

ELEKTRICKÁ VODIVOSŤ LISOVANÉHO ANTIMONIDU KADEMNATÉHO

PAVEL MIKISOŠ*, Bratislava

V článku sa sleduje vplyv veľkosti východiskových čiastočiek, doby a teploty spekania ako aj ochrannej atmosféry spekania na mernú elektrickú vodivosť binárnej intermetalickéj zliatiny CdSb s prídankom 0,65 at. % Ag, pripravenej metódou lisovania za studena (tepnota lisovania bola približne 20 °C). Všetky výsledky merania sa podrobne diskutujú a podáva sa ich fyzikálna interpretácia.

I. ÚVOD

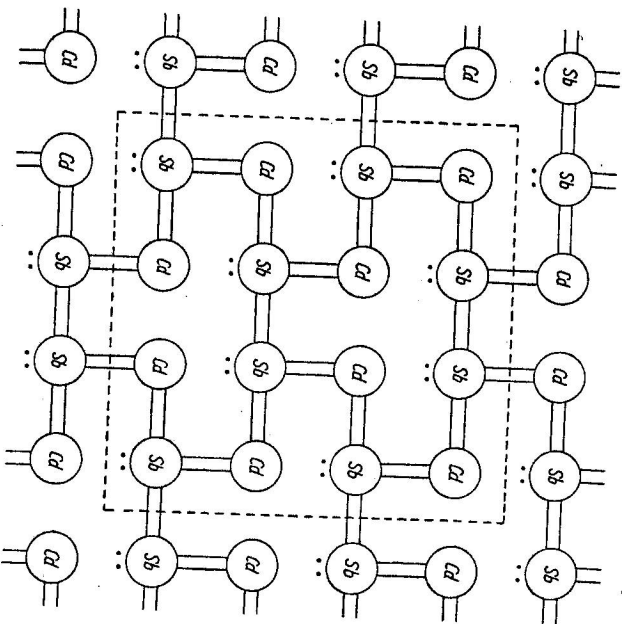
Antimonid kademnatý patrí do skupiny binárnych polovodičových zličenín typu AIIIbV. O štruktúru jeho kryštalografickej štruktúry sa v dvadsiatych rokoch pokúsili [1, 2], avšak čiastočne úspešný bol až Ölander [3, 4]. Na jeho prácu podrobny rozbor kryštalografickej štruktúry CdSb. Podľa neho CdSb kryštali- zuje v ortorombickej kryštalografickej sústave s priestorovou grupou D_{2h}^{15} $Pbca$. Elementárna bunka, ktorej rozmery sú $a = 6,471 \text{ \AA}$, $b = 8,253 \text{ \AA}$, $c = 8,526 \text{ \AA}$, obsahuje 16 atómov, z toho 8 Cd a 8 Sb. Každý atóm je obklopený štyrmi susedmi, z ktorých jeden je toho istého typu a ostatné tri iného typu. Obklopujúce atómy sú umiestnené vo vrcholoch deformovaného tetraédra, na základe čoho môžeme kryštalografickú mriežku CdSb pokladať za silne deformovaný mriežku diamantového typu s mediatómovými vzdialenosťami: Sb—Sb 2,81 Å; Cd—Cd 2,99 Å a Cd—Sb 2,80; 2,81 a 2,91 Å. K podobnému záveru na základe experimentálnych výsledkov dospel aj Toman [6], no ním udávané rozmery elementárnej bunky a mediatómových vzdialeností: o niečo rozdielne $a = 6,471 \text{ \AA}$, $b = 8,247 \text{ \AA}$, $c = 8,528 \text{ \AA}$; Cd—Cd 3,16 Å, Sb—Sb 2,81 Å, Sb—Cd 2,81; 2,88; 2,84 Å. Charakter mediatómových chemických väzieb v CdSb ostal dosť dlho nevyjasnený. Napr. Justí a Lautz [7, 8] predpokladali, že kovalentné

* Katedra elektrotechnológie Elektrotechnickej fakulty SVŠT, BRATISLAVA, Vazovova 1/b.

chemické väzby nemôžu v CdSb prichádzať do úvahy, pretože počet valenčných elektrónov na dvojicu atómov Cd Sb je nepárny. Ich predpoklad, na základe rozboru problému chemických väzieb v CdSb, poopravil Mooser a Pearson [9, 10], ktorí dokázali, že práve kovalentné chemické väzby v CdSb sú prítomné a že iónový charakter chemických väzieb je bezvýznamný. Takéto stanovisko potvrdzuje aj skutočnosť, že rozdiel medzi elektronegativitami Cd a Sb je iba 0,3, čo v zhode s Paulingom [11, 12] predstavuje len asi 4 % iónovosti väzby.

Mooser a Pearson [10] navrhli aj schematický model chemických väzieb v CdSb (obr. 1), pomocou ktorého sa vysvetlili aj niektoré nasledujúce experimentálne výsledky. Z obr. 1, na ktorom je trojrozmerný kryštál pretransformovaný do roviny, vidieť, že každý Cd atóm vytvára dve kovalentné chemické väzby s najbližšími dvoma atómami Sb a každý Sb atóm vytvára tri kovalentné chemické väzby s najbližšími tromi susednými atómami. Kovalentné väzby sú teda vytvorené iba medzi atómami oddelenými minimálnymi mediatómovými vzdialenosťami (2,81 a 2,84 Å), kým väzba medzi Cd—Cd (3,16 Å) a jedna väzba odpovedajúca najväčšej mediatómovej vzdialenosti Sb—Cd atómov (2,98 Å) sa nevytvárajú.

