

¹Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 76018, Україна;

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна.

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ ЛЕГОВАНОГО *Sb* І *Bi*

*Проведено рентгенографічні дослідження та вимірювання термоелектричних параметрів (коефіцієнта термоЕРС α і питомої електропровідності σ) легованого сурмою та вісмутом телуриду свинцю. Встановлено, що більш оптимальні для використання в термоелектричних генераторах властивості мають зразки *PbTe:Sb* з вмістом домішки 0.3 ат.%, питомою електропровідністю яких становить $\sigma \approx 700$ (Ом·см)⁻¹, а коефіцієнт термоЕРС $\alpha \approx 300$ мкВ/К, що забезпечує термоелектричну потужність $\alpha^2\sigma$ більше 50 мкВт/см К².*

Ключові слова: пльомбум телурид, термоелектричні властивості, легування.

*X-ray investigations of antimony and bismuth doped lead telluride have been performed and its thermoelectric parameters (the Seebeck coefficient α and electric conductivity σ) have been measured. It has been established that more optimal properties for use in thermoelectric generators are inherent in *PbTe:Sb* samples with impurity content 0.3 at.% whose electric conductivity is $\sigma \approx 700$ (Ohm·cm)⁻¹, and the Seebeck coefficient $\alpha \approx 300$ μ V/K, assuring thermoelectric power $\alpha^2\sigma$ higher than 50 μ W/cm K².*

Key words: lead telluride, thermoelectric properties, doping.

Вступ

В результаті багатьох експериментальних і теоретичних досліджень [1-3] показано, що домішки елементів V групи, особливо *Sb* і *Bi*, дозволяють значно покращити параметри телуриду свинцю, який широко використовується для створення термоелектричних перетворювачів енергії, що працюють у діапазоні температур (500-800 К).

Окрім інших параметрів, вплив домішки на термоелектричні характеристики кристалів суттєвим чином залежить від способу підготовки дослідних зразків. У більшості відомих робіт, зокрема [2, 3], досліджувались монокристалічні або вирізані з полікристалічних зливків зразки. Проте, для термоелектричних перетворювачів переважно використовують термоелементи, виготовлені металокерамічними методами. Тому дослідження зразків, отриманих шляхом пресування порошкоподібного *PbTe:Sb* (*Bi*), представляє значно більший практичний інтерес.

У даній роботі досліджено структурні і термоелектричні властивості зразків, отриманих шляхом пресування порошкоподібного *PbTe:Sb* та *PbTe:Bi* з концентрацією домішки в діапазоні (0.0-1.0) ат.% *Sb* (*Bi*).

Методика експерименту

Синтез телуриду свинцю, бездомішкового та легованого вісмутом і сурмою в кількості 0.1, 0.3, 1.0 ат.%, проводили методом сплавлення у кварцових ампулах, вакуумованих до тиску $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Як

вихідні компоненти використовували очищені Pb , Te , Sb та Bi . Отримані зливки подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру (0.05 – 0.5) мм, пресували під тиском 0.5 ГПа. Отримані циліндричної форми зразки з $d = 5$ мм та $h \approx 8$ мм піддавали відпалу на повітрі при температурі $T = 500$ К на протязі 5 год.

Величину коефіцієнта Зеєбека S і питому електропровідність σ визначали за стандартною методикою, детально описаною у роботі [1]. Зразок розміщували між двома мідними стержнями, поміщеними у піч, яка його нагріває до заданої температури. Градієнт температури на зразку (≈ 10 °С) створювався додатковою пічкою на одному з мідних стержнів. Вимірювання температури проводили двома хромель-алюмелевими термопарами, поміщеними в отвори у зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги. При цьому одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовідвід.

Для рентгенівських досліджень перемелений матеріал наносився рівномірним шаром на аморфну плівку для рентгенівських експериментів на проходження за допомогою аморфного клею та фіксувався іншою плівкою у спеціальній кюветі. Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье методом на проходження ($CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання; увігнутий Ge -монохроматор (111) типу Іоганна; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів $10.000 \leq 2\theta \leq 125.185$ з кроком $0.015^\circ 2\theta$; крок детектора $0.480^\circ 2\theta$, час сканування в кроці 100-230 с, температура при зйомці $T = (297.6 \pm 0.3)$ К, $U = 40$ кВ, $J = 35$ мА). Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4).

