ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 3 (2003) С. 430-433

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 3 (2003) P. 430-433

УДК 539,2

ISSN 1729-4428

Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка, В.М. Шперун, В.І. Потяк

Термоелектричні властивості та дефектна підсистема твердого розчину телурид свинцю – йодид цезію

Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

Досліджено залежність питомої електропровідності (σ), коефіцієнта термо-е.р.с. (α), коефіцієнта теплопровідності (χ), питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$), термоелектричної добротності (Z) та безрозмірної термоелектричної добротності (ZT) твердого розчину PbTe-CsI від складу. Визначено склади, що характеризуються оптимальними значеннями термоелектричних параметрів. Запропоновано кристалоквазіхімічний опис дефектної підсистеми основної матриці твердого розчину.

Ключові слова: телурид свинцю, йодид цезію, атомні дефекти, термоелектричні властивості.

Стаття поступила до редакції 21.08.2003, прийнята до друку 11.10.2003.

I. Вступ

Телурид свинцю – перспективний напівпровідниковий матеріал для створення термоелектричних пристроїв, що функціонують в інтервалі температур від кімнатної до 900 К [1]. Ефективність використання матеріалу визначається можливостями досягнення високих значень термоелектричних параметрів: α, σ, $\alpha^2\sigma$ і $Z = \alpha^2\sigma/\chi$ (α – коефіцієнт термо-е.р.с., σ – питома електропровідність, χ – коефіцієнт теплопровідності, $\alpha^2\sigma$ – питома термоелектрична потужність, Z – термоелектрична добротність) [1], а також його стійкістю як до теплових полів, так і до атмосферних газів. Одним із можливих шляхів покращення вказаних характеристик є введення гетеровалентних атомів заміщення при утворенні твердих розчинів [3].

Телурид свинцю кристалізується в структуру типу NaCl (B1), параметр гратки a = 6,452 Å, густина ρ = 8,2 г·см$^{-3}$, температура плавлення T = 1190 К. PbTe, як гомогенна фаза, може існувати як з надлишком металу відносно стехіометричного складу, так і з надлишком халькогену. Максимальна протяжність області гомогенності відмічена при

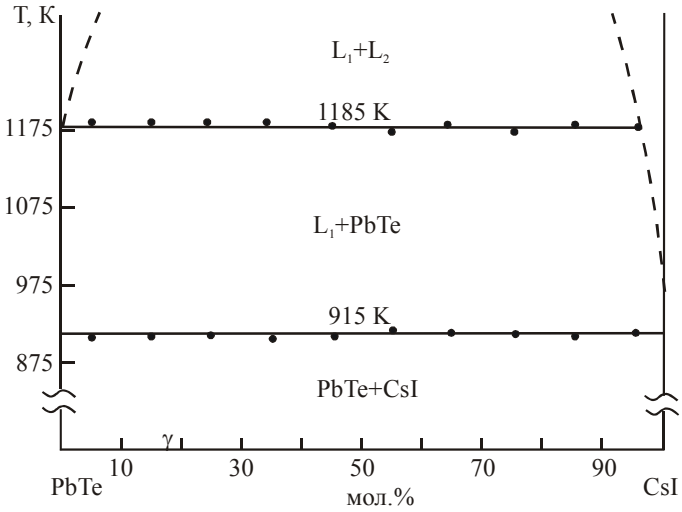

Рис. 1. Діаграма стану бінарної системи PbTe-CsI [3].

Таблиця.

Залежність термоелектричних параметрів сплавів $(PbTe)_{1-x}(CsI)_x$ від вмісту CsI (x) при 300 К.

x, мол.%	Питома електропровідність $\sigma\cdot10^{-3}$, $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$	Коефіцієнт термо-е.р.с. α, мкВ/К	Питома термоелектрична потужність $\alpha^2\sigma\cdot10^6$, $Вт\cdot К^{-2}\cdot см^{-1}$	Коефіцієнт теплопровідності $\chi\cdot10^3$, $Вт\cdot К^{-1}\cdot см^{-1}$	Термоелектрична добротність $Z\cdot10^4$, $К^{-1}$	Тип провідності
0,0	0,43	181	14,09	23,1	6,13	p
0,1	0,38	36	0,50	19,2	0,26	p
0,2	0,34	-68	1,58	16,3	0,98	n
0,3	0,16	-149	3,56	17,5	2,03	n
0,4	0,07	-195	2,66	19,8	1,34	n
0,5	0,04	-146	0,77	20,0	0,38	n
0,6	0,02	-105	0,20	20,1	0,09	n
0,7	0,01	-81	0,08	20,2	0,04	n
0,8	0,03	-82	0,17	20,2	0,08	n
0,9	0,18	-92	1,50	20,3	0,73	n
1,0	0,30	-106	3,41	20,4	1,67	n

