ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 660-662

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 660-662

УДК 539.2:621.315.548.0:612.029.62
PACS NUMBER (S): 78.55.HX, 78.40.HA, 71.35.CC

ISSN 1729-4428

О.І. Власенко[1], С.М. Левицький[1], Ц.А. Криськов[2], М.П. Киселюк[2]

Термоелектричні властивості сполук сульфіду та селеніду свинцю

[1]Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, м. Київ, 03028, E-mail: levytskyi@ua.fm
[2]Кам'янець-Подільський державний університет,
вул. І. Огієнка, 61, м. Кам'янець-Подільський, 32300

В роботі досліджено тип провідності сполук та зміна коефіцієнта термо-е.р.с. від складу 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 спостерігається зміна коефіцієнта термо-е.р.с.

Ключові слова: термоелектричні матеріали, термо-е.р.с., сульфід свинцю, селенід свинцю.

Стаття поступила до редакції 14.02.2006; прийнята до друку 15.06.2006.

Вступ

Халькогеніди свинцю, що відносяться до вузькощілинних напівпровідникових сполук типу $A^{IV}B^{VI}$, зарекомендували себе перспективними матеріалами у напівпровідниковій оптоелектроніці для створення інжекційних лазерів і фотоприймачів, що функціонують у діапазоні довжин хвиль 1-14 мкм [1-4]. Крім того, вони є базовими термоелектричними матеріалами для області температур 300-950 К [5], а також незмінні модельні об'єкти для наукових досліджень [1,6]. Високі значення оптичного коефіцієнта поглинання (10^3-10^4 см$^{-1}$) та статичної діелектричної проникності (декілька сотень) дають можливість використовувати тонкі плівки для створення багатоелементних матриць.

Халькогеніди свинцю кристалізуються у гратці типу NaCl. Природа хімічного зв'язку досить складна і відповідає змішаному іонно-ковалентно-металічному типу. Халькогеніди свинцю, як гомогенна фаза, існують як із надлишком металу відносно стехіометричного складу, так із надлишком халькогену [1, 2]. Так, максимальна протяжність області гомогенності телуриду свинцю відмічена при 1048 К від 49,994 до 50,013 % атомного вмісту телуру [5]. Халькогеніди свинцю можуть бути як електронної, так і діркової провідності. Велике значення рухливості (μ) носіїв у n-PbTe і значна термо-е.р.с. (α) ($\mu = 0{,}173\,\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\alpha = 300\,\text{мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$), а також сприятливе відношення рухливості носіїв до граткової теплопровідності визначають термоелектричну добротність (Z) матеріалу ($Z = 2 \cdot 10^3\ \text{К}^{-1}$) [5].

Сполуки $A^{IV}B^{VI}$ кристалізуються із значним відхиленням від стехіометрії, що обумовлює наявність великої кількості (~10^{-18}-10^{20} см$^{-3}$) електрично активних власних точкових дефектів, наприклад, вакансії в підгратках металу і халькогену.

Селенід свинцю має провідність n-типу при надлишку свинцю відносно стехіометричного складу і провідність p-типу при надлишку селену [1, 2, 6]. Для PbSe максимальна концентрація електронів – $2{,}3 \cdot 10^{19}\,\text{см}^{-3}$, а концентрація дірок – $2 \cdot 10^{19}\ \text{см}^{-3}$.

I. Методика експерименту і результати

В даній роботі описані результати вивчення термоелектричних параметрів халькогенідів свинцю, а також можливості покращення їх та досягнення стабільності типу провідності.

Проаналізовано результати технологічних досліджень механізму росту кристалів сполук $A^{IV}B^{VI}$ та їх твердих розчинів. Кристали вирощені з компонентів чистотою, не нижчою 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 ступеней свідчить про те, що ці сполуки мають ріст за моделлю Косселя-Фольмера-Странського (КСФ). Для сульфіду свинцю такі ступені можна було бачити лише у мікроскоп при збільшеннях понад 500^x (рис. 1.). З цього можна зробити висновок, що обрані температурні режими близькі до оптимальних. Проте, лише з зовнішнього виду кристалів стверджувати про їх досконалість неможливо. Тому були виконані вимірювання температурної залежності термоелектрорушійної сили [7].