Результати експерименту

$PbTe:Sb$. Результати проведених рентгенофазових досліджень представлені на рис. 1. Дифракційних ліній від окремих компонентів (свинець, телур) чи їх оксидів не виявлено. При співставленні отриманих дифрактограм з теоретичною спостерігається відносне посилення одних та послаблення інших інтенсивностей лінії дифракційного відбивання. Також звертає на себе увагу немонотонна зміна параметра ґратки (a) зі збільшенням кількості введених атомів стибію (рис. 1, б). До концентрації домішки 0.2 ат.% Sb спостерігається зростання величини a $PbTe$, а при концентрації > 0.3 ат.% Sb - зменшення.

Термоелектричні зразки володіли n -типом провідності (рис. 2). Питома електропровідність для легованого 0.3 ат. % Sb телуриду свинцю становить $\sigma \approx (700-800)$ (Ом·см)⁻¹. Коефіцієнт термоЕРС зменшується при збільшенні кількості введеної домішки, проте абсолютне значення залишається досить високим ($\alpha \approx (250-300)$ мкВ/К при $T \approx 500$ К). Збільшення концентрації домішки до 1.0 ат. % Sb призводить до суттєвого зменшення як коефіцієнта термоЕРС, так і питомої електропровідності досліджуваних зразків.

$PbTe:Bi$. Результати проведених рентгенографічних досліджень представлені на рис. 3-4. Бездомішковий телурид свинцю (зразок 13-1) характеризується наявністю однієї фази структурного типу $NaCl$ з параметром елементарної ґранецентрованої кубічної комірки $a=6.4595(3)$ Å та просторовою групою $Fm-3m$. Цей параметр елементарної комірки добре узгоджується із прецизійними структурними дослідженнями, виконаними нейтронографічно, на зразках $PbTe$ чистотою вихідних речовин > 99.999 ат. % [4].

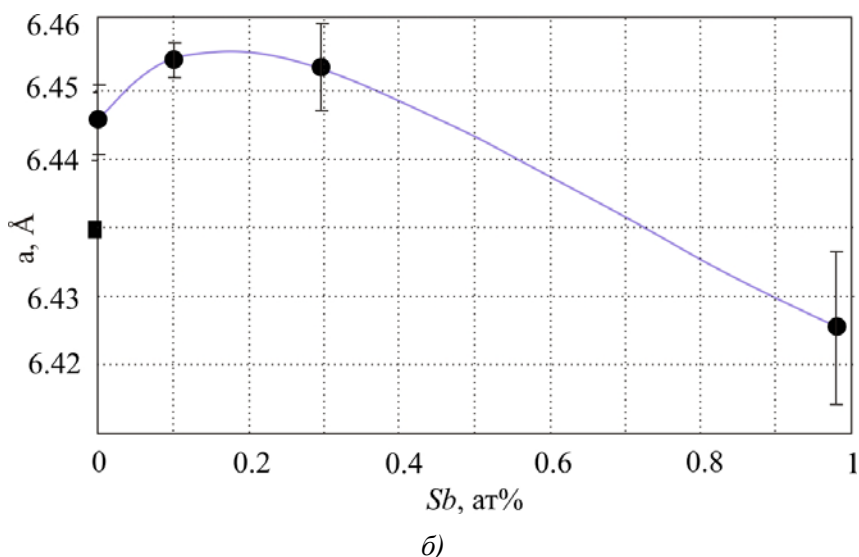
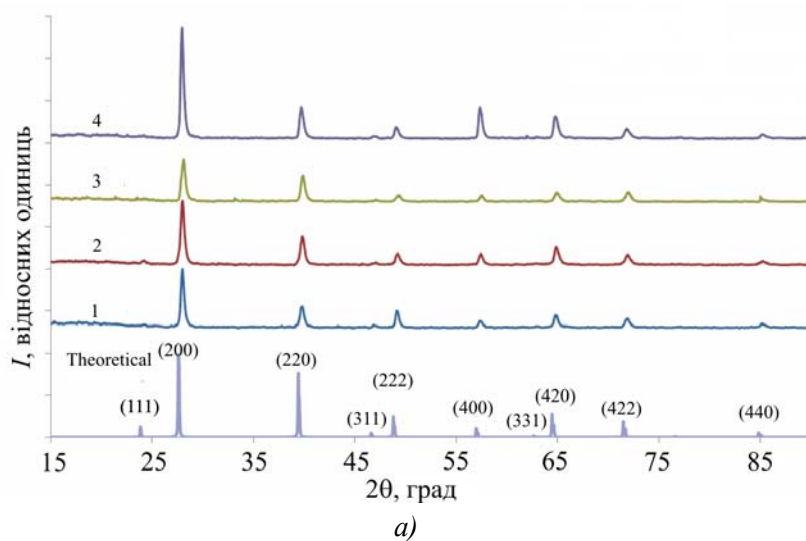