1048 К від 49,954 до 50,013 ат.% Te [2]. Двостороння область гомогенності PbTe сприяє відхиленню від стехіометричного складу як у бік металу, так і у бік халькогену. У першому випадку переважаючими дефектами являються вакансії халькогену, які обумовлюють електронну провідність матеріалу. У другому випадку переважають вакансії металу і реалізується провідність p-типу [2].

За даними ДТА [3] діаграма стану системи PbTe-CsI має вироджену евтектику з боку CsI (рис. 1). Іншою характерною особливістю досліджуваної системи є широка область розшарування вище 1185 К. При цій температурі в системі проходить монотектичне перетворення $L_2 \leftrightarrow L_1 + PbTe$. Розшарування пояснюється різними значеннями густини вихідних компонент: 8,2 г/см^3 для PbTe [6] і 4,51 г/см^3 для CsI.

В роботі досліджено залежність термоелектричних параметрів і дефектної підсистеми твердих розчинів PbTe-CsI від їх складу.

II. Методика експерименту і його результати

Сплави $(PbTe)_{1-x}(CsI)_x$ отримували із вихідних речовин Pb марки ОС-000, Te класу чистоти А2 із вмістом основного компонента 99,99 % та CsI марки хімічно чистий. PbTe приготовляли сплавленням простих речовин [4], після того PbTe сплавляли з CsI. Для цього використовували попередньо очищені кварцові ампули [5], тиск в яких складав 10^{-2} Па. Сплавлення проводили з вібраційним перемішуванням (частота коливання 100 Гц) при повільному підвищенні температури в печі від кімнатної до 1225 К і витримкою при цій температурі протягом 1 години з подальшим охолодженням в режимі виключеної печі. Сплави відпалювали при 600 К протягом 280 год.

Електричні параметри (α, σ) вимірювали компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях. Коефіцієнт теплопровідності (χ) зразків вимірювався методом динамічного калориметра на

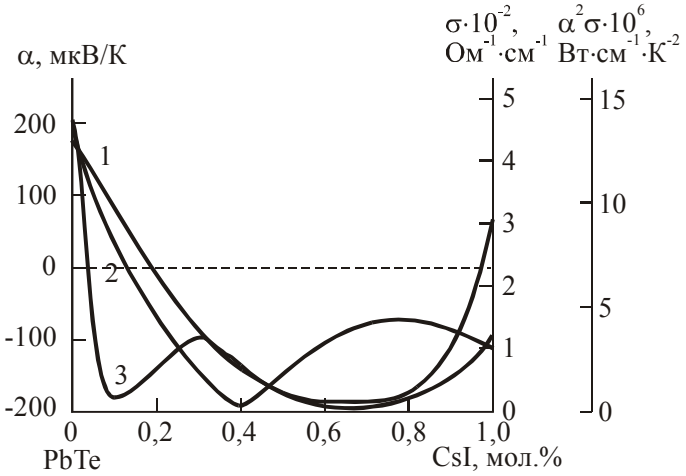

Рис. 2. Залежність питомої електропровідності (σ) – 1, коефіцієнта термо-е.р.с. (α) – 2 і питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$) – 3 твердих розчинів PbTe-CsI від складу.

