності теплопровідності решітки. Видно, що при введенні PbSe значення ν зменшується. Залежність має

Рис. 3: Залежність степеневого коефіцієнту ν від вмісту PbSe.

немонотонний характер: в інтервалі концентрацій 0.5 - 1.2 мол.% PbSe спостерігається зростання ν . При подальшому підвищенні концентрації PbSe значення ν знову зменшується.

Рис. 4: Залежність рухливості носіїв заряду μ_H від вмісту PbSe.

Виходячи з загальних уявлень про процеси розсіяння, можна було б очікувати монотонного падіння значення ν при введенні атомів домішки, які призводять до збільшення недосконалості структури. З іншого боку, концентраційна залежність ν добре корелює із концентраційною залежністю рухливості носіїв заряду μ_H твердих розчинів PbTe-PbSe (рис. 4), яка досліджувалася у роботі [5]. Можна припустити, що немонотонний характер властивостей в обох випадках пов'язаний із фазовим переходом перколяційного типу від розбавлених до концентрованих твердих розчинів.

Таким чином встановлено, що всі криві температурних залежностей теплопровідності твердих розчинів PbTe-PbSe мають вигляд кривих із мінімумом при

$T \sim 400 - 450\text{K}$. Зростання λ при $T > 400\text{K}$ пояснюється появою біполярної дифузії носіїв заряду. Встановлено, що залежність степеневого коефіцієнта ν від вмісту PbSe має немонотонний характер, який пов'язується із фазовим переходом від розбавлених до концентрованих твердих розчинів.

Список використаної літератури

1. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы / Абрам Федорович Иоффе. – Москва-Ленинград: Изд-во АН СССР, 1960. – 188 с.
2. Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI / Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова. – Москва: Наука, 1975. – 195 с.
3. Водорез О.С. Аномальное изменение коэффициента Зеебека в теллуриде свинца при сильном легировании селеном / О.С. Водорез, А.А. Месечко, В.И. Пинегин, Е.И. Рогачева // Нові технології. – 2008. – №2 (20). – С. 118-124.
4. Водорез О.С. Изотермы коэффициента Холла твердых растворов PbTe-PbSe / О.С. Водорез, Е.И. Рогачева // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30. – С. 47-55.
5. Enhancement in charge carrier mobility under transition to heavy doping / E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, and O.S. Vodorez // PHYSICS OF SEMICONDUCTORS: 29th International Conference on the Physics of Semiconductors. AIP Conference Proceedings, Rio de Janeiro, Brasil, 2010. – Vol. 1199. – P. 83-84.
6. Девяткова Е. Д. Влияние примесей галогенов на теплопроводность теллуристого свинца / Е. Д. Девяткова, И. А. Смирнов // Физика Твёрдого Тела. – 1961. – Т. 3, № 8. – С. 2298-2309.
7. Девяткова Е.Д. Рассеяние фононов и электронов в твердых растворах / Е.Д. Девяткова, В.В. Тихонов // Физика Твёрдого Тела. – 1965. – Т.7 – №6. – С.1770-1776.
8. Алексеева Г.Т. Теплопроводность твердых растворов на основе теллурида свинца / Г.Т. Алексеева, Б.А. Ефимова, Л.М. Островская, О.С. Серебрянникова, М.И. Цыпин // Физика и Техника Полупроводников. – 1970. – Т. 4. – С. 1322-1327.
9. Алексеева Г.Т. Теплопроводность псевдобинарных сплавов на основе n-PbTe в интервале температур 80 – 300 К / Г.Т. Алексеева, Б.А. Ефимова, Ю.А. Логачев // Физика и Техника Полупроводников. – 1975. – №. 1. – С. 128-130.
10. Ioffe A.F. Heat transfer in semiconductor / A.F. Ioffe // Canadian Journal of Physics. – 1956. – V. 34. – P. 1342-1355.
11. Равич Ю. И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS / Ю.И. Равич, Р.А. Ефимова, И.А. Смирнов. – Москва: Наука, 1968. – 384 с.

Стаття надійшла до редакції 25.01.2012
прийнята до друку 17.10.2012

HEAT TRANSFER IN SEMICONDUCTOR PbTe-PbSe SOLID SOLUTIONS

К. Martynova, O. Vodoriz, O. Rogachova

¹ *National Technical University "Kharkiv Politechnical Institute"
Theoretical And Experimental Physics Department
Frunze Str., 21, UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

Temperature dependences of thermal conductivity of semiconductor solid solutions PbTe-PbSe (0 – 3 mol.% PbSe) in the range 170 – 670 were obtained. It was established that all the curves have an extreme nature with a minimum in the temperature range 400 – 450 K. The contribution of photon, phonon, bipolar and lattice components in the overall thermal conductivity was evaluated. The index in power dependence of temperature dependences of thermal conductivity was estimated. The composition dependence of this index has a nonmonotonic character explained by the presence of a phase transition from dilute to a concentrated solid solution.

Key words: solid solutions PbTe-PbSe, heat transfer, temperature dependence, bipolar diffusivity, power factor

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ PbTe-PbSe

Катерина Мартинова, Ольга Водориз, Ольга Рогачова

Харьков, 61002, ул. Фрунзе, 21

Получены температурные зависимости теплопроводности полупроводниковых твердых растворов PbTe-PbSe (0 – 3 мол.% PbSe) в интервале 170 – 670 К. Установлено, что все кривые имеют общий экстремальный характер с минимумом в области температур 400 – 450 К. Проведена оценка вклада фотонной, электронной, биполярной и решетковой составляющей в общую теплопроводность. Рассчитан степенной коэффициент в температурной зависимости теплопроводности. Зависимость степенного коэффициента от содержания PbSe имеет немонотонный характер, который объясняется наличием фазового перехода от разбавленных к концентрированным твердым растворам.

Ключевые слова: твердые растворы PbTe-PbSe, теплопроводность, температурная зависимость, биполярная диффузия, степенной коэффициент