Рис. 1. (а) Порівняльні дифрактограми плюмбум телуриду з різним вмістом домішки сурми; 1-зр. 12-1(PbTe), 2-зр. 12-2(PdTe+0.1at.% Sb), 3- зр. 12-3(PdTe+0.3at.% Sb), 4- зр. 12-4(PdTe+1.0 at.% Sb) (б) залежність періоду елементарної комірки a досліджуваних зразків PbTe:Sb від вмісту домішки Sb.

Аналіз дифрактограм легуваних зразків дозволяє зробити висновок про наявність у них включень іншої фази – $Pb_{1-x}Bi_x$ (структурний тип Cu , просторова група $Fm-3m$) (рис. 4). Проте, зважаючи на точність рентгенівського фазового аналізу, яка становить зазвичай $\sim 3-5\%$, а у випадку для речовин із високосиметричною ґраткою (кубічна, тетрагональна, гексагональна сингонії) із малими параметрами елементарної комірки – від 1% , однозначно стверджувати про наявність додаткової фази можна лише у зразку 13-4, для якого вміст фази $Pb_{1-x}Bi_x$ становить ≈ 1.4 мас. %. Параметр елементарної комірки цієї фази у зразку 13-4 становить $4.9626(5)$ Å. Для чистого Pb (чистота 99.999 %) параметр $a = 4.951$ Å [4], а для фази $Pb_{0.85}Bi_{0.15}$, згідно [5], $a = 4.9650$ Å. Тобто, у нашому випадку для фази $Pb_{1-x}Bi_x$, параметр a має проміжне значення, і склад фази, ймовірно, є $\approx Pb_{0.9}Bi_{0.1}$.

Як і для інших досліджуваних нами матеріалів на основі PbTe [6], синтезованих за аналогічною методикою, на дифрактограмах спостерігається відносно підсилення одних та послаблення інших інтенсивностей рефлексів у порівнянні з теоретичною дифрактограмою PbTe.

Найбільш чітко це проявляється у зміні співвідношення піків дифракційного відбивання $I(200)/I(220)$.