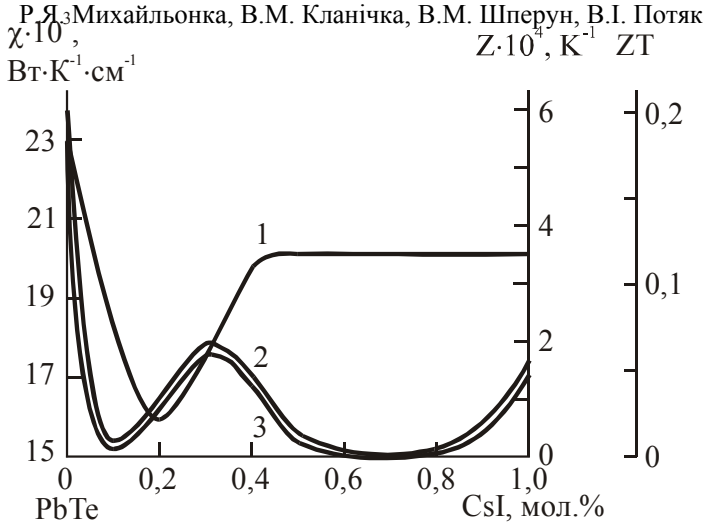

Рис. 3. Залежність коефіцієнта теплопровідності (χ) – 1, термоелектричної добротності (Z) – 2 і безрозмірної термоелектричної добротності (ZT) – 3 твердих розчинів PbTe-CsI від складу.

установці промислового типу ИТ-Л-400 з використанням мікровольтнаноамперметра Ф-136, з точністю ± 8 %.

Для сплавів $(PbTe)_{1-x}(CsI)_x$ складу x = 0,00-0,01 були досліджені електричні властивості (табл.). Зі збільшенням вмісту CsI до 0,4 мол.% проходить різка зміна коефіцієнта термо-е.р.с. і електропровідності (рис. 2). Цим підтверджується, що максимальна розчинність CsI в PbTe складає 0,4 мол.%. В області сплавів, що відповідають дірковій провідності матеріалу, спостерігається значне зменшення коефіцієнта теплопровідності (рис. 3-крива 1) також подальше деяке його зростання після зміни типу провідності і стабілізація значень за областю розчинності CsI в PbTe. Сплави PbTe і CsI володіють електрофізичними властивостями, які характерні для напівпровідникових матеріалів. Зміна типу провідності сплавів в порівнянні з чистим PbTe пояснюється наявністю CsI, який, відповідно, являються донорною домішкою.

III. Кристалоквазіхімія атомних дефектів

В основу методу покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури цих сполук [7]. Антиструктурою телуриду свинцю PbTe є $V''_{Pb}V^{\bullet\bullet}_{Te}$, де V''_{Pb} і $V^{\bullet\bullet}_{Te}$ – двократно заряджені негативна вакансія свинцю і позитивна вакансія телуру, $'$ і $^{\bullet}$ – негативний і позитивний заряди відповідно.

В даній роботі ми використовуємо телурид свинцю p-типу провідності. Кристалоквазіхімічне представлення для нестехіометричного p-PbTe (надлишок телуру) описується як

$$V''_{Pb}V^{\bullet\bullet}_{Te} + Te^0 \rightarrow V''_{Pb}Te^{\bullet\bullet}_{Te},$$
$$(1-\alpha)Pb^{\times}_{Pb}Te^{\times}_{Te} + \alpha(V''_{Pb}Te^{\bullet\bullet}_{Te}) \rightarrow (Pb^{\times}_{1-\alpha}V''_{\alpha})Te^{\times}_{Te} + 2\alpha h^{\bullet} \quad (1)$$

Тут $Pb^{\times}_{Pb}$, $Te^{\times}_{Te}$ – свинець і телур у вузлах кристалічної гратки; $h^{\bullet}$ – концентрація дірок; α – відхилення від стехіометричного складу.

Легуючий кластер йодиду цезію за умови механізму заміщення у катіонній підгратці і вкорінення галогену з позиції кристалоквазіхімії буде мати вигляд:

$$V''_{Pb}V^{\bullet\bullet}_{Te} + Cs^{+}I^{-} \rightarrow Cs'_{Pb}V^{\bullet\bullet}_{Te}(I^{-})_i. \quad (2)$$

У цьому випадку кристалоквазіхімічне рівняння утворення твердих розчинів у системі PbTe-CsI запишеться:

$$(1-x)[(Pb^{\times}_{1-\alpha}V''_{\alpha})_{Pb}Te^{\times}_{Te} + 2\alpha h^{\bullet}] + x[Cs'_{Pb}V^{\bullet\bullet}_{Te}(I^{-})_i] \rightarrow$$
$$\rightarrow (Pb^{\times}_{(1-\alpha)(1-x)}V''_{\alpha}Cs'_{x})_{Pb}(Te^{\times}_{1-x}V^{\bullet\bullet}_{x})_{Te}(I^{-}_{x})_i + 2\alpha(1-x)h^{\bullet} \rightarrow \quad (3)$$
$$\rightarrow (Pb^{\times}_{(1-\alpha)(1-x)}V''_{\alpha(1-x)}Cs^{\times}_{x})_{Pb}(Te^{\times}_{1-x}V^{\bullet\bullet}_{x})_{Te}(I^{-}_{x})_i + 2\alpha(1-x)h^{\bullet} + xe'$$

Як бачимо із (3) утворення твердого розчину PbTe-CsI (3) веде до заповнення цезієм вакансій сви-

нцю та вкорінення йоду, що і спричиняє зменшення концентрації основних носіїв (дірок) основної матриці та до появи надлишку електронів, тобто веде до зміни типу провідності (табл., рис. 2).

