

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.С. Криницький

Термоелектричні властивості твердих розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (Sb_2Te_3) на основі плюмбум телуриду із малим вмістом легуючого компонента

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
76001, Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, e-mail: oleksandr.krynytsky@gmail.com

Представлено результати комплексного дослідження фазового складу і термоелектричних властивостей твердих розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ на основі плюмбум телуриду із (0,1-0,5) мол.% Bi_2Te_3 (Sb_2Te_3). Встановлено їх залежність від хімічного складу та температури за заданих умов синтезу сплавів та їх наступних відпалу і приготування взірців та величини фракцій компонентів.

Ключові слова: плюмбум телурид, термоелектрика, тверді розчини, технологія.

Стаття поступила до редакції 11.04.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

Плюмбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній області температур (500–850) К, а Bi_2Te_3 і Sb_2Te_3 при кімнатних температурах 300К. Заміщуючи йони плюмбуму, елементами п'ятої групи Періодичної таблиці (Bi, Sb), які у валентній оболонці мають на один електрон більше у порівнянні з атомом Pb, віддають його у зону провідності, що зумовлює ріст концентрації вільних носіїв n-типу та питомої електропровідності. Крім того у твердих розчинах $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (Sb_2Te_3), термоелектричні властивості можуть бути значно кращими, за рахунок зменшення теплопровідності внаслідок ефективного розсіювання фононів на точкових дефектах кристалічної ґратки.

Область існування твердих розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ зі сторони сполуки PbTe було досліджено у працях [1-2] методами рентгенографії та металографії. Зокрема, проведені у роботі [2] встановлено, що тверді розчини $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ є однофазними до концентрації (3-5) моль.% Bi_2Te_3 і мають кубічну структуру типу NaCl. За даними [3] межа області розчинності Sb_2Te_3 у PbTe складає ~2 мол.%, а [4] ~(4,5-5) мол.%. Sb_2Te_3

Відомо, що термоелектрична добротність (Z) матеріалу визначається коефіцієнтом термо-ЕРС (S), питомою електропровідністю (σ) та сумою

електронної (χ_e) та ґраткової (χ_r) складових теплопровідності ($\chi = \chi_e + \chi_r$) через співвідношення $Z = S^2\sigma/\chi$. Зрозуміло, що велике Z, за значенням якого визначається комерційне використання термоелектричного матеріалу, залежить від S і σ , які є чутливими до природи електронних станів. При цьому зменшення складових теплопровідності, які визначаються фононним спектром кристалу (χ_r) і концентрацією носіїв заряду (χ_e), є одним із ефективних напрямків підвищення значення термоелектричних добротності. У зв'язку із цим йде пошук нових сполук із складними кристалічними структурами, для яких характерна низька теплопровідність [5-6].

У даній роботі досліджено структурні і термоелектричні властивості твердих розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (Sb_2Te_3) за малого вмісту легуючих компонентів Bi_2Te_3 (Sb_2Te_3).

I. Методика експерименту

Синтез твердих розчинів проводили методом сплавлення у кварцових ампулах вакуумованих до тиску $2 \cdot 10^{-4}$ Па. У якості вихідних компонентів використовували очищені Pb, Te, та Bi, Sb. Отримані злитки 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

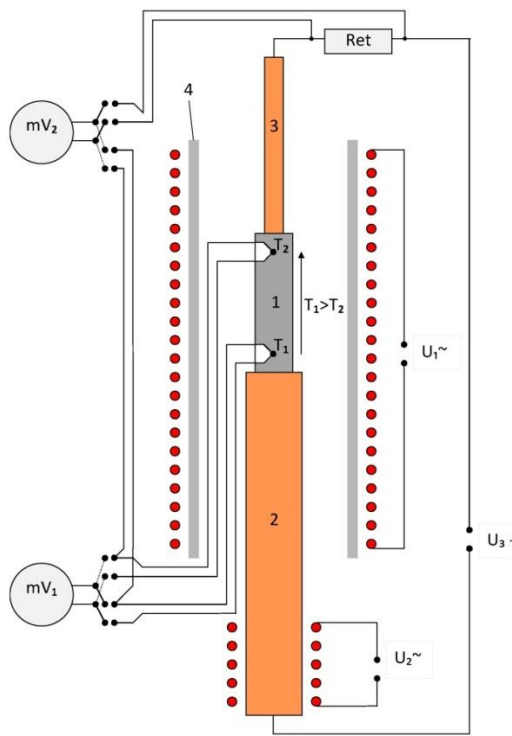


Рис. 1. Установка для вимірювання коефіцієнта термо – ЕРС та питомої електропровідності. 1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка [7].

температурі $T = 500$ К на протязі 5 год. для подальшого вимірювання.