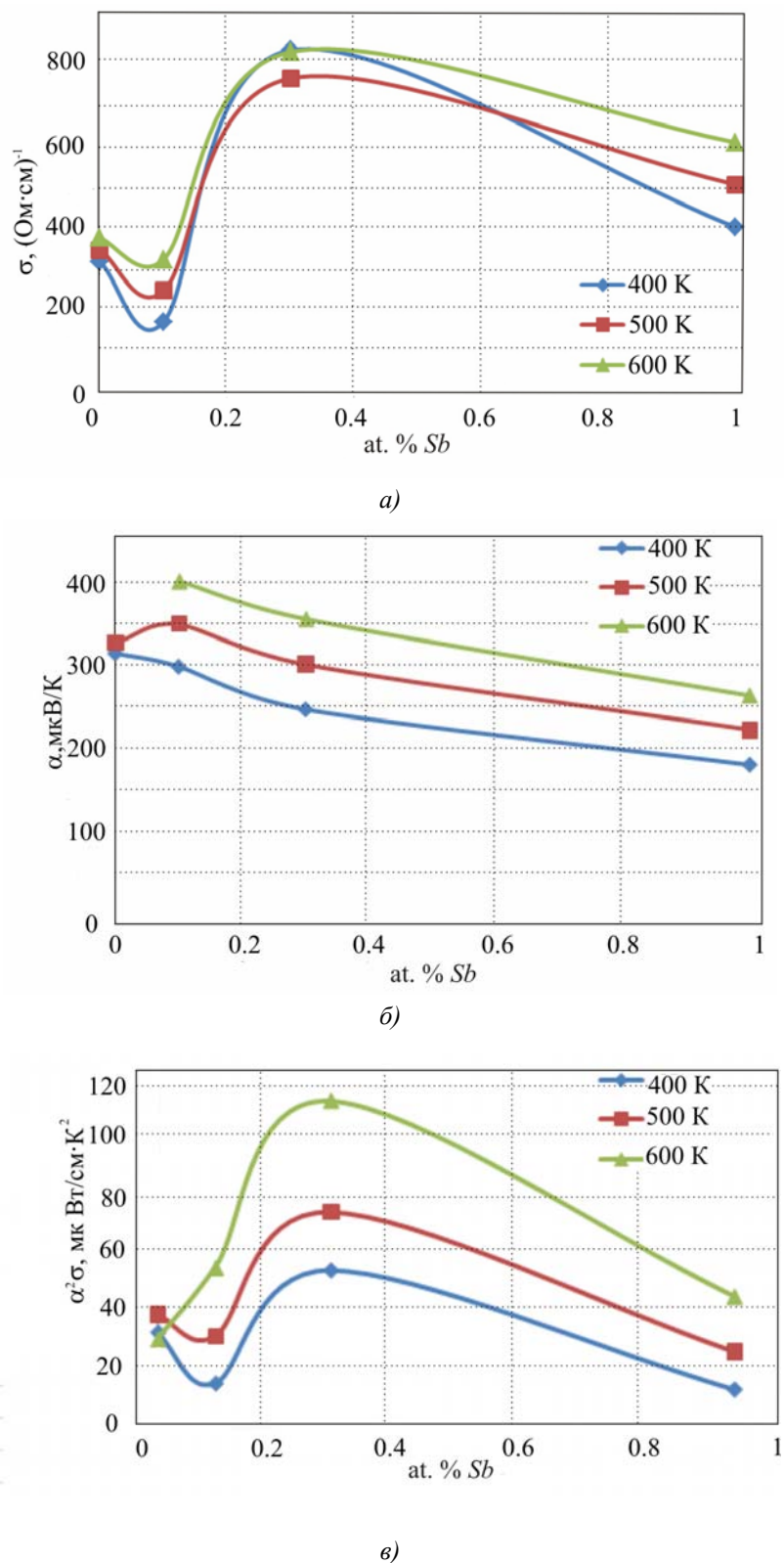
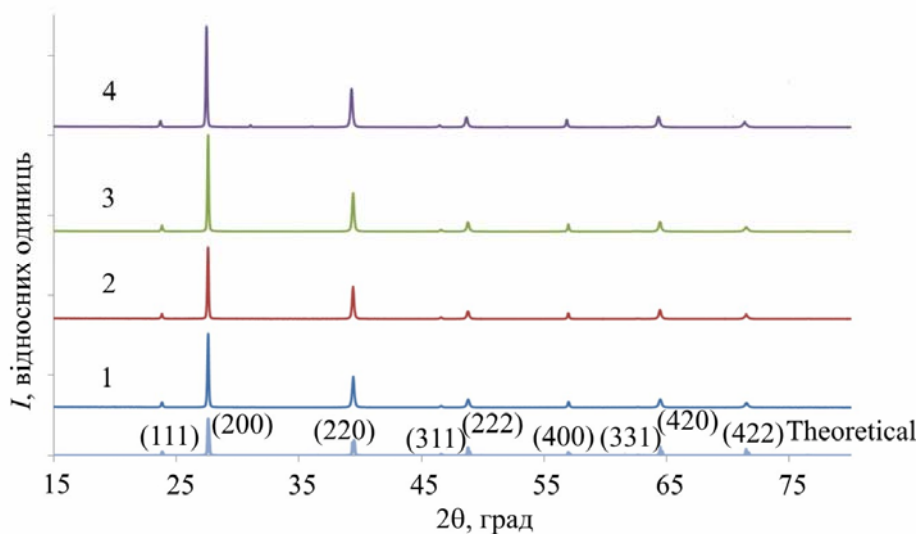
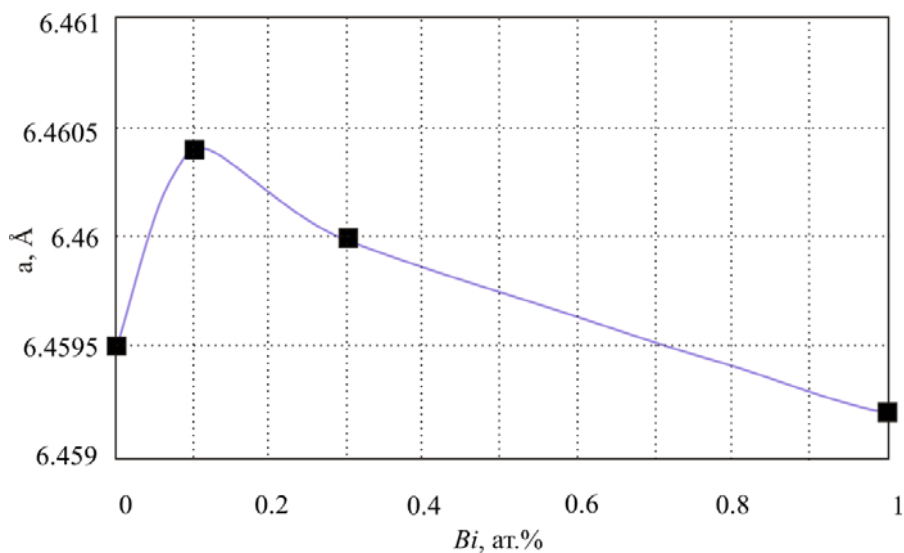


