

Б. И. КАЗАНДЖАН, А. А. ЦУРИКОВ

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВА Tl_2Te ,
ЛЕГИРОВАННОГО ТЕЛЛУРОМ И ИНДИЕМ**

(Представлено академиком И. В. Тананавым 24 XII 1972)

Совокупность имеющихся в настоящее время экспериментальных данных свидетельствует о том, что вещества, сохраняющие в жидком состоянии полупроводниковые свойства, обладают собственным типом проводимости и весьма слабой чувствительностью к примесям. Известна, однако, группа соединений, пока немногочисленная, термоэлектрические свойства которых при введении примесей изменяются значительно, а изотермы электропроводности и термо-э.д.с. имеют конфигурацию, характерную для примесных полупроводников. Это наблюдается в системах с устойчивым в жидком состоянии полупроводниковым соединением, вблизи которого на диаграмме состояния имеется область расслаивания ⁽¹⁾, например, Sb_2Se_3 ⁽²⁾, $SnSe$ ⁽³⁾, Tl_2Te ⁽⁴⁻⁹⁾, Tl_2Se ^(6, 13). Наиболее подробно был исследован расплав Tl_2Te ⁽⁴⁻¹²⁾ и влияние на его свойства примесей различных элементов, в частности, Cd ⁽¹⁴⁾, In ⁽¹⁵⁾, Pb ⁽⁴⁻⁹⁾, Sn ⁽¹⁶⁾, Sb ⁽¹⁷⁾, Se ⁽¹⁵⁾, Te ⁽⁴⁻⁹⁾, J ⁽¹⁷⁾.

Знак термо-э.д.с. при введении Cd , In , Pb , Sn , Sb был отрицательный, при введении Se , Te , J — положительный. Конфигурация изотерм электропроводности и термо-э.д.с. соответствовала изменению носителей одного знака. Тем не менее возможность существования примесной проводимости в расплавах нуждается в дальнейшей экспериментальной проверке, в связи с чем в настоящей работе исследовались термоэлектрические свойства расплава Tl_2Te с одновременным содержанием добавки теллура, обеспечивающего положительный знак термо-э.д.с., и добавки индия, дающего отрицательный знак.

Смысл проведенных измерений сводился к следующему. Если избыточный теллур и индий в Tl_2Te приводят к появлению соответственно дырок и электронов, то при их одновременном введении в исследуемый расплав может происходить компенсация. В этом случае при постоянном содержании теллура и возрастающей концентрации индия, термо-э.д.с. должна возрасти до экстремума, если содержание теллура не слишком мало, уменьшиться до нуля, изменить знак, вновь возрасти по абсолютной величине до экстремума и снова уменьшиться. Электропроводность должна уменьшиться до минимума (компенсация дырок), затем начать увеличиваться (рост числа электронов). На основе полученных изотерм можно было бы говорить о возможности управления числом носителей в жидких полупроводниках, если бы не наблюдалось взаимодействие легирующих добавок между собой, и с исходным веществом.

В настоящей работе проведены измерения электропроводности и термо-э.д.с. сплавов по разрезу $Tl_{65}Te_{35} - In$ тройной системы $Tl - Te - In$. В пределах выбранного разреза соотношение между числом атомов теллура и таллия в расплаве оставалось постоянным, а содержание атомов индия возрастало (примерно до 3 ат. %). В пересчете на число атомов в 1 см^3 избыток теллура в исследованных составах был в пределах $6,94 \cdot 10^{20} - 6,81 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$, а содержание атомов индия возрастало от 0 до $7,8 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$.

Все исследованные составы синтезировались путем сплавления навесок исходных компонентов в отпаянных кварцевых ампулах откачанных до давления 10^{-3} мм рт. ст. Взвешивание таллия во избежание его окисления производилось в герметичном боксе в инертной среде. Расплав выдерживался при температуре 750—800° К в течение 7—8 час., интенсивно пе-