Величину коефіцієнта Зеебека S і питому електропровідність σ визначали за стандартною методикою на установці схема якої наведена на рис.1. Зразок затискається двома мідними стержнями поміщеними у піч U_1 , яка нагріває зразок до заданої температури вимірювання. На один з мідних стержнів намотано піч U_2 для створення градієнту температури (≈ 10 °С) на зразку. Вимірювання температури проводили двома ХА-термопарами поміщеними в отвори висверлені у зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад

напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги U_3 . При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовід.

Для рентгенівських досліджень об'ємні зразки розтиралися в агатовій ступці. Отриманий порошок наносився рівномірним шаром на спеціальну аморфну плівку за допомогою аморфного клею та фіксувався другою плівкою у 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 Гіньє, методом на проходження ($CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання; увігнутий Геммохроматор (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).

II. Результати досліджень

2.1. Фазовий склад і структура.

2.1.1. Система PbTe- Bi_2Te_3 . Досліджені зразки виявилися практично однофазними. Результати рентгеноструктурного аналізу подано у табл. 1 та показано на рис. 2. На зразку який використовувався для подальшого порівняння PbTe № 15-0 основною фазою є PbTe структурного типу NaCl (просторова група $Fm-3m$), а додатковою – Pb (СТ Cu, просторова група $Fm-3m$). Уточнений параметр елементарної комірки фази PbTe добре узгоджується із прецизійними структурними дослідженнями, виконаними нейтронографічно, на зразках PbTe чистотою вихідних речовин $> 99,999$ ваг. % [8], в той

Таблиця 1

Параметр елементарної комірки твердих розчинів PbTe- Bi_2Te_3				
№ зр.	Опис зразка	Основна фаза	Параметр елементарної комірки a , Å	Додаткова фаза
15-0	PbTe	PbTe	6,4597(3)	Pb ПГ $Fm-3m$
15-1	PbTe + 0,1 % Bi_2Te_3	$Pb_{1-x}Bi_xTe$	6,4588(3)	Te ПГ $P3_121$
15-2	PbTe + 0,3 % Bi_2Te_3	СТ NaCl	6,4593(3)	–
15-3	PbTe + 0,5 % Bi_2Te_3	ПГ $Fm-3m$ $Z = 4$	6,4594(3)	–