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності – а), коефіцієнта Зеєбека – б), питомої термоелектричної потужності – в) легованого PbTe від вмісту Sb при різних температурах T , K: 400 – \blacklozenge , 500 – \blacksquare , 600 – \blacktriangle .



a)



б)

Рис. 3. (а) Порівняльні дифрактограми пльомбум телуриду з різним вмістом домішки бісмуту; 1-зр. 13-1(PbTe), 2-зр. 13-2(PdTe+0.1ат.% Bi), 3- зр. 13-3(PdTe+0.3ат.% Bi), 4- зр. 13-4(PdTe+1.0 ат.% Bi) (б) залежність періоду елементарної комірки a досліджуваних зразків PbTe:Bi від вмісту домішки Bi.

При порівнянні параметрів елементарної комірки основної фази для зразків з різною концентрацією Bi, спостерігається деякий ріст величини a (рис. 3,б) при вмісті бісмуту 0.1 ат.%, та наступне її зменшення при збільшенні вмісту домішки.

Результати вимірювання коефіцієнта термоЕРС та електропровідності представлено на рис.5, а та рис. 5, б, а розраховану на їх основі термоелектричну потужність – на рис. 5, в. Всі зразки володіли n -типом провідності. Питома електропровідність зростає від значень $\sigma \approx (100-200)$ (Ом·см)⁻¹ для бездомішкового до $\sigma \approx 600$ (Ом·см)⁻¹ для легованого 0.3 ат. % Bi телуриду свинцю. Коефіцієнт термоЕРС для зразка з такою концентрацією домішки має мінімум. Аналізуючи термоелектричну потужність досліджуваних зразків, видно, що найвищою вона є для зразка 13-2 з вмістом домішки 0.1 ат.% Bi.