Na základe modelu chemických väzieb navrhnutého Mooserm a Pearsonom a na podklade Tomanom spresnených mediatómových vzdialeností



Obr. 1. Schematický model chemických väzieb v CdSb.

bolo by možné chemické väzby interpretovať aj tak, že jedna z väzieb medzi Cd—Sb atómami je tzv. väzba datívna, ktorá je vytvorená dvojicou elektrónov takého stanovisko pravdivé v prípade intermetalických zlúčenín, pričom je známe, že prechod valenčného elektrónu od elektronegatívnejšieho atómu Sb aj CdSb je intermetalická zlúčenina, sme oprávnení sa domnievať, že na rozdiel od schémy znázornenej na obr. 1 iba väzba Cd—Cd, odpovedajúca najväčšej medziatómovej vzdialenosti (3,16 Å), ostáva voľná a podľa Goodmana [14] sa môže považovať za väzbu Van-der-Waalsovského typu, ktorá je najslabšia medzi partnermi toho istého druhu.

Okrem vyššie uvedených prác zaoberajúcich sa problematikou štruktúry a chemických väzieb CdSb, existuje aj ohrovný počet prác venovaných štúdiu šetrovanu ostatných fyzikálnych parametrov. Možno ich veľmi zhruba rozdeliť na práce vyšetrujúce fyzikálne veličiny na polykryštalickom materiáli a na práce týkajúce sa monokryštalického materiálu. Z týchto prác, ale najmä termoelektrickým materiálom najmä s ohľadom na jeho ľahkú dostupnosť takmer vo všetkých zemepisných oblastiach. Preto je užitočné zistiť, ako závisí elektrická vodivosť od technologického spracovania materiálu metódou práškovej metalurgie, ktorá sa zatiaľ ukazuje ako najschodnejší spôsob pre sériovú výrobu vetvi termoelementov.

II. PRÍPRAVA MATERIÁLU A VÝROBA VZORIEK

Na vyhotovenie vzoriek z vhodne dotovaného CdSb metódou práškovej metalurgie bolo treba vyrobiť dokonale homogénny liaty materiál. Jeho príprava pozostávala v podstate zo stavovania obidvoch jeho zložiek vo vý-čerpáňoch a zatavených kremenných rúrkach v presne stehionometričkom pomere.

Dodávateľom antimónu a kadmia, s komerčnou čistotou 99,999 %, bol Výskumný ústav kovov v Panenských Bězanoch. Aby sme uvedení čistotu ešte zvýšili, robili sme ich opakovanú destiláciu a zónovú tavbu vo vodľkovej ochrannej atmosfére. Kontrolu čistoty a účinnosti jednotlivých operácií sme posudzovali na základe spektrálnej analýzy, ktorá ukázala, že v kadmiu sa nenachádzali čiary nijakej ďalšej prímеси a antimón obsahoval iba nepatrné stopy medi a horčíka.

Pretože sme chceli študovať vplyv technológie výroby vzoriek metódou práškovej metalurgie na optimálne dotované materiáli, t. j. pri takej koncentrácii voľných nosičov náboja, pri ktorej koeficient termoelektrickej efekti-

234

vity dosahuje maximálnu hodnotu pri 300 °K, bolo treba CdSb dotovať určitým kontrolovateľným množstvom aktívnej prímеси. Keďže zatiaľ neboli vykonané nijaké experimentálne vyšetrovania na vzorkách tohto materiálu pripravených metódou práškovej metalurgie, rozhodli sme sa ho dotovať takým množstvom aktívnej prímеси, pri ktorom materiál dosiahol maximálny koeficient termoelektrickej efektivity v monokryštalickom stave. Vzhľadom na experimentálne údaje z literatúry, najmä však údaje Štouračovej [16], použili sme ako aktívnu prímես stříbro, ktoré je rozpustné v kryštalovej mriežke CdSb do vysokých koncentrácií. Stříbro sme pridávali do taveniny CdSb v množstve 0,65 at. %, pričom takto dotovaný materiál sme znova zatavili do vyčerpanej kremennej rúrky a udržovali asi počas 30 minút nad teplotou tavenia. Počas tejto doby sme obsah kremennej rúrky niekoľkokrát premiešali na zabezpečenie dokonalej homogénnosti celého odliatku. Dodávateľom stříbra, ktoré slúžilo ako aktívna prímես, bola Safina; išlo o tzv. technicky čisté stříbro.

Zhotovené ingoty liateho CdSb uvedeným spôsobom sme potom drvili v sklenej miske, aby sme získali čiastočky s rozličnými zrnitosťami, z ktorých sme lisovali potrebné vzorky na meranie menej elektrickej vodivosti a Hallovej konštanty. Materiál sa drvil výborne, takže pri prípadnej sériovej výrobe nebudú s tým spojené nijaké ťažkosti. Taktiež odpad materiálu pri drvení je veľmi nepatrný.

Na lisovanie vzoriek sme použili päť tried veľkostí východiskových častí-čiek, ktoré sme získali preosiatím cez sítá, ktorých veľkosti ôk podľa DIN boli: 0,04; 0,1; 0,5; 1,0 a 2,0 mm. V jednej triede veľkostí východiskových častí-čiek sa nachádzali čiastočky, ktoré prepadli sítom o väčšom priemeru ôk a ostali na síte s najbližším menším priemerom ôk, pričom sme pre takto získané triedy veľkostí východiskových častí-čiek použili toto označenie:

1,50 mm	2,0—1,0 mm,
0,75 mm	1,0—0,5 mm,
0,30 mm	0,5—1,0 mm,
0,07 mm	0,1—0,04 mm,
0,04 mm	<0,04 mm.