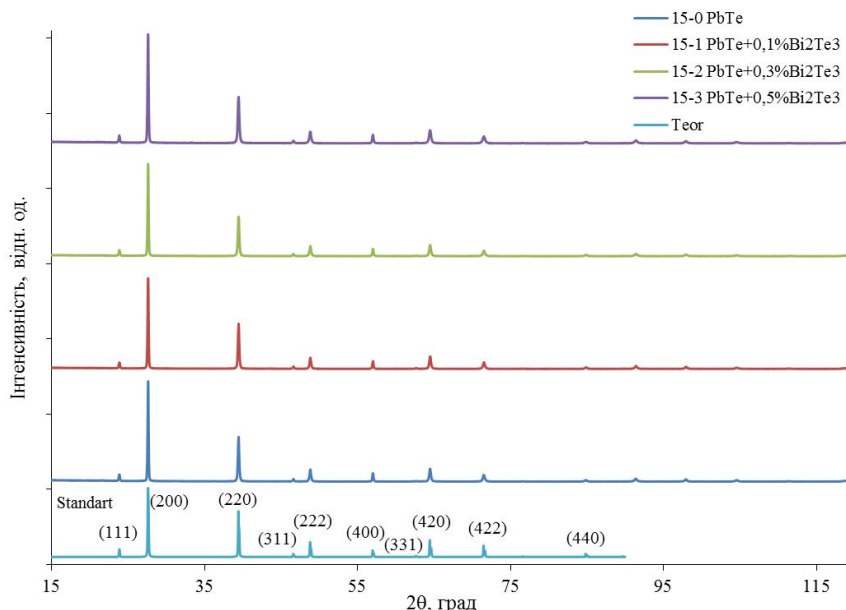


Рис 2. Порівняльні дифрактограми п्लомбум телуриду з різним вмістом Bi_2Te_3

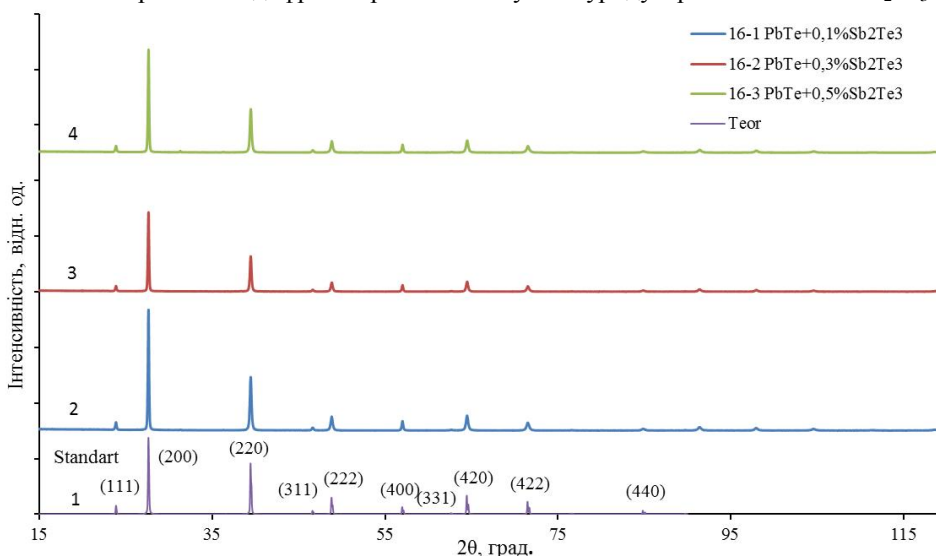


Рис 3. Порівняльні дифрактограми п्लомбум телуриду з різним вмістом Sb_2Te_3

час як для додаткової фази – чистого п्लомбуму, уточнений параметр елементарної гранецентрованої кубічної комірки $a = 4,9509(7) \text{ \AA}$, що повністю збігається із таким для чистого Pb (чистота 99,999 %) (параметр $a = 4,951 \text{ \AA}$ [8]).

При додаванні Bi_2Te_3 , можна відзначити тенденцію до зменшення параметру елементарної комірки a , хоча в межах похибки наведеної в дужках після значення параметру елементарної комірки a (табл. 1), для зразків № 15-1, 15-2 та 15-3 період практично такий самий. Можна вважати, що бісмут заміщає п्लомбум з огляду на радіуси атомів (ковалентні радіуси для Pb $1,47 \text{ \AA}$, для Bi – $1,46 \text{ \AA}$; атомні радіуси для Pb – $1,75 \text{ \AA}$, для Bi – $1,70 \text{ \AA}$).

2.1.2. Система $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$. Результати рентгеноструктурного аналізу твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ подано у табл. 2 та показано на рис. 3. Практично однофазним можна вважати лише зразок № 16-1 $\text{PbTe} + 0,1 \text{ \% } \text{Sb}_2\text{Te}_3$, що містить у якості додаткової фази у слідових кількостях чистий п्लомбум. Для цієї серії зразків також слід відмітити

незначну переважаючу орієнтацію (текстуру) зерен основної фази (вісь текстури [100]).

Структура типу NaCl складається із катіонної та аніонної підґраток (положення у правильних системах точок просторової групи $Fm-3m$ $4a$ для катіонів та $4b$ для аніонів, відповідно, згідно процедури стандартизації структурних даних). Октаедричні порожнини у даному випадку є замалими за об'ємом для включення в них йонів стибію. Приймаючи до уваги точковий стехіометричний склад PbTe згідно діаграми стану подвійної системи Pb–Te, утворення можливого твердого розчину може відбуватися лише за механізмом заміщення.

Зменшення параметру елементарної комірки a у порівнянні із чистою фазою PbTe (контрольний зразок № 15-0), яке особливо виражене для зразка № 16-2 $\text{PbTe} + 0,3 \text{ \% } \text{Sb}_2\text{Te}_3$, свідчить про утворення фази $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ (стибій заміщає п्लомбум з огляду на радіуси атомів (ковалентні радіуси для Pb $1,47 \text{ \AA}$, для

Таблиця 2

Результати рентгеноструктурного аналізу зразків системи PbTe-Sb₂Te₃

№ зр.	Опис зразка	Основна фаза	Параметр елементарної комірки <i>a</i> , Å	Додаткова фаза
15-0	PbTe	PbTe	6,4597(3)	Pb ПГ <i>Fm-3m</i>
16-1	PbTe + 0,1 % Sb ₂ Te ₃	Pb _{1-x} Sb _x Te	6,45905(25)	Pb ПГ <i>Fm-3m</i>
16-2	PbTe + 0,3 % Sb ₂ Te ₃		6,4583(3)	Te ПГ <i>P3₁21</i>
16-3	PbTe + 0,5 % Sb ₂ Te ₃	CT NaCl ПГ <i>Fm-3m</i> <i>Z</i> = 4	6,4591(3)	Pb ПГ <i>Fm-3m</i>

Sb – 1,38 Å; атомні радіуси для Pb – 1,75 Å, для Sb – 1,59 Å).