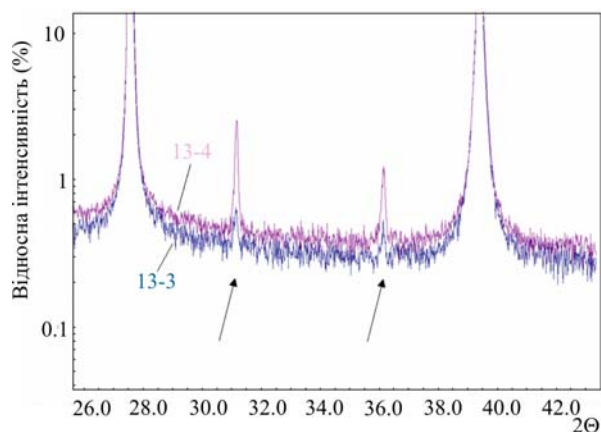


Рис. 4. Порівняння експериментальних дифрактограм зразків 13-3 і 13-4. Стрілкою відзначено рефлекси від фази $Pb_{1-x}Bi_x$ (структурний тип Cu , просторова група $Fm-3m$). Для кращого вигляду вісь ординат представлена у логарифмічному масштабі.

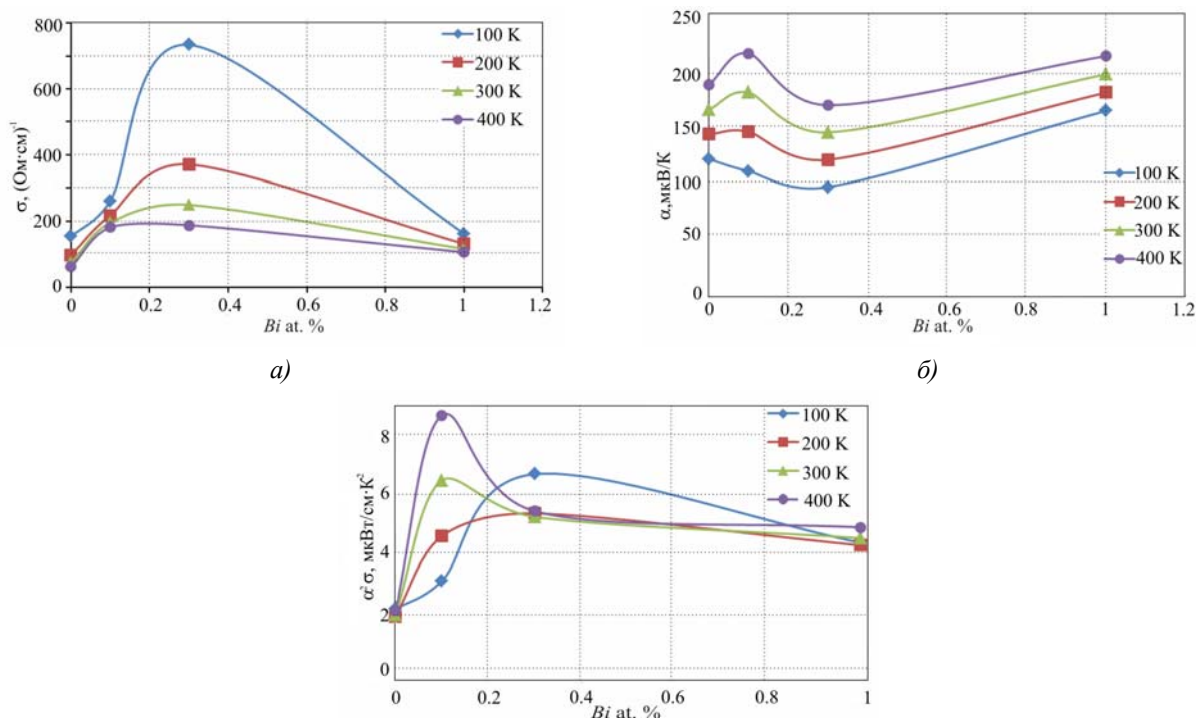


Рис. 5. Залежність питомої електропровідності – а), коефіцієнта Зеебека – б), питомої термоелектричної потужності – в) легованого $PbTe$ від вмісту Bi при різних температурах T , K : 100 – \diamond , 200 – \blacksquare , 300 – \blacktriangle , 400 – \bullet .

