

2. Бойкин Н.И., Кутюлин С.А. Физико-химические свойства соединений $A^{IV}B^{VI}$, сегнетоэлектриков и основы изготовления ИК-приемников // *Обзоры по электронной технике. Микроэлектроника.* – 1979. – №1 (615). – С. 3-67.
3. Анатъчук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
4. Фрейк Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. - Львов: Вища школа. - 1988.
5. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. – Івано-Франківськ. Плаи. 1999. – 183 с.
6. Bond W.L. Precision lattice constant determination // *Acta Cryst.* 1960. – V. 13. – № 10. – P. 814-818.
7. Русаков А.А. Рентгенография металлов. - М.: Атомиздат, 1977. – 423 с.
8. Михайлов И.Ф., Алавердова О.Г., Фукс М.Я. Методика изучения структурного совершенства монокристаллов путем анализа уширения рентген-дифракционных кривых // *Заводская лаборатория.* – 1980. – Т. 46. – №1. – С. 27-31.

В.М. Кланічка, Р.Я. Михайльонка, І.М. Іванишин

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ GeTe-PbTe

Досліджено залежність питомої електропровідності (σ), коефіцієнта термо-е р с (α) і питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2 \sigma$) чистого твердого розчину GeTe-PbTe і легованого $(Bi,Sb)_2Te_3$ від складу. Визначено склади, що характеризуються максимальними значеннями термоелектричних параметрів. Запропоновано кристалоквазіхімічний опис дефектної підсистеми сполуки.

I. Вступ

Телурид германію служить основною матрицею для створення великої групи термоелектричних матеріалів, що функціонують в інтервалі температур 600-900 К [1].

Сполука GeTe характеризується значними відхиленнями від стехіометрії у бік халькогену і, як наслідок, високою концентрацією власних дефектів (вакансій германію V_{Ge}) і носіїв заряду р-типу (10^{20} - 10^{21} cm^{-3}) [1].

З метою зменшення концентрації дірок у GeTe і досягнення оптимальних значень термоелектричних параметрів матеріалу використовують тверді розчини на його основі. Так, згідно робіт [2,3], телуриди германію і свинцю утворюють неперервний ряд твердих розчинів, які є стійкими в області температур 820-970 К (рис.1).

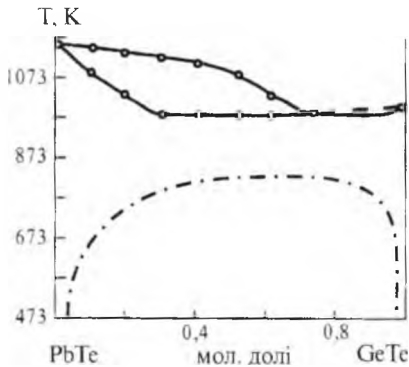


Рис.1. Діаграма стану системи GeTe – PbTe [1].

При нижчих температурах вони розпадаються з утворенням суміші двох фаз: обмеженого твердого розчину на основі PbTe і обмеженого твердого розчину на основі GeTe (рис.1).

Зауважимо також, що високими термоелектричними параметрами визначаються також тверді розчини $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ [4]. Тому можна очікувати значного покращення термоелектричних характеристик телуриду германію за одночасного введення як PbTe, так і $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$.

В даній роботі проаналізовано залежність термоелектричних параметрів твердих розчинів на основі телуриду германію (GeTe-PbTe, GeTe-PbTe: $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$) від складу. Методами кристалоквазіхімії описано дефектний стан кристалів.

II. Експеримент і результати

Зразки для дослідження синтезували із окремих елементів високого ступеня чистоти (не нижче 99,999 % основного компонента) у вакуумованих (10^{-4} - 10^{-5} Па) кварцових ампулах. Після чого синтезований матеріал піддавався гомонізуючому відпалу при температурах, що відповідають стабільним станам твердого розчину, на протязі 400-450 год. із наступним гартуванням у крижаній воді. Фазовий аналіз зразків проводили методами диференціального термічного аналізу, рентгенографії. Термоелектричні параметри визначали компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях. Встановлено, що рівноважні сплави $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{GeTe})_x$ після відпалу мають такі параметри: збільшення вмісту телуриду свинцю веде до зростання коефіцієнта термо-е.р.с. (α) і зменшення питомої електропровідності (σ) та коефіцієнта теплопровідності (χ) (рис.2).

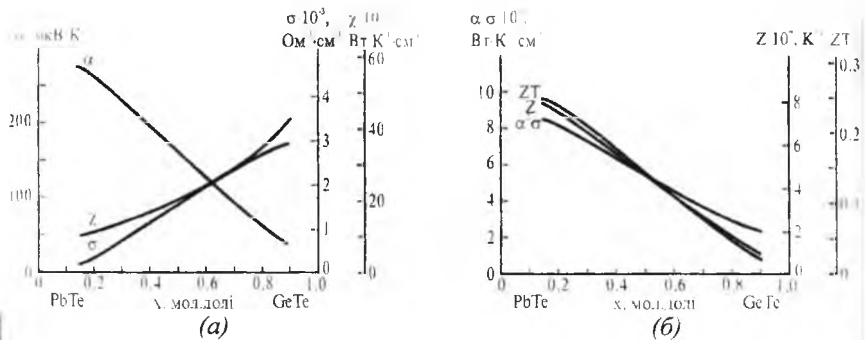


Рис.2. Залежність термоелектричних параметрів (α : коефіцієнта термо-е.р.с. (α), питомої електропровідності (σ), коефіцієнта теплопровідності (χ); б: питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2 \sigma$), термоелектричної добротності (Z), безрозмірної термоелектричної добротності (ZT)) твердого розчину $(PbTe)_{1-x}(GeTe)_x$.