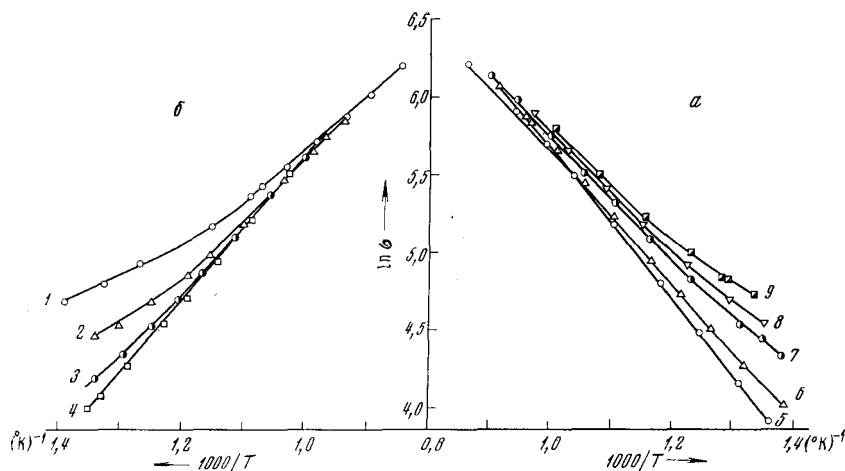


Рис. 1. Электропроводность сплавов по разрезу $Tl_{65}Tl_{35}-In$ тройной системы $Tl-Te-In$ в жидком состоянии при различном содержании In (ат. %): 1 — 0,50; 2 — 1,02; 3 — 1,37; 4 — 1,55; 5 — 1,72; 6 — 2,08; 7 — 2,45; 8 — 2,63; 9 — 2,82

ремешивался и затем закаливался в холодной воде. Измерения электропроводности проводились по методике ⁽¹⁸⁾, термо-э.д.с. по методике ⁽¹⁹⁾ с дополнительной герметизацией зондов ⁽¹⁶⁾.

Температурная зависимость проводимости всех составов близка к экспоненциальной и характеризуется увеличением наклона при переходе к более высоким температурам (рис. 1). Исключение составляет состав с содержанием индия 1,7 ат. %, у которого температурная зависимость проводимости по своему характеру полностью воспроизводит температурную зависимость проводимости стехиометрического состава Tl_2Te , но смещена в сторону меньших значений примерно на 30%. Наличие изломов на температурных зависимостях проводимости было зарегистрировано ранее в системе $Tl-Te$ ⁽⁹⁾ у составов с отрицательным знаком термо-э.д.с.; в настоящей работе изломы обнаружены и у составов с положительной термо-э.д.с.

У составов, для которых увеличение содержания индия приводит к снижению электропроводности (рис. 1а) наклон низкотемпературных частей графиков увеличивается, а излом смещается в область более низких температур. Напротив, у составов за минимумом (рис. 1б) рост содержания индия приводит к росту электропроводности и уменьшению наклона низкотемпературной части графиков, а изломы смещаются в область более высоких температур. Описанную закономерность можно рассматривать, как указание, что появление изломов на температурных зависимостях проводимости не связано с расслаиванием жидкости (это можно было бы предполагать, учитывая близость двухфазной области к составу Tl_2Te и отсутствие диаграммы состояния тройной системы $Tl-Te-In$), а обусловлено электронными эффектами.

Термо-э.д.с. всех исследованных составов (рис. 2) имеет характерное для полупроводников уменьшение абсолютной величины с ростом температуры.

На рис. 3 приведены изотермы электропроводности и термо-э.д.с. составов, исследованных в настоящей работе. Конфигурация полученных

изотерм соответствует описанному выше случаю компенсации носителей разных знаков.

Изотермы вязкости и плотности* в области составов, для которых выполнены измерения электропроводности и термо-э.д.с., имеют плавный характер и не коррелируют с ходом изотерм термоэлектрических свойств.

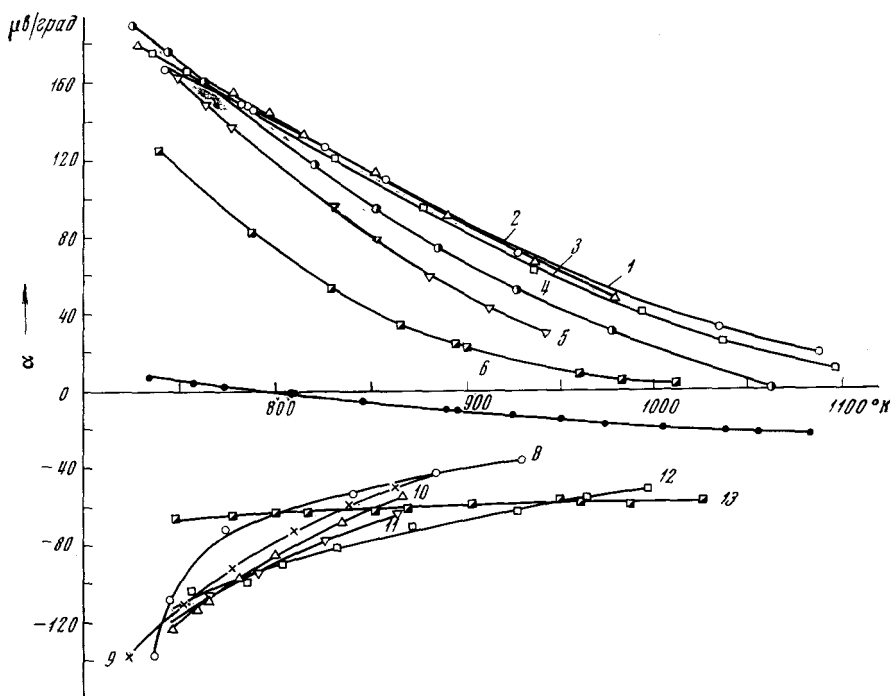


Рис. 2

Рис. 2. Термо-э.д.с. α сплавов по разрезу $Tl_{65}Te_{35} - In$ тройной системы $Tl - Te - In$ в жидком состоянии при различном содержании In (ат. %): 1—0,17; 2—0,34; 3—0,50; 4—0,85; 5—1,02; 6—1,37; 7—1,72; 8—2,08; 9—2,17; 10—2,27; 11—2,36; 12—2,45; 13—2,82