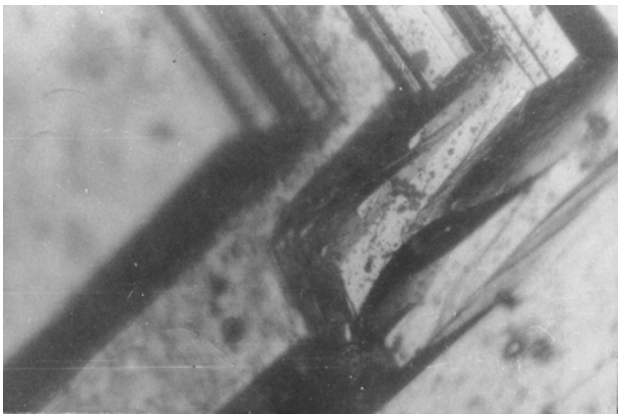

Рис. 1. Ступені росту на поверхні кристалу PbS (збільшення 650^X)

Обидві сполуки відносяться 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 Зеєбека). Зокрема, якщо температура верхньої грані вища, ніж нижньої, то у випадку матеріалу електронного типу провідності електрони під дією різниці температур будуть переміщуватись 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-е.р.с. Відомо, що вона пропорційна різниці температур ΔT:

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

де α – коефіцієнт термо-е.р.с.

Для дослідження такої залежності було створено вимірювальний пристрій [8]. За допомогою нагрівників на верхній і нижній гранях зразка створювались температури відповідно T_1 і T_2, причому $T_1>T_2$. Це зроблено для того, щоб зміна температури зразка була обумовлена лише його теплопровідністю. Температуру граней вимірювали термопарами „хромель-алюмель”. 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). Для прикладу результати досліджень однієї з серій зразків показані на графіку (рис. 2).