Аналіз отриманих результатів дослідження

Відносна зміна співвідношень інтенсивностей лінії дифракційного відбивання у досліджуваних матеріалах з різним вмістом домішки (рис. 1, 3) може бути пояснена наявністю орієнтаційної напрямленості кристалітів, утворених в процесі кристалізації розплаву, і яка не була повністю зруйнована в процесі підготовки порошку для аналізу [6]. Можливим поясненням немонотонної концентраційної залежності сталої ґратки $PbTe:Bi$ та $PbTe:Sb$ є різні механізми входження домішкових атомів (Bi , Sb) у кристалічну ґратку плюмбум телуриду при різних рівнях легування. Якщо припустити, що n -тип отриманого бездомішкового $PbTe$ зумовлений вакансіями

телуру, то введення до 0.3 ат.% Sb чи 0.1 ат.% Bi призводить до їх заповнення атомами домішки, що і спричинює зростання параметра елементарної комірки. При концентрації рівній 0.1 ат.% у випадку Bi та 0.3 ат.% у випадку Sb всі вакансії телуру заповнюються домішковими атомами, що і зумовлює максимальне значення параметра a . При концентраціях > 0.1 ат.% Bi (> 0.3 ат.% Sb) – добудовується вже як катіонна, так і аніонна підґратки, в яких вакансії в значних концентраціях відсутні, а деяке зменшення величини параметра елементарної комірки зумовлено тим, що сума іонних радіусів Bi^{3+} (Sb^{3+}) та Bi^{3-} (Sb^{3-}) є, хоч і не суттєво, та все ж дещо меншою, ніж сума іонних радіусів Pb^{2+} та Te^{2-} . Так згідно [7] $r_{\text{іон}}(Sb^{3+}) + r_{\text{іон}}(Sb^{3-}) = 2.98 \text{ \AA}$, $r_{\text{іон}}(Bi^{3+}) + r_{\text{іон}}(Bi^{3-}) = 3.33 \text{ \AA}$, тоді як $r_{\text{іон}}(Pb^{2+}) + r_{\text{іон}}(Te^{2-}) = 3.36 \text{ \AA}$.

Варто зазначити, що за умови реалізації представленого механізму входження домішки у кристалічну ґратку телуриду при концентраціях атомів стибію < 0.3 ат.% та бісмуту < 0.1 ат.% їх розташування у вакантному аніонному вузлі зумовлюватиме зменшення холлівської концентрації носіїв на одиницю. Проте, через високу діелектричну проникність, ефективність розсіювання носіїв зарядженими центрами у $PbTe$ є меншою у порівнянні з деформаціями ґратки, зумовленими точковими дефектами. Тобто, при однакових концентраціях вакансії телуру, які відносно сильно деформують ґратку, значно активніше розсіюють носії аніж йони домішки, деформації ґратки в околі яких повинні б бути меншими. Таке твердження частково підтверджується результатами роботи [8], у якій показано, що кулонівський потенціал вакансій телуру значно менше впливає на рухливість носіїв, ніж його короткодіюча складова. Отже, можна припустити, що зменшення концентрації носіїв компенсується ростом їх рухливості, що й призводить до росту електропровідності у зразку з 0.3 ат.% Sb чи 0.1 ат.% Bi у порівнянні з нелегованим матеріалом.

При вмісті домішки близько 1 ат.% велика концентрація йонів стибію (бісмуту) у обох підґратках зумовлює як зменшення концентрації носіїв, так і зростання ролі механізму розсіювання на йонізованих домішках внаслідок значного збільшення кількості розсіюючих центрів, що і є причиною зменшення електропровідності зразків.

Також варто зазначити, що у випадку реалізації іншого можливого механізму входження домішки у кристалічну ґратку плюмбум телуриду, а саме добудови катіонної підґратки, повинна б утворюватись значна кількість вакансій телуру, що зумовлюватиме зменшення параметра ґратки з ростом кількості введеного бісмуту, а, отже, пояснити наявність максимуму величини a на рис. 1 та рис. 3 буде складно.