Рис. 3. Изотермы электропроводности σ и термо-э.д.с. α (μV/град) сплавов по разрезу $Tl_{65}Te_{35} - In$ в жидком состоянии: 1— $T = 750^\circ K$; 2—800; 3—850; 4—900; 5—950° K

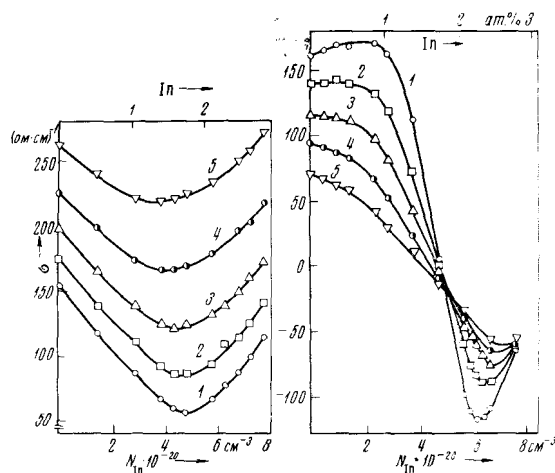


Рис. 3

Вязкость с ростом содержания индия по разрезу $Tl_{65}Te_{35} - In$ сравнительно быстро понижается, плотность также уменьшается, но более медленно (в точном соответствии с правилом аддитивности). Такой ход изотерм вязкости и плотности свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия в исследованных расплавах.

* По нашей просьбе измерения плотности были выполнены А. А. Александровым, В. С. Охотиным и З. И. Паниной (погрешность не более 0,5%), а измерения вязкости Т. Н. Андриановой и Л. А. Разумейченко (погрешность не более 5%).

Таким образом, на основании сопоставления термоэлектрических и теплофизических свойств сплавов разреза $\text{Pb}_{45}\text{Te}_{35}$ — In в жидком состоянии можно предположить, что эффекты, полученные при исследовании термоэлектрических свойств, имеют электронную природу и связаны с изменением концентрации носителей одного знака.

В заключение авторы выражают признательность Н. М. Добриной за участие в проведении экспериментов, а также Л. С. Стилбансу и Г. Ф. Губской за полезные советы и замечания при обсуждении результатов.

Московский энергетический
институт

Поступило
20 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. И. Казанджан, ЖФХ, Деп. ВИНТИ, № 3981—72, 46, от 18 янв. 1972.
² Б. И. Казанджан, Физ. и техн. полупроводников, 2, № 3, 400 (1968). ³ Б. И. Казанджан, Т. И. Мишуткина, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 9, № 2 (1973). ⁴ M. Cutler, C. E. Mallon, Phys. Rev., 144, 642 (1966). ⁵ M. Cutler, M. B. Field, Phys. Rev., 169, 632 (1968). ⁶ J. E. Enderby, C. J. Simmons, Phil. Mag., 20, № 163, 125 (1969). ⁷ J. Nakamura, M. Shimoji, Trans. Farad. Soc., 65, 1509 (1969). ⁸ Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов и др., ДАН, 196, № 1, 96 (1971). ⁹ Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов и др., Физ. и техн. полупроводников, 5, № 8, 1625 (1971). ¹⁰ J. M. Donally, M. Cutler, Phys. Rev., 176, № 3, 1003 (1968). ¹¹ O. S. Brown, E. F. W. Moore, Phil. Mag., 23, № 186 (1971). ¹² Т. Н. Андрианова, А. А. Александров и др., Теплофиз. высоких температур, 9, № 5 (1971). ¹³ Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов и др., Электронная техника, Материалы, сер. 6, в. 2 (1972). ¹⁴ Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов, А. А. Цуриков, Физика и техника полупроводников, 5, № 12, 2354 (1971). ¹⁵ Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов и др., Физ. и техн. полупроводников, 5, № 8, 1628 (1971). ¹⁶ Б. И. Казанджан, А. А. Цуриков, ЖФХ, 46, № 9 (1972). ¹⁷ Н. В. Цедерберг, Б. И. Казанджан, А. А. Цуриков, Теплофиз. высоких температур, 10, № 4 (1972). ¹⁸ М. П. Вукалович, Б. И. Казанджан, Р. Н. Чернышев, Теплоэнергетика, № 6, 23 (1968). ¹⁹ Б. И. Казанджан, Приборы и техн. эксп., № 3, 196 (1969).