Згідно результатів уточнення заповнення позиції 4*a* статистичною сумішшю атомів Pb та Sb для зразка № 16-2 склад фази заміщення Pb_{1-x}Sb_xTe структурного типу NaCl є Pb_{3,95(5)}Sb_{0,05(5)}Te₄ (*G* (Pb) = 0,987(12), *G* (Sb) = 0,013(12)), в той час як для зразка № 16-3 склад фази заміщення Pb_{1-x}Sb_xTe є Pb_{3,69(4)}Sb_{0,31(4)}Te₄ (*G* (Pb) = 0,923(11), *G* (Sb) = 0,077(11)).

Однак, до таких даних щодо складу твердого розчину треба ставитися критично, зважаючи лише на дані РСА. Бачимо, що у випадку зразка № 16-2 отриманий склад фази Pb_{3,95(5)}Sb_{0,05(5)}Te₄ в межах стандартних відхилень може бути і взагалі ідеальним, тобто PbTe. Для підтвердження входження сурми у фазу PbTe треба зробити SEM/EDX (або рентгенофлюоресцентний) аналіз зерен фази, і поміряти електротранспортні властивості для визначення можливої зміни типу провідності при збільшенні вмісту сурми.

У випадку ж складу фази Pb_{3,69(4)}Sb_{0,31(4)}Te₄, отриманого при уточненні кристалічної структури фаз згідно даних дифракції полікристалу зразка № 16-3, ситуація стає ще більш проблематичною. Приймаючи формально заряд катіонів стибію +3, за такого складу отримуємо несходження електронного балансу (8,31⁺: 8⁻). Очевидно, можна припустити, що

внаслідок диспропорціювання частина стибію у вигляді аніонів заміщує телур в аніонній підґратці структури типу NaCl, з утворенням фази складу Pb_{1-x}Sb_xTe_{1-x}Sb_x та із точним електронним балансом. Однак завдяки тому, що Sb і Te мають близькі фактори розсіювання, визначити це із даних рентгенівської порошкової дифракції практично неможливо суто із фізичних причин.

Цікавим є проаналізувати параметри зміщення атомів в ізотропному наближенні (теплові коливання атомів в ізотропному наближенні) для катіонної та аніонної підґраток. Зведені результати їх значень, отримані в процесі уточнення кристалічної структури фаз методом Рітвельда, із врахуванням експериментальної корекції на абсорбцію, представлено у табл. 3.

Можна бачити, що катіонна підґратка є більш "мобільною", параметри зміщення атомів в ізотропному наближенні є приблизно в 1,5-2 рази вищими, ніж для аніонів телуру у правильній системі точок (ПСТ) 4*b* (1/2 1/2 1/2) просторової групи *Fm-3m*.

2.2. Термоелектричні властивості.

2.2.1. Система PbTe-Bi₂Te₃. Результати вимірювання питомої електропровідності та коефіцієнту Зеебека твердих розчинів представлено на рис. 4, 5. Для чистого PbTe (рис. 4,а) у досліджуваному діапазоні температур питома

Таблиця 3

Параметри зміщення атомів для основної фази структурного типу NaCl (ПГ *Fm-3m*) у досліджених зразках PbTe-Bi₂Te₃ (Sb₂Te₃)

№ зразка		15-0	15-1	15-2	15-3	16-1	16-2	16-3
ПСТ	Атоми	Параметри зміщення атомів в ізотропному наближенні <i>B</i> _{iso} (Å ²)						
4 <i>a</i> 0 0 0	Pb (Sb,Bi)	1,39(3)	1,23(3)	1,30(4)	1,21(3)	1,63(3)	1,13(4)	1,51(3)
4 <i>b</i> 1/2 1/2 1/2	Te	0,59(4)	0,48(4)	0,56(4)	0,41(4)	0,87(3)	0,40(5)	1,10(5)