Z takto pripraveného materiálu sme lisovali vzorky rozmerov 5×5×20 mm na meranie menej elektrickej vodivosti a aj vzorky s rozmermi 1,5×5×20 mm na meranie Hallovej konštanty. Všetky vzorky boli lisované za studena (teplota pri lisovaní bola približne 20 °C) na hydraulickom lise CBS 45 — 2 lisovacím nástrojom vyvinutým v ZPP Šumperk. Lisovalo sa tak, že vtrhnutým razníkom sa uzavrela matrica s presne naváženým množstvom rozdrveného materiálu a vlastné lisovanie sa robilo spodným množstvom rozdrveného vo všetkých prípadoch ostával rovnaký, a to 7 Mp/cm², pričom doba výdáže zlisovania bola 10 s.

Pri lisovaní vzoriek sa ukázalo, že riadne a presné zostavenie lisovacieho nástroja je neobvyčajne dôležité, pretože v opačnom prípade dochádza k ne-
 žiadúcim mikrotvrbinkám, ktoré boli viditeľné už pri päťnásobnom zväčšení
 a v niektorých prípadoch dokonca voľným okom.
 Zhotovené vzorky metódou lisovania za studena sme ďalej tepelne spracová-
 vali. Cieľom tepelného spracovania bolo zistiť, ako jeho charakteristické
 parametre vplývajú na elektrickú vodivosť vzoriek vyrobených lisovaním
 za studena. Práchný program tepelného spracovania vzoriek je uvedený
 v ďalších odsekoch:

1. Vzorky s rozličnými veľkosťami východiskových čiastočiek (päť tried veľkostí východiskových čiastočiek)

Z každej veľkosti východiskových čiastočiek sme spekali po piatich vzorkách
 s rozmermi $5 \times 5 \times 20$ mm a po troch vzorkách s rozmermi $1,5 \times 5 \times 20$ mm.
 Použili sme dusíkovú ochrannú atmosféru a spekali sme pri teplote 300°C
 po dobu 15 hod.

2. Vzorky s veľkosťou východiskových čiastočiek 0,30 mm

a. Použili sme dusíkovú ochrannú atmosféru spekania, pričom sme spekali
 po piatich vzorkách rozmerov $5 \times 5 \times 20$ mm a po troch vzorkách s rozmermi
 $1,5 \times 5 \times 20$ mm pri spekacích teplotách 200, 300, 350 a 400°C a pri spekacích
 dobách 4, 8, 15 a 24 h, t. j. pri spekacej teplote 200°C sa spekalo pri spekacích
 dobách 4, 8, 15 a 24 h a podobne pre ostávajúce tri teploty.
 b. Na spekanie sme použili argónovú spekaciu atmosféru, pričom sme
 spekali päť vzoriek s rozmermi $5 \times 5 \times 20$ mm a tri vzorky s rozmermi $1,5 \times 5 \times$
 $\times 20$ mm pri teplote 300°C a dobe spekania 15 h.

o. Program tepelného spracovania vzoriek tohto bodu je rovnaký ako bodu b.,
 len namiesto argónovej spekacej atmosféry sme spekali vo vákuu.

len namiesto argónovej spekacej atmosféry sme spekali vo vákuu.

Dosiadnuté vákuum pri tepelnom spracovaní vzoriek vo vákuu bolo 0,1 torr
 a pri spekaní v dusíkovej a argónovej spekacej atmosfére vchádzal daný plyn
 z tlakovej nádoby do priestoru spekania cez vodný kúpeľ. Spekali sme v mufl-
 ovej peci MY-2, pričom dosiahnutie nastavennej teploty trvalo asi 1 h. Po uply-
 nutí príslušnej spekacej doby sa vzorky nechali v muflovej peci pomaly vy-
 chladnúť, čo trvalo približne 5 h.

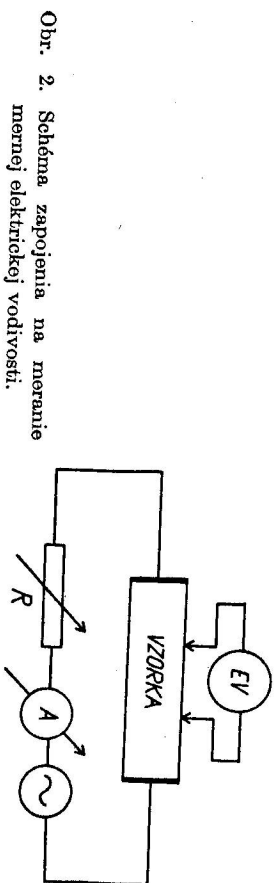
Aby sme si overili, či materiál počas drevania, lisovania a tepelného spraco-
 vania nebol znečistený, na ôsmich náhodne vybraných vzorkách sme urobili
 spektrálnu analýzu. Vzorky sme pričom vybrali tak, že sme zobrali dve vzorky

zo súboru vzoriek odseku 1, štyri vzorky zo súboru vzoriek odseku 2a a po dvoch
 vzorkách zo súboru 2b a 2c.

Rozbor výsledkov spektrálnej analýzy ukázal, že vo všetkých ôsmich
 náhodne, no pritom určitým spôsobom vybraných vzorkách sa okrem kadmia,
 antimónu a stiebra nachádzajú iba nepatrné stopy medi, horčíku a bizmutu.
 Z výsledku vyplýva, že buď stiebro, pri ktorom sa spektrálna analýza nerobila,
 obsahovalo stopové množstvo bizmutu, buď že sa stopové množstvo bizmutu
 dostalo do materiálu počas jeho spracovania metódou práškovej metalurgie.
 Zdá sa však, že prvá z možností je pravdepodobnejšia.

III. OPIS EXPERIMENTÁLNEJ TECHNIKY

Mernú elektrickú vodivosť sme merali dvojsondovou metódou, ktorej princíp
 je znázornený na obr. 2. Merali sme pomocou striedavého elektrického prúdu



Obr. 2. Schéma zapojenia na meranie mernej elektrickej vodivosti.

o frekvencii 50 Hz. Prúty slúžiace na meranie elektrického napätia sme umiest-
 nili v strednej časti vzorky, pričom ich vzájomná vzdialenosť bola 5 mm.
 Napätie na nich sme merali citlivým elektrónkovým voltmetrom s vysokým
 vstupným odporom. Prúdové elektródy mali tvar doštičiek a ich plochy boli
 o málo väčšie ako prierez vzoriek. Stykajúce sa plochy vzoriek s prúdovými
 elektródami sme natierali spájkou In—Ga na zabezpečenie dokonalého
 elektrického kontaktu. Pretože pomer dĺžky vzoriek k ich prierezu bol približne
 8 cm⁻¹, mohli sme vzorky pokladať za líniový vodič a elektrické pole v strednej
 časti vzoriek za homogénne, pravda, za predpokladu, že vzorky sú homogénne.
 Mernú elektrickú vodivosť σ sme určili zo vzťahu

$$\sigma = \frac{I}{U} \frac{l}{S}, \quad (1)$$

kde I — elektrický prúd, U — elektrické napätie, S — prierez meranej vzorky
 l — vzdialenosť sond na merania napätia.

Mernú elektrickú vodivosť sme merali na piatich vzorkách, ktorých vlast-

nosti mali byť rovnaké, a to tak, že na jednej vzorke sme vykonali meranie na jej štyroch plochách. Výslednú hodnotu σ sme stanovili ako aritmetický priemer zo všetkých meraní.

Presnosť merania σ bola lepšia ako $\pm 5\%$, reprodukovateľnosť asi $\pm 2\%$. Hallovu konštantu sme mali jednosmernou meracou technikou, t. j. merali sme pri jednosmernom magnetickom poli a jednosmernom elektrickom prúde, pretekajúcom cez meranú vzorku. Pri takomto spôsobe merania a ak sa polovodičie súčasne nachádza v magnetickom poli. V dôsledku týchto javov vzniká jednosmerné napätie, ktoré sa k Hallovmu napätiu buď pripočíta, oboch smeroch pretekajúceho elektrického prúdu a oboch zmysloch magnetického indukcie, merali sme týmto spôsobom. Okrem toho sme meranie na každej vzorke dvakrát opakovali a výslednú hodnotu Hallovej konštanty sme určili ako aritmetický priemer týchto meraní.

Hallovo napätie pri uvedenom spôsobe merania je ešte zaťažené chybou v dôsledku Etingshausenovho javu. Keďže toto napätie býva spravidla o jeden až dva rády menšie ako Hallovo napätie, možno sa týmto spôsobom merania uspokojiť.

Hallovu konštantu R_H sme určili zo vzťahu

$$R_H = \frac{U_H b}{BI}, \quad (2)$$

kde U_H — Hallovo napätie, b — hrúbka vzorky, B — magnetická indukcia, I — elektrický prúd.

Presnosť merania Hallovej konštanty bola asi $\pm 10\%$, reprodukovateľnosť asi $\pm 2\%$.

Pretože pre optimalizované termoelektrické materiály sa na transportných javoch v rozhodujúcej miere zúčastňuje iba jedno pásmo, t. j. v našom prípade pre akceptoromí dotované CdSb boli splnené nerovnosti $p \gg n$, $p_{wp} \gg n_{wn}$ a konečne aj $p_{wp}^2 \gg n_{wn}^2$ (n , resp. n_n je koncentrácia voľných elektrónov, resp. dier p , resp. Hallovej pohyblivosti voľných dier p_p použít tieto rovnice [19] resp.

$$p = A_H / R_{He}, \quad (3)$$

$$u_p = R_{H\sigma}, \quad (4)$$

kde e je náboj elektrónu.

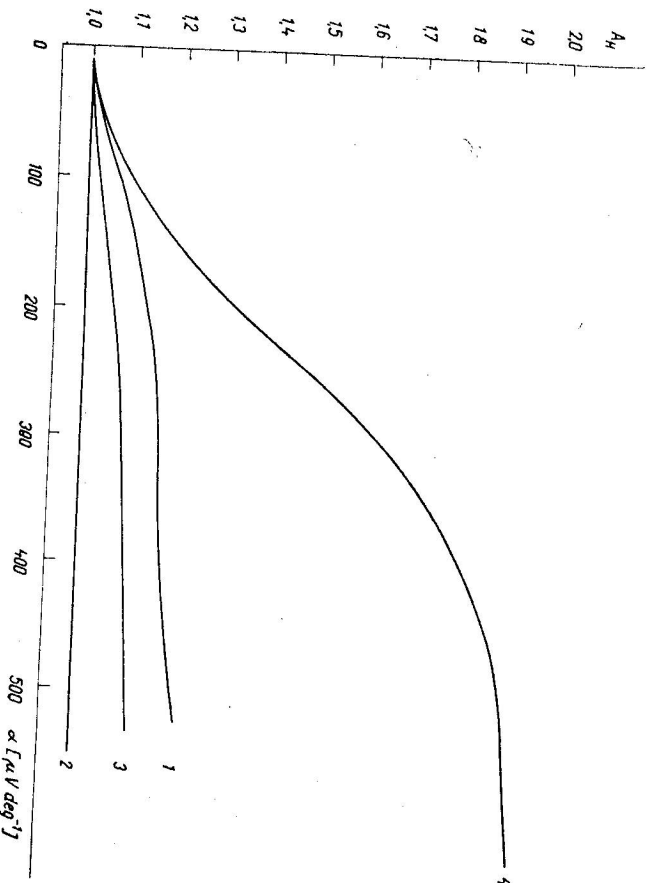
Koeficient A_H , ktorý udáva pomer Hallovej pohyblivosti voľných nosičov náboja k ich driftovej pohyblivosti, sme určili zo závislosti $A_H = f(\alpha)$ (obr. 3), ktorú sme skonstruovali na základe závislosti $\alpha = f(\mu^*)$, resp. $A_H = f(\mu^*)$ vyplývajúcej z teoretických vzťahov [20, 21]

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{r + 2 F_{r+1}(\mu^*)}{r + 1 F_r(\mu^*)} - \mu^* \right], \quad (5)$$

$$A_H = \frac{3}{2} \frac{(2r + 1/2) F_{2r-1/2}(\mu^*) F_{1/2}(\mu^*)}{(r + 1)^2 F_r^2(\mu^*)} \quad (6)$$

kde α — koeficient termoelektrického napätia, k — Boltzmannova konštantá, r — koeficient rozptylu voľných nosičov náboja, $F_r(\mu^*)$ — Fermiho integrál, μ^* — redukovaná Fermiho energetická hladina.

Na záver tejto kapitoly treba ešte poznamenať, že vzťahy (5) a (6) boli odvodené pomocou Fermiho-Diracovej štatistiky a platia preto pri ľubovoľnom stupni degenerácie elektronového plynu a pri ľubovoľnej hodnote koeficienta rozptylu r , vyjatie prípad $r = -1$. Prítom koeficient rozptylu

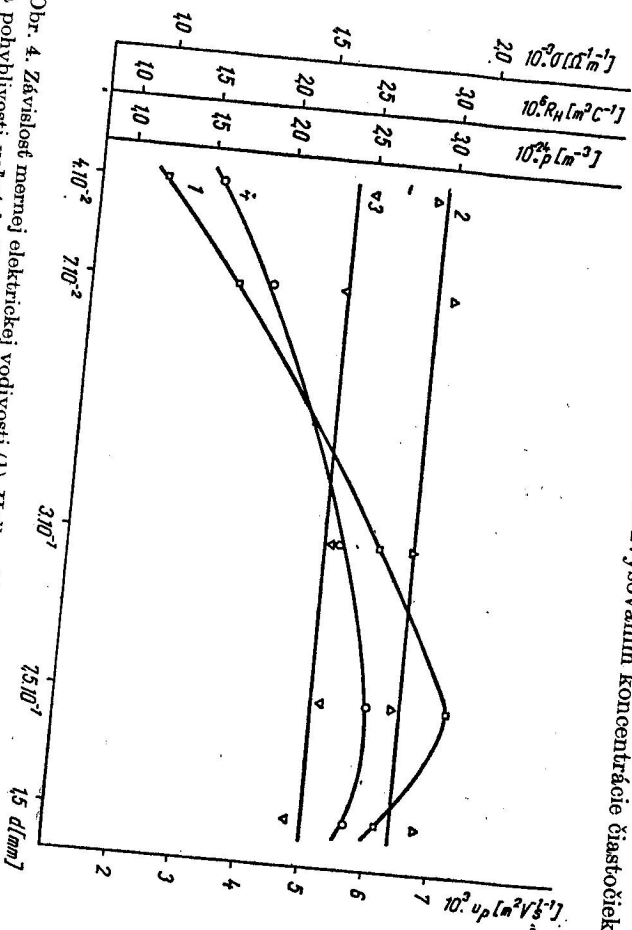


Obr. 3. Závislosť A_H od koeficienta termoelektrického napätia pri rozličných koeficientoch rozptylu voľných nosičov náboja r : 1. $r = 0$; 2. $r = 1/2$; 3. $r = 1$; 4. $r = 2$.

fyzikálne vyjadruje stupeň závislosti strednej voľnej dráhy voľných nosičov náboja od ich energie.

IV. NAMERANÉ VÝSLEDKY A ICH ZHODNOTENIE

a. Závislosti menej elektrickej vodivosti, Hallovej konštanty, koncentrácie a pohyblivosti voľných dier od veľkosti východiskových čiastočiek sú znázornené na obr. 4. Z obr. 4 vidieť, že mená elektrická vodivosť so zväčšovaním východiskových čiastočiek rastie a iba pri najväčších čiastočkách javí mierny pokles. Pretože koncentrácia voľných dier, vypočítaná z Hallovej konštanty so zreteľom na meniaci sa koeficient ΔH (tabuľka 1) nezávisí od veľkosti východiskových čiastočiek, musí zmenu menej elektrickej vodivosti zapríčiniť zmena pohyblivosti voľných dier. Pritom sa ukázalo, že najväčšia pohyblivosť voľných dier sa dosiahla pri veľkosti východiskových čiastočiek 0,5–1 mm a je približne dvojnásobná oproti pohyblivosti, ktorá sa dosiahla pri čiastočkách $< 0,04$ mm. Preto sa zdá, že rozptyl voľných nosičov náboja na hraničných čiastočkách hrá dôležitú úlohu pri transportných javoch v danom lisovanom materiáli a je len prirodzené, že sa so zvyšovaním koncentrácie čiastočiek



Obr. 4. Závislosť menej elektrickej vodivosti (1), Hallovej konštanty (2), koncentrácie (3) a pohyblivosti voľných dier (4) od veľkosti východiskových čiastočiek lisovaného materiálu. Ochranná spektácia atmosféra: dusík. Teplota spekania: 300 °C. Doba spekania: 15 h.

240

Tabuľka 1

Vzorky spekané v dusíku pri teplote 300 °C po dobu 15 h

Veľkosť východiskových čiastočiek d [mm]	1–2	0,5–1	0,1–0,5	0,04–0,1	0,04
Koeficient termoelektrického napätia α [$\mu\text{V deg}^{-1}$]	245	235	258	313	320
Koeficient ΔH pri $r = 0$	1,150	1,146	1,154	1,164	1,165
Koncentrácia voľných dier p [m^{-3}]	$2,31 \times 10^{24}$	$2,46 \times 10^{24}$	$2,44 \times 10^{24}$	$2,38 \times 10^{24}$	$2,5 \times 10^{24}$
Redukovaná Fermiho energetická hladina $\mu^*(\mu^* = E_F/kT)$	-0,60	-0,46	-0,80	-1,52	-1,62

zväčšuje. Okrem toho možné bariérové efekty na hraniciach čiastočiek sťažujú pohyb voľných nosičov náboja, a tým zároveň spôsobujú znižovanie menej elektrickej vodivosti.

Pokles menej elektrickej vodivosti pri najväčších čiastočkách lisovaného materiálu je anomálny a je zrejme zapríčinený zväčšenou nemožnosťou vzoriek a vznikom mikrotrhliniek, ktoré sú na vzorkách s najväčšou zrnitosťou viditeľné už pri päťnásobnom zväčšení.

b. Vplyv ochrannej atmosféry spekania na mernú elektrickú vodivosť dokumentuje tab. 2. Z nej vidieť zjavný rozdiel v elektrických vodivostiach vzoriek spekaných vo vákuu oproti vzorkám, ktoré boli spekané v ochrannej atmosfére. Pritom je pozoruhodné, že vzorky spekané vo vákuu vykazujú podstatne nižšiu mernú elektrickú vodivosť ako vzorky spekané v dusíku a argóne, pričom rozdiel medzi mernými elektrickými vodivosťami v posledných dvoch prípadoch je prakticky bezvýznamný.

Tieto skutočnosti možno interpretovať na základe oxidácie sa materiálu, ktoré je pri zvýšených teplotách podstatne intenzívnejšie, ak v spekacej atmosfére je dostatok kyslíka. Tak to bolo aj v našom prípade spekania vzoriek vo vákuu, pretože spekanie vákuum nebolo veľmi kvalitné (0,1 torr). Preto na základe nameraných výsledkov sa domnievame, že so zväčšujúcou koncentráciou kyslíka v Odsb materiáli vzrastá aj koncentrácia voľných elektrónov, čo v našom prípade zapríčiniť pokles menej elektrickej vodivosti.

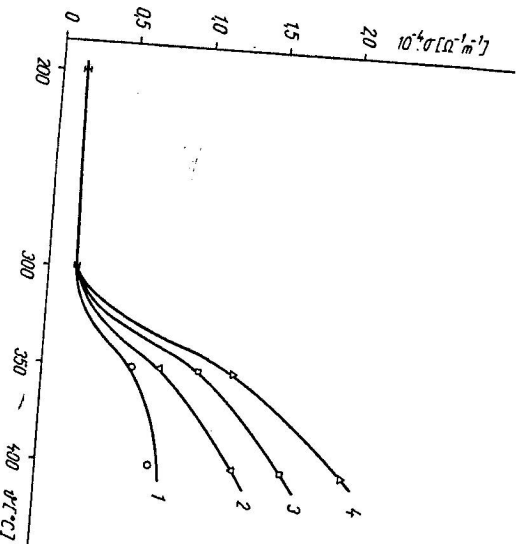
Tabuľka 2

Vzorky s veľkosťou východiskových čiastočiek 0,1—0,5 mm spekané pri teplote 300 °C po dobu 15 h

Spekcia atmosféra			
Mená elektrická vodivosť σ [$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$]	Dusík	Argón	Vákuum
Množstvo kyslíka vo váhových %	1770	1680	80
	0,11	0,12	0,74

riekkej vodivosti v dôsledku zvýšenej rekombinácie volných nosičov náboja. Kvantitatívna skúška na obsah kyslíka, ktorú sme urobili na prísušných vzorkách, prakticky potvrdzuje našu interpretáciu nameraných výsledkov (tab. 2).

c. Pri závislosti menej elektrickej vodivosti od spekacej teploty (obr. 5) pozorujeme vzrast menej elektrickej vodivosti so zvyšovaním spekacej teploty v celej nami vyšetrovanej oblasti spekacích teplôt. Spočiatku (200—300 °C) je vzrast veľmi nepatrný, avšak v oblasti spekacích teplôt 300—400 °C stáva sa veľmi výrazným. Pretože Hallova konštantna klesala so vzrastom spekacej teploty tak, že Hallova pohyblivosť volných dier zároveň rástla, vzrast menej elektrickej vodivosti zapríčinila jednak zvyšujúca sa koncentrácia volných dier, jednak ich zväčšujúca sa pohyblivosť (tab. 3).



Obr. 5. Závislosť menej elektrickej vodivosti od spekacej teploty pri rozličných spekacích dobách; 1 — 4 h, 2 — 8 h, 3 — 15 h, 4 — 24 h. Ochranná atmosféra spekania: dusík. Veľkosť východiskových čiastočiek: 0,1—0,5 mm.

Tabuľka 3

Vzorky s veľkosťou východiskových čiastočiek 0,1—0,5 mm, spekané v dusíku u

Teplota spekania ϕ [°C]	200		300		350		400	
	4	24	4	24	4	24	4	24
Doba spekania t [h]	4	24	4	24	4	24	4	24
Hallova konštantna $10^6 \times R_H$ [$\text{m}^3 \text{C}^{-1}$]	3,0	3,0	2,95	2,95	1,35	0,9	1,13	0,66
Hallova pohyblivosť μ_p [$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$] $\times 10^3$	4	5,1	4,9	5,9	8,1	11,5	8,5	13,5
Množstvo Cd v CdSb [%]	49,32	—	—	49,30	—	—	—	49,00
Množstvo Sb v CdSb [%]	50,0	—	—	50,0	—	—	—	50,0

Vzrastajúcou koncentráciou volných dier možno odôvodniť dvoma alternatívnymi možnosťami. Prvá z nich sa týka odparovania kadmia z kryštálovej mriežky CdSb [22], v dôsledku čoho v nej vznikajú vakancie správajúce sa ako kadmia, a tým aj koncentrácia volných dier. Vykonaná spektrálna analýza nám čiastočne kvalitatívne potvrdila túto možnosť, avšak v plnej miere ju podporili až výsledky kvantitatívnej chemickej analýzy (tab. 3).

Druhé možné vysvetlenie zväčšujúcej sa koncentrácie volných dier so vzrastom spekacej teploty sa týka umiestnenia atómov striebra v kryštálovej mriežke CdSb, pričom sa vychádza z predpokladu, že atómy striebra zaujímajú pri nižších teplotách medzimriežkové polohy v dôsledku obsadenia mriežkových polôh atómami kadmia. Pretože so vzrastajúcou spekaou teplotou odparovanie kadmia vzrastá, vzrastá aj pravdepodobnosť obsadenia mriežkových polôh atómami striebra, čím sa podobne, ako aj v predchádzajúcom prípade koncentrácia volných dier zvyšuje. Nie je však vylúčená ani vzájomná kombinácia oboidvoch uvedených mechanizmov.

Zvyšovanie pohyblivosti volných nosičov náboja so vzrastajúcou spekaou teplotou najpravdepodobnejšie spôsobuje zlievanie sa východiskových čiastočiek lisovaného materiálu do väčších celkov, resp. narastanie kryštálikov vo vnútri vzoriek v dôsledku pomalého chladnutia, čo zapríčiňuje zníženie rozptylu volných nosičov náboja, a tým zvýšenie ich pohyblivosti. Tak tiež znižujúci sa počet možných energetických bariér, ktorých pravdepodobnosť vytvorenia sa na hraniciach čiastočiek je veľmi veľká a zvýšená homogenizácia vzoriek na základe prebiehajúcich difúzných procesov, ktoré sú pri vyšších teplotách podstatne intenzívnejšie, nemusia byť celkom bezvýznamné a môžu takisto prispievať k zvýšeniu pohyblivosti volných nosičov náboja.

Pre potvrdenie nášho stanoviska sme na dvoch vzorkách, lisovaných sa na vzájom len teplotou a dobou spekania, pozorovali ich štruktúru na optickým



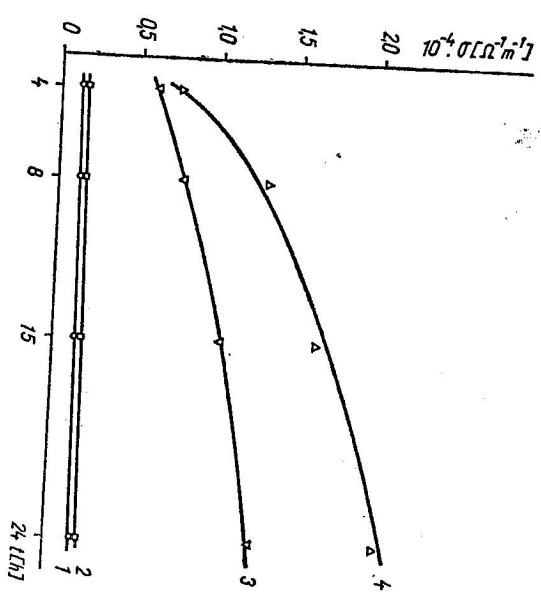
Obr. 6. Štruktúra vzorky pozorovaná optickým mikroskopom pri stonásobnom zväčšení. Ochranná atmosféra spekania: dusík. Teplota spekania: 200 °C. Doba spekania: 24 h. Veľkosť výhodiskových častíc: 0,1—0,5 mm.

mikroskope pri stonásobnom zväčšení (obr. 6 a 7). Na tento účel sme vzorky bežne pripravili, t. j. vybrúšili sme ich, mechanicky vyleštili a nakoniec leptali v činidle tohto zloženia: 100 ml destil. H_2O , 2 ml H_2SO_4 a 5 g CrO_3 . Pozorová-
d. Na obr. 8 je znázornená závislosť menej elektrickej vodivosti od doby spekania, pričom parametrami jednohlivých kriviek sú spekaacie teploty.

Veľku o danej závislosti možno povedať, že je rastúca v celej nami vyšetrova-nej oblasti spekácií dôb, hoci pri spekáciach teplotách 200 a 300 °C je vzrast veľmi nepatrný a stáva sa zreteľnejším iba pri spekáciach teplotách 350 a 400 °C. Aby sme zistili, či zmenu menej elektrickej vodivosti v závislosti od doby spekania spôsobila zmena koncentrácie volných nosičov náboja alebo zmena ich pohyblivosti, prípadne súčasná zmena obidvoch veličín, na časti vhodné vybraných vzoriek sme merali aj Hallovu konštantu. Meranie ukázalo (tab. 3), že pri spekáciach teplotách 200 a 300 °C zmenu menej elektrickej vodivosti prakticky spôsobuje iba zmena pohyblivosti volných nosičov náboja, kým pri spekáciach teplotách 350 a 400 °C ju spôsobuje súčasná zmena koncentrácie a pohyblivosti volných nosičov náboja. Keďže odôvodnenie uvedených výsledkov merania je v podstate podobné ako v odseku c, nebudeme sa ním bližšie zaoberať.



Obr. 7. Štruktúra vzorky pozorovaná optickým mikroskopom pri stonásobnom zväčšení. Ochranná atmosféra spekania: dusík. Teplota spekania: 400 °C. Doba spekania: 24 h. Veľkosť výhodiskových častíc: 0,1—0,5 mm.



Obr. 8. Závislosť menej elektrickej vodivosti od doby spekania pri rozličných teplotách spekania; 1—200 °C, 2—300 °C, 3—350 °C, 4—400 °C. Ochranná atmosféra spekania: dusík. Veľkosť výhodiskových častíc: 0,1—0,5 mm.

V. ZÁVER

Z nameraných výsledkov vyplýva, že mernú elektrickú vodivosť lisovaného antimonidu kadmatého možno ovplyvniť veľkosťou východiskových čiasto-
miery aj ochrannou atmosférou, teplotou a dobou spekania vzoriek, ale do istej
interpretáciu všetkých nameraných výsledkov.

Nakoniec si pokladám za miu povinnosť poďakovať Dr. H. J. Goldsmidovi,
DfSc. z Bath University, ktorý mi počas môjho študijného pobytu vo Veľkej
Británii poskytol a sprostredkoval mnohé veľmi cenné informácie a rady
k práci, Ing. I. Štouračovi, DfSc. z ÚFTL ČSAV za námiet pre túto prácu
a ÚFTL ČSAV v Prahe za starostlivé vyhovovenie liateho CdSb.

LITERATÚRA

- [1] Halla F., Adler J., Zs. Anorg. Allgem. Chem. 185 (1928), 184.
- [2] Halla F., et al., Zs. Anorg. Allgem. Chem. 214 (1933), 196.
- [3] Ölander A., Z. Krist. 91 (1935), 243.
- [4] Ölander A., Z. Phys. Chem. A 173 (1935), 284.
- [5] Almin K. E., Acta Chem. Scand. 2 (1948), 400.
- [6] Toman K., Czech. J. Phys. B 13 (1963), 431.
- [7] Justí E., Lautz G., Zs. f. Naturforschg. 7a (1952), 191.
- [8] Justí E., Lautz G., Zs. f. Naturforschg. 7a (1952), 602.
- [9] Mooser E., Pearson W., J. Electronics 1 (1956), 1608.
- [10] Mooser E., Pearson W., J. Electronics 1 (1956), 628.
- [11] Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd Ed., Cornell University Press,
New York 1945.
- [12] Pauling L., J. Phys. Chem. 56 (1952), 361.
- [13] Pauling L., Proc. Nat. Acad. Sci. 36 (1950), 533.
- [14] Goodman C. H. L., J. Phys. Chem. Solids 6 (1958), 306.
- [15] Гусев С. М., Ракин Г. В., Физ. тверд. тела 4 (1962), 2328.
- [16] Štourač I., Czech. J. Phys. B 17 (1967), 543.
- [17] Пидар И. М., Анагичук Л. И., Термoelectricность соелетма, подгитроодитуро.
Илр. АН СССР, Москва 1963, 69.
- [18] Гусев С. М., Ракин Г. В., Термoelectricность соелетма, подгитроодитуро.
АН СССР, Москва 1963, 74.
- [19] Миклош Р., Elektrotechnický časopis SAV 1 (1970), 59.
- [20] Станчикра Т. С., Стрибанс Л. С., Ж. тех. фиа. 28 (1958), 484.
- [21] Нрубй А., Кубелк I., Štourač I., Czech. J. Phys. B 17 (1967), 426.
- [22] Silvestri V. J., J. Phys. Chem. 64 (1960), 826.

Došlo 29. 3. 1971

246

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PRESSED CADMIUM ANTIMONIDE POWDERS

Pavel Mikloš

Summary

The paper describes the influence of the grain size of the initial material, the sintering temperature and time as well as the protective atmosphere of sintering on the conductivity of the binary intermetallic semiconducting compound CdSb with the content of 0.65 at. % of Ag, prepared by the method of cold pressing (pressing temperature was approximately 20 °C). Results of measurements are discussed in detail and their physical interpretation is given.