Зважаючи на наявність у $PbTe:Bi$ додаткової фази, важливим питанням є визначення її впливу на термоелектричні властивості зразків. Причиною утворення включень $Pb_{1-x}Bi_x$ може бути наявність у синтезованому матеріалі надстехіометричного свинцю, що у нелегованому $PbTe$ і зумовлює виникнення значної кількості вакансій телуру. У одній з наших попередніх робіт встановлено [9], що додаткові фази, які утворюються в синтезованих зливках, у пресованому та відпаленому зразку можуть вже не проявлятися. Тому, перед тим як притягувати факт наявності включень $Pb_{1-x}Bi_x$ до пояснення отриманих залежностей, варто провести рентгенографічні дослідження саме тих зразків, на яких проводили вимірювання, тим більше, що якихось аномальних числових значень величин α чи σ , які могли б бути зумовлені наявністю додаткової фази, не виявлено.

Висновки

1. Проведено рентгенографічні дослідження та вимірювання термоелектричних параметрів легованого сурмою і бісмутом телуриду свинцю у діапазоні концентрацій домішки 0.0-1.0 ат.% Sb (Bi).
2. Показано, що легування зумовлює підвищення основних термоелектричних характеристик матеріалу. Зокрема для $PbTe:Sb$ при вмісті домішки 0.3 ат.% питома електропровідність становить ≈ 700 (Ом·см)⁻¹, а коефіцієнт термоЕРС ≈ 300 мкВ/К. Для $PbTe:Bi$ оптимальною концентрацією домішки є 0.1 ат.% Bi

при якій $\sigma \approx 600$ (Ом·см)⁻¹ і $\alpha \approx 150$ мкВ/К.

3. Встановлена немонотонність зміни параметра ґратки зі збільшенням вмісту атомів стибію (вісмуту), яку пояснено відмінними механізмами входження домішки у кристалічну ґратку *PbTe*: до концентрації 0.3 ат.% *Sb* (0.1 ат.% *Bi*) відбувається заповнення атомами стибію (вісмуту) вакансій телуру, а при вищих концентраціях – одночасна побудова аніонної та катіонної підґраток.

Висловлюємо вдячність д.ф.-м.н. Криськову Ц.А. (Кам'янець-Подільський державний університет) за синтез матеріалів та д.ф.-м.н., Мудрому С.І. (Львівський національний університет імені Івана Франка) за проведення рентгенографічних досліджень.

Робота виконана згідно наукових проектів МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185) та відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536).

Література

1. Синтез, властивості і механізми легування сурмою термоелектричного телуриду свинцю *PbTe:Sb* / Д.М. Фреїк, Ц.А. Криськов, І.В. Горічок [і др.] // Термоелектрика, №2.- 2013- С.44–52.
2. Borisova L.D.. Thermoelectric Properties of Impurity Doped *PbTe* // Phys. stat. sol. (a), 53, – P. K19–K22 (1979).
3. Jaworski Chr., Tobola J., Levin E.M., Schmidt-Rohr Kl., Heremans J.. Antimony as an amphoteric dopant in lead telluride // Physical Review B, 80, – P. 125208-1–125208-10 (2009).
4. Bouad N., Chapon L., Marin Ayrat R.M., Bourée Vigneron F., Tédénac J.C. Neutron powder diffraction study of strain and crystallite size in mechanically alloyed *PbTe* // J. Solid State Chem. (2003) 173, – P.189-195.
5. Che G.C., Ellner M. Phase diagram of *Bi-Pb-Tl* ternary system // Acta Metall. Sin. Engl. Ed. (Ser. B) 1992, P. 5-221.
6. Freik D.M., Gorichok I.V., Dykun N.I., Lysyuk Yu.V.. Journal of Thermoelectricity, 2, 42 (2011).
7. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. / Б.И. Болтакс // – Наука. Ленинград, 384 с. (1972).
8. Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца / Д.М. Заячук // Физика и техника полупроводников 31(2) С. 217-221 (1997).
9. Фазовий склад термоелектричних матеріалів на основі твердих розчинів *PbTe-Sb₂Te₃*, *PbTe-Bi₂Te₃* / Д.М. Фреїк, С.І. Мудрий, І.В. Горічок [і др.] // Фізика і хімія твердого тіла, 14(4), 831 (2013).

Надійшла до редакції 30.05.2014