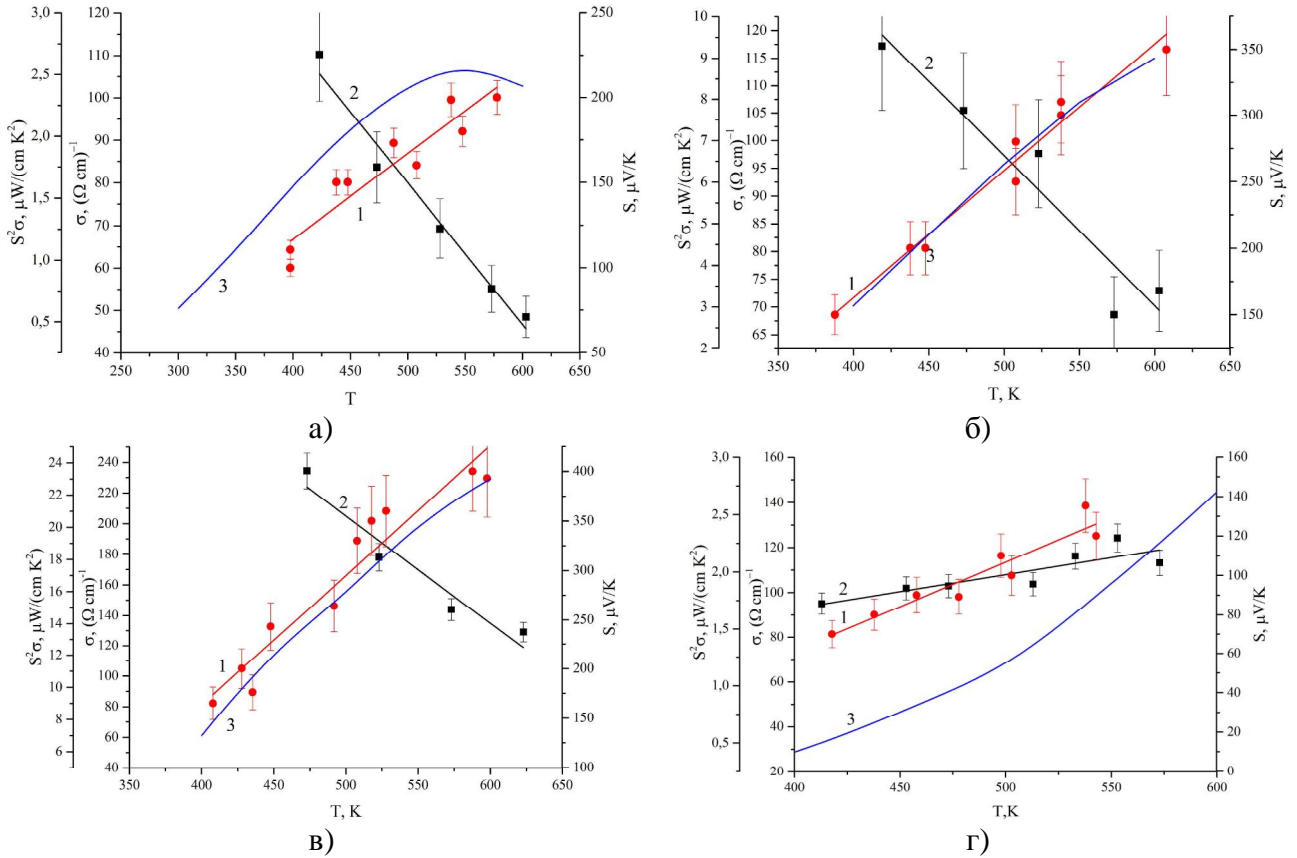


Рис. 4. Температурна залежність питомої електропровідності (σ -2), коефіцієнта Зеебека (S -1) та питомої термоелектричної потужності ($S^2\sigma$ -3) твердих розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ із мол.% Bi_2Te_3 : 0,0-(а); 0,1-(б); 0,3-(в); 0,5-(г).