Введення легуєної домішки у вигляді комплексу $(Bi_{0.83}Sb_{0.17})_2Te_3$ до твердого розчину $(PbTe)_{1-x}(GeTe)_x$ приводить до того, що електропровідність проходить через мінімум, а коефіцієнт термо-е.р.с. має максимум (рис.3).

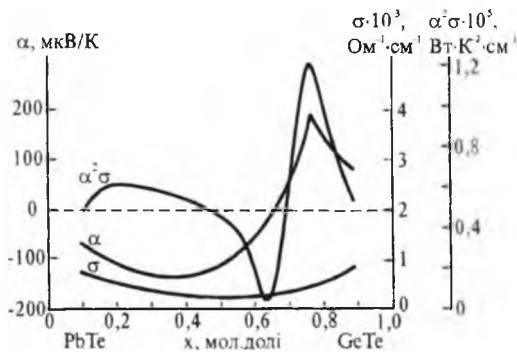


Рис.3. Залежність термоелектричних параметрів (коефіцієнта термо-е.р.с. (α), питомої електропровідності (σ) та питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2 \sigma$)) твердого розчину $(PbTe)_{1-x}(GeTe)_x$ легуваного ~ 4 мол.% $(Bi_{0.83}Sb_{0.17})_2Te_3$.

Причому, дірковий матеріал має більше значення коефіцієнта термо-е.р.с. (α) і питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2 \sigma$), ніж

електронний (рис.3). Питома термоелектрична потужність складає $1,2 \cdot 10^{-5}$ і $0,6 \cdot 10^{-4}$ Вт·см⁻¹·К⁻² при $x=0,75$ і $0,2$ відповідно (рис.3).

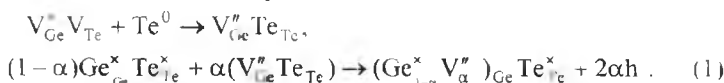
III. Кристалоквазіхімія дефектної підсистеми

Метод кристалоквазіхімічного підходу полягає у суперпозиції кристалохімічного складу із основною матрицею [5].

3.1. Дефекти у нестехіометричному телуриді германію.

Кристалоквазіхімічний склад телуриду германію отримаємо накладанням кристалохімічного складу на антиструктуру основної матриці $V_{Ge}'' V_{Te}$, де V_{Ge}'' - двократно іонізована негативна вакансія германію (катіонна вакансія); V_{Te} - двократно іонізована позитивна вакансія телуру (аніонна вакансія).

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного GeTe із надлишком телуру (p-GeTe) у границях області гомогенності записується за допомогою таких рівнянь:

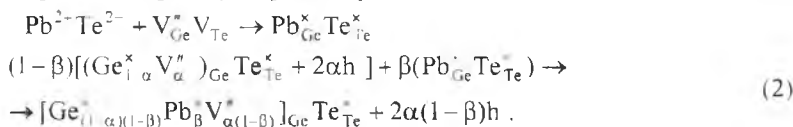


Тут α -відхилення від стехіометрії. Як бачимо, збагачений телуром GeTe містить у катіонній підгратці значну кількість власних дефектів – заряджених вакансій германію і дірок (1).

3.2. Дефекти у твердому розчині GeTe-PbTe.

Розглянемо, як впливає утворення твердих розчинів на дефектну підсистему і зміну термоелектричних параметрів матеріалу.

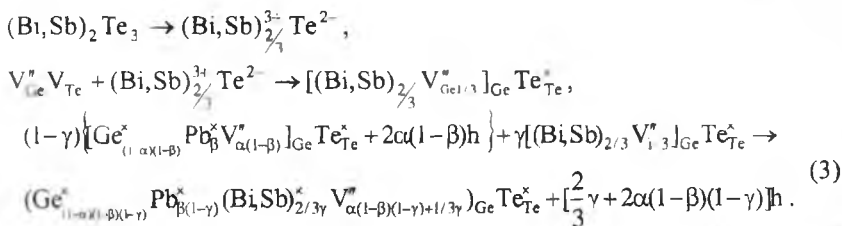
Процеси дефектоутворення при введенні PbTe можна описати:



Таким чином, у нашому випадку маємо значне зменшення концентрації катіонних вакансій і дірок. Зменшення концентрації вільних носіїв є причиною зростання коефіцієнта термо-е.р.с. і зменшення питомої електропровідності твердого розчину р-типу, що і спостерігається на експерименті (рис.2).