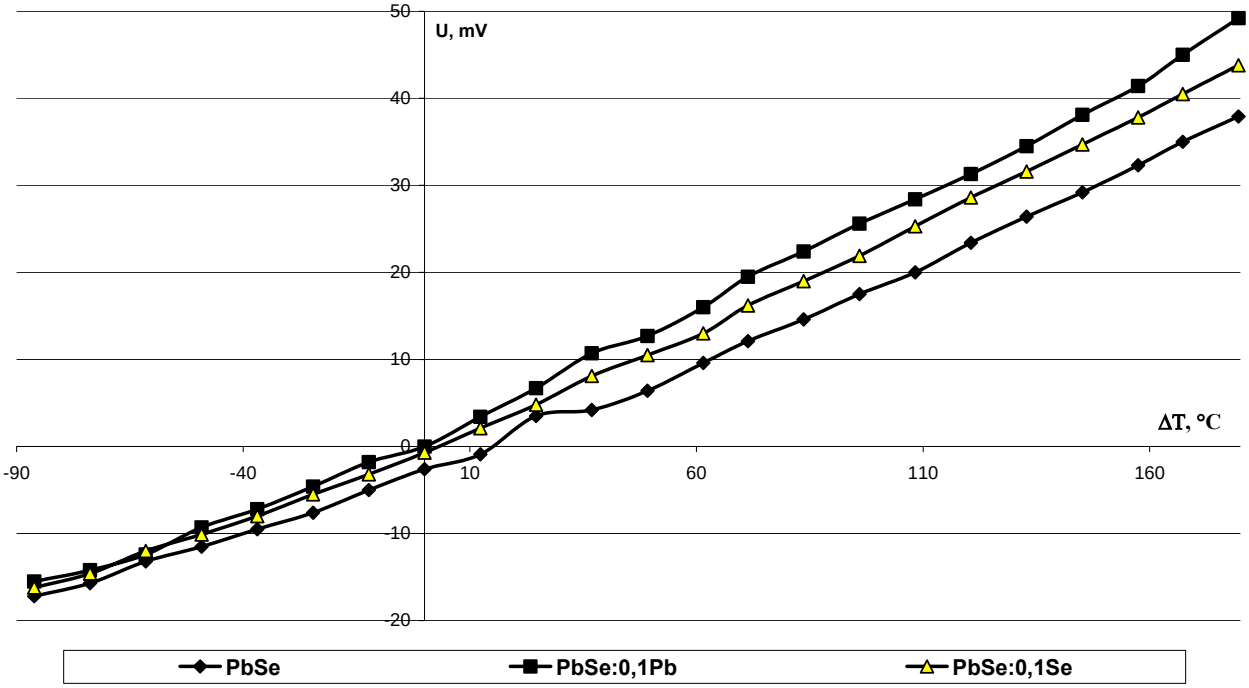

Рис. 2. Залежність термо-е.р.с. зразків PbSe від температури.

В результаті досліджень встановлено, що коефіцієнти термо-е.р.с. сполук стехіометричного складу такі: PbSe – 222,69 ± 0,02 мкВ/К; PbS – 326,47 ± 0,03 мкВ/К, а при відхиленнях від стехіометрії по компонентах A і B: PbSe з ваговим надлишком Pb 10% коефіцієнт термо-е.р.с. складав – 241,19 ± 0,02 мкВ/К; PbSe з ваговим надлишком Se 10% – 246,61 ± 0,03 мкВ/К.

Висновки

З графіка можна зробити висновки, що температурна зміна величини термо-е.р.с. близька до лінійної, що може бути одним з критеріїв однорідності зразків. Незначні відхилення графіків від лінійності обумовлені складністю повної теплоізоляції зразків. У порівнянні з літературними [4, 5] даними температурний хід та числові значення коефіцієнта термо-е.р.с. у наших зразків мало відрізняються від тих, які отримують у провідних наукових лабораторіях України [5, 8].

Технологічні експерименти свідчать про можливість отримання кристалів матеріалів PbS і PbSe достатньої якості.

Власенко О.І. – доктор фіз.-мат. наук, проф., заст. директора, зав. відділом № 17 “Дефектоутворення та нерівноважних процесів в складних напів-провідниках”;
Левицький С.М. – аспірант відділу № 17 “Дефектоутворення та нерівноважних процесів в складних напівпровідниках”;
Криськов Ц.А. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент, завідувач кафедри фізики;
Киселюк М.П. – асистент кафедри фізики.

[1] Ю.И. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. 384 с. (1968).
[2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$*. Наука, М. 196 с. (1975).
[3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галущак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$*. Плай, Івано-Франківськ 164 с. (1999).
[4] В.Г. Буткевич, В.Д. Бочков, Е.Р. Глобус. Фотоприйомники и фотоприйомные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца. // *Прикладная физика*, (6), сс. 66-112 (2001)
[5] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запухляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Івано-Франківськ: Плай, 250 с (2000).
[6] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$*. Наука, М. 196 с. (1975).
[7] *Теория роста и методы выращивания кристаллов*. Под ред. К. Гудмена. М.: Мир, 362 с. (1977).
[8] Є.П Сабо. Технологія халькогенідних термоелементів. Підвищення термоелектричної ефективності. // *Термоелектрика*, (4), сс. 49-57 (2000).
[9] Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор, Р.Г. Черкез. Оптимальное управление неоднородностью полупроводникового материала для термоэлементов. // *Термоэлектричество*, (3), сс. 47-58 (2000).
[10] Н.В. Проц. Распределение потенциала в термоэлементе. // *Термоэлектричество*, (1), сс. 15-20 (2001).

O. Vlasenco[1], S. Levytskyi[1], Ts. Kryskov[2], M. Kyssyljuk[2]

Thermoelectric Property Connections PbSe and PbS

[1]V. Lashkoryov Institute of Semiconductor Physics, prospect Nauki, 41, Kyiv, 03028, E-mail: levytskyi@ua.fm
[2]Kamyanets-Podilsky State University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilsk,32300

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.