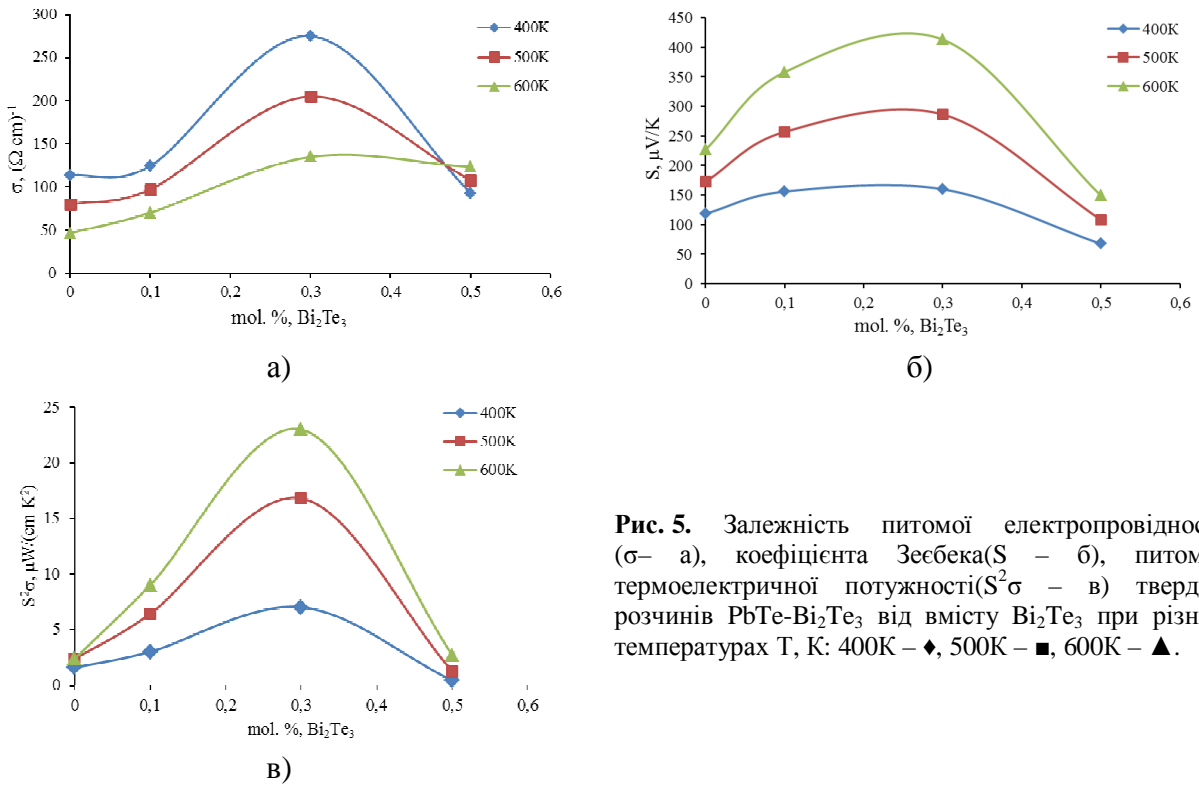


Рис. 5. Залежність питомої електропровідності (σ – а), коефіцієнта Зеебека (S – б), питомої термоелектричної потужності ($S^2\sigma$ – в) твердих розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ від вмісту Bi_2Te_3 при різних температурах T , К: 400К – \blacklozenge , 500К – \blacksquare , 600К – \blacktriangle .

Термоелектричні властивості твердих розчинів на основі пльомбум телуриду...

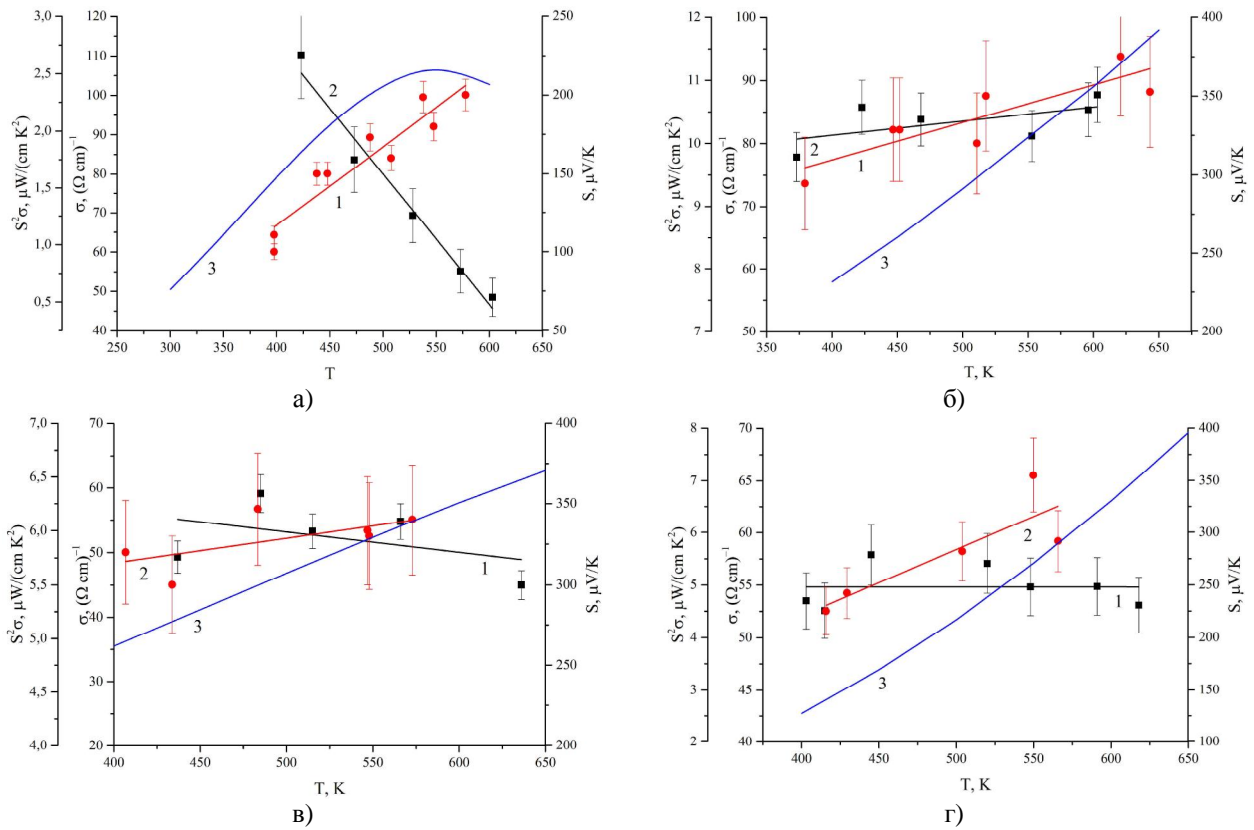


Рис. 6. Температурна залежність питомої електропровідності (σ -2), коефіцієнта Зеебека (S -1) та питомої термоелектричної потужності ($S^2\sigma$ -3) твердих розчинів $PbTe-Sb_2Te_3$ із мол.% Sb_2Te_3 : 0,0-(а); 0,1-(б); 0,3-(в); 0,5-(г).

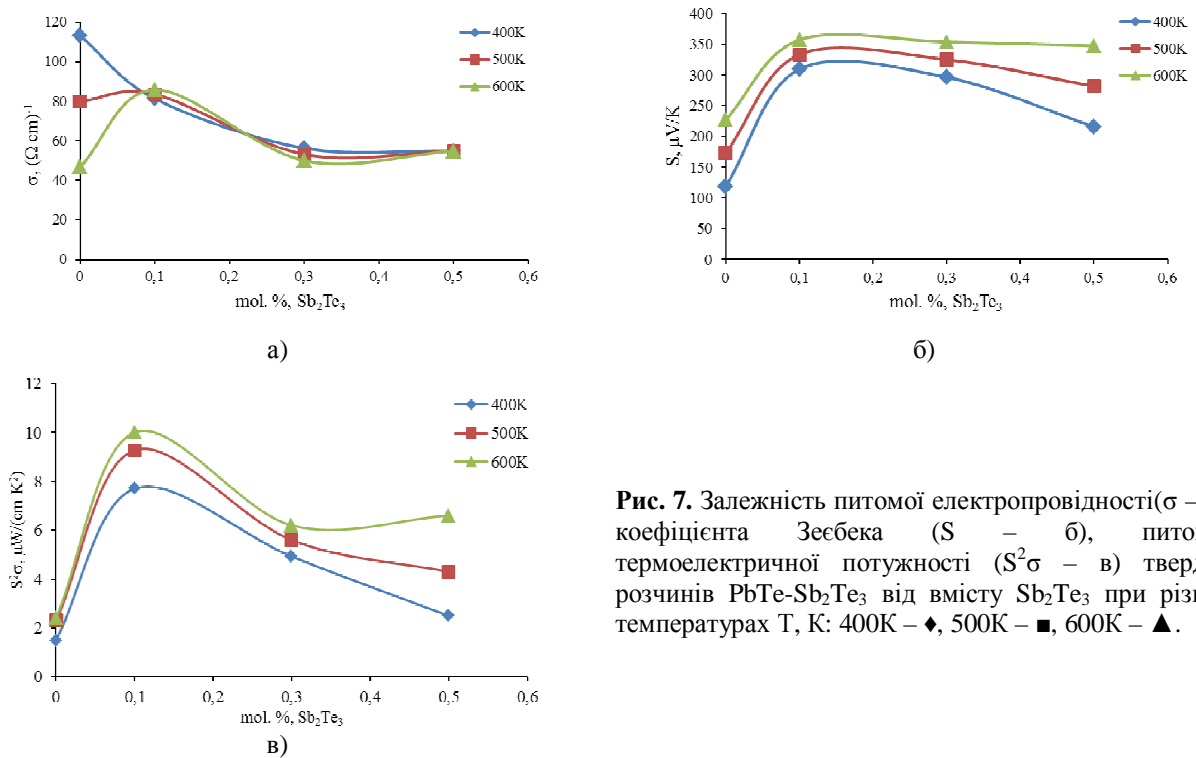


Рис. 7. Залежність питомої електропровідності (σ – а), коефіцієнта Зеебека (S – б), питомої термоелектричної потужності ($S^2\sigma$ – в) твердих розчинів $PbTe-Sb_2Te_3$ від вмісту Sb_2Te_3 при різних температурах T, K : 400К – \blacklozenge , 500К – \blacksquare , 600К – \blacktriangle .

електропровідність зменшується з ростом температури і становить ≈ 100 (Ом-см) $^{-1}$, а коефіцієнт Зеебека змінюється від 200 мкВ/К при 600 К до 120 мкВ/К при 400 К. Додавання 0,1 мол.% Bi_2Te_3 не зумовлює значної зміни питомої електропровідності,

однак має місце значне зростання коефіцієнта Зеебека (Рис. 4, -б), (Рис. 5,- а,б). При збільшенні вмісту Bi_2Te_3 до 0,3 мол.% коефіцієнт Зеебека досягає свого максимального значення в даному дослідженні для даних матеріалів 400 мкВ/К при

600 К (Рис. 5, б). При збільшенні вмісту Bi_2Te_3 до 0,5 мол.% питома електропровідність і коефіцієнт Зеебека зростає з ростом температури до значень $\approx 110 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ і 110 мкВ/К при 500К відповідно (Рис.4,г; Рис. 5, -а, б). Однак найкращими термоелектричними параметрами володіли зразки із вмістом 0,3 мол.% Bi_2Te_3 (Рис. 5). Питома термоелектрична потужність при цьому сягає максимального значення $S^2\sigma = 23 \text{ мкВт см}^{-1}\text{К}^{-2}$ при температурі 600К.

2.2.2. Система $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$. При додаванні 0,1 мол.% Sb_2Te_3 до твердого розчину $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ зумовлює зниження питомої електропровідності і зростання коефіцієнта Зеебека який досягає свого максимального значення $S \approx 360 \text{ мкВ/К}$ при 600 К (Рис. 6, а, Рис. 7, б). При збільшенні вмісту Sb_2Te_3 до 0,3 мол.% коефіцієнт Зеебека незначно знижується до значення $S \approx 330 \text{ мкВ/К}$ (Рис.7,б), а питома електропровідність зменшується до $\approx 55 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ (Рис.7, а), при збільшенні вмісту Bi_2Te_3 до 0,5 мол.% коефіцієнт Зеебека зростає з ростом температури до значень $S = 320 \text{ мкВ/К}$ при 600К відповідно. Найкращими термоелектричними параметрами володіли зразки із вмістом 0,1 мол.% Sb_2Te_3 , що зумовлено максимальним значенням коефіцієнтом Зеебека (Рис. 7,б).

Слід також зауважити, що всі досліджувані нами візрі твердих розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ та $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ характеризуються металічною температурною залежністю питомої електропровідності σ (рис.4 криві 2; рис.6 – криві 2). При цьому за рахунок зростання коефіцієнта Зеебека (S) питома термоелектрична потужність ($S^2\sigma$) суттєво зростає із температурою (рис.4 криві 1,3; рис.6 – криві 1,3).

Висновки

1. Проведено рентгенографічні дослідження термоелектричних матеріалів на основі твердих

розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ та $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ у діапазоні концентрацій (0,1-0,5) мол. % Bi_2Te_3 та Sb_2Te_3 . Встановлено, що у досліджуваних зразках основна фаза має структуру типу NaCl.

2. Встановлено, що додавання 0,1 мол.% Bi_2Te_3 не зумовлює значної зміни питомої електропровідності, а при збільшенні вмісту Bi_2Te_3 до 0,5 мол.% питома електропровідність зростає з підвищенням температури. Найкращими термоелектричними параметрами володіли зразки із вмістом 0,3 мол.% Bi_2Te_3 для яких термоелектрична потужність сягає максимального значення $S^2\sigma = 23 \text{ мкВт см}^{-1}\text{К}^{-2}$ при температурі 600К.
3. Для твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ додавання Sb_2Te_3 зумовлює зниження питомої електропровідності. Найкращими термоелектричними параметрами володіють зразки із вмістом 0,1 мол.% Sb_2Te_3 , із максимальним значенням коефіцієнта Зеебека $S = 300 \text{ мкВ/К}$.

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

Автор висловлює щирі вдячність проф. Галуцаку М.О., проф. Фрейку Д.М. та ст.н.сп. Горічку І.В. за постановку задачі дослідження та обговорення їх результатів. Крім того вдячний проф. Криськову Ц.А. за допомогу при проведенні синтезу матеріалів, а проф. Мудрому С.І. – структурних досліджень.

Криницький О.С – аспірант кафедри технічної діагностики і моніторингу;

- [1] L.D. Borisova, Phys. stat. sol. (a) 53, K19 (1979).
- [2] Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin, Kl. Schmidt-Rohr, J. Heremans, Physical Review B, 80, 125208 (2009).
- [3] N.H. Abricosova, E.I. Elagina, M.A. Popov, Izv. USSR Academy of Inorganic. materials, 1 (12), p. 2151-2154 (1965).
- [4] L.E. Shelimova, O.G. Karpinski, T.E. Svechnikova, E.S. Avilov, M.A. Kretova, V.S. Zemskov, Inorganic materials, 40 (12), p. 1440-1447, (2004).
- [5] L.I. Anaticchuk, Thermal and thermoelectric devices, (Naukova Dumka, Kiev, 1979).
- [6] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zaphulyak, Thermoelectricity lead telluride and its analogues. – (Ivano-Frankivsk, Plau. 2000).
- [7] D.M. Freik, Ch.A Krisko, I.V. Gorichok, L.V. Lyba, O.S. Krunutsky, O.M. Rachkovsky