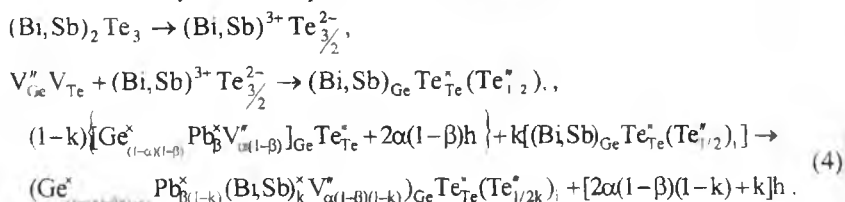
3.3. Дефекти у легovanому твердому розчині GeTe-PbTe:(Bi,Sb)₂Te₃

Утворення твердих розчинів із погляду кристалоквазіхімії може реалізуватися двома шляхами: із збереженням стехіометрії у легуючій сполуці за халькогеном (X) і за металом (M). У випадку стехіометрії за телуром (X):



Отже, легування приводить до утворення додаткової кількості катіонних вакансій ($1/3\gamma$), і пов'язаної із ними концентрації вільних носіїв (3).

У випадку стехіометрії за металом (М):



концентрація вільних носіїв зростає при зменшенні числа катіонних вакансій. Крім того, вкорінюється телур (4).

IV. Висновки

Показано, що у твердих розчинах на основі р-GeTe із збільшенням вмісту телуриду свинцю має місце зростання коефіцієнта термо-е.р.с. і зменшення питомої електропровідності.

Легування твердого розчину $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{GeTe})_x$ $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$ веде до значного покращення термоелектричних параметрів матеріалу. Максимальні значення питомої термоелектричної потужності мають сплави: $x=0,75$ (р-тип), $\alpha^2\sigma=1,2 \cdot 10^{-5}$ Вт·см⁻¹·К⁻²; $x=0,2$ (п-тип), $\alpha^2\sigma=0,6 \cdot 10^{-5}$ Вт·см⁻¹·К⁻².

Методами кристалоквазіхімії описана дефектна підсистема як у кристалах р-GeTe, твердих розчинах р-GeTe-PbTe, так і легуваних $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$.

Is explored the dependence both of a specific conductivity (σ), coefficient thermoelectromotive force (α), and specific thermoelectric power ($\alpha^2\sigma$) of pure solid solution GeTe-PbTe and doped $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$ from a composition. It is offered crystall-quasichemistry exposition of a defect subsystem of compositions, the compositions are spotted, which one are characterized by maximum ratings of thermoelectric parameters.

- 1 Абрикосов Н.Х., Шалимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI. М.: Наука, 1975. – 131 с.

2. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф. Исследование свойств сплавов в процессе распада твердого раствора GeTe-PbTe/ Неорганические материалы. – 1981. – Т.17. – №3. – С. 545-546.
3. Леонов Б.В. Электрические свойства сплавов $GexPb1-xTe$ и $GexSn1-xTe$. Неорганические материалы. – 1984. – Т.20. – №4. – С.683.
4. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Коломоец Л.А., Арутюнова Л.Л. Исследование свойств твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы в процессе образования упорядоченных структур// Неорганические материалы. – 1979. – Т.15. – №3. – С. 400-402.
5. Лисняк С.С. Кристаллоквазихимическая модель исследований и химии твердого тела. Неорганические материалы. – 1992. – Т.29. – №9. – С.1913-1917.

Я.П.Салій

ПОБУДОВА ДОВІРЧОЇ ОБЛАСТІ НЕЛІНІЙНОЇ ЗА ПАРАМЕТРАМИ ЗАЛЕЖНОСТІ

Запропоновано і реалізовано на комп'ютері алгоритм розрахунку довірчої області для довільної апроксимуючої експериментальні дані нелінійної за параметрами функції.

Границя довірчої області розраховується для сукупності рівномірно розташованих абсцис. В кожній абсцисі для деякої послідовності ординат здійснюється перевірка належності довірчій області кожної точки кривої, близької до оптимальної. Ординати задаються з рівномірним кроком, який визначає точність знаходження границь. Перша ордината вибирається на оптимальній кривій. Зміст перевірки полягає в тому, щоб визначити, чи існує така крива, що проходить через задану точку (x, y) , сума квадратів нев'язок для якої S' менша S – суми квадратів нев'язок кривих, дотичних до границь довірчої області. Очевидно, що через задану точку можна провести нескінченне число кривих, однак з цієї множини необхідно вибрати таку послідовність, для якої послідовність сум квадратів нев'язок S'_n сходилась би до деякої $S'_{\min}(x, y)$. Якщо для деякого значення елемента послідовності S'_n виявиться, що воно менше S , то це означає, що точка, яка перевіряється, лежить всередині області, і далі здійснюється перевірка наступної ординати. Так діємо, поки для деякої ординати не виявиться, що досягнуто S'_{\min} і воно більше S . Цю ординату з точністю до кроку будемо вважати ординатою точки, що відповідає границі довірчої області. Виконавши розрахунок за цим алгоритмом для всього ряду абсцис, одержимо граничні точки довірчої області. Таким чином, алгоритм розрахунку довірчої області зведено до побудови монотонно спадної послідовності S'_n .