IV. Обговорення результатів дослідження

Згідно кристалоквазіхімічних представлень (3) донорна дія CsI у твердому розчині PbTe-CsI зумовлена частковим заліковуванням вакансій у катіонній підгратці основної матриці атомами цезію. При цьому наявність міжвузлових атомів йоду згідно (3) та зменшення концентрації дірок приводить до значного початкового зменшення коефіцієнта теплопровідності (рис. 3-крива 1).

Перехід матеріалу з p- в n-тип ($x > 0{,}001$) (табл.) обумовлює появу додаткових носіїв електричної і теплової енергії. Це, найбільш імовірно, і спричиняє подальше незначне зростання коефіцієнта теплопровідності ($x = 0{,}002$-$0{,}004$) (рис. 3-крива 1). Зауважимо, що оптимальне значення термоелектричних параметрів – питому термоелектричну потужність ($\alpha^2\sigma$) (рис. 2-крива 3), термоелектричну добротність (Z) та безрозмірну термоелектричну добротність (ZT) (рис. 3-криві 2,3) – мають сплави $(PbTe)_{1-x}(CsI)_x$ складу $x = 0{,}003$ (табл.)

V. Висновки

1. Досліджено залежність термоелектричних параметрів сплавів $(PbTe)_{1-x}(CsI)_x$ від складу ($x = 0{,}00$-$0{,}01$). Підтверджено існування області розчинності в межах $x = 0{,}000$-$0{,}004$.
2. Запропоновані кристалоквазіхімічні рівняння утворення твердого розчину PbTe-CsI.
3. Встановлено, що оптимальні значення термоелектричних параметрів ($\alpha^2\sigma$, Z і ZT) має твердий розчин $(PbTe)_{1-x}(CsI)_x$ складу $x = 0{,}003$.

Автори висловлюють щиру подяку проф. **Фреїку Д.М.** за постановку задачі дослідження, допомогу при виконанні роботи та цінні зауваження при обговоренні результатів.

Р.Я. Михайльонка – співробітник Фізико-хімічного інституту.
В.М. Кланічка – к.ф.-м.н., професор, декан фізичного факультету;
В.М. Шперун – кандидат фізико-математичних наук;
В.І. Потяк – магістрант.

[1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$*. Наука. М. (1975).
[2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запухляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Плай, Івано-Франківськ (2000).
[3] Н.П. Бурмистрова, Р.Г. Фицева, Л.А. Гольмарейн, Р.Ю. Давлетшин. Изучение системы теллурид свинца – иодид цезия. // *Неорганические материалы*. **16**(10), сс. 1768-1770 (1980).
[4] М.С. Соминский. *Полупроводники*. Наука, Москваю. 439 с. (1967).
[5] *Процессы роста и выращивания монокристаллов*. Под ред. Шефталя И.Н. Изд-во иностр. лит., Москва. 530 с. (1963).
[6] Дж. Кэй. *Таблицы физических и химических постоянных*. Физматгиз, Москва. 247 с. (1962).
[7] С.С. Лісник, Д.М. Фреїк, М.О. Галущак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(2), сс. 131-133 (2000).

R.Ja. Mykhajljonka, V.M. Klanichka, V.M. Shperun, V.I. Potyak

Thermal-Electrical Properties and Defect Subsystem of Lead Telluride – Caesium Iodide Solid Solution

Physical-Chemical Institute of the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

Dependence of specific conductivity (σ), coefficient termo-e.m.f. (α), coefficient of heat conductivity (χ), specific thermo-electric power ($\alpha^2\sigma$), thermo-electric quality (Ioffe's factor) (Z) and dimensionless thermo-electric quality (ZT) of solid solution PbTe-CsI from composition is explored. The compositions, that are characterized by the optimum values of thermo-electric parameters, are definite. The crystall-quasichemical description of defect subsystem of basic matrix of solid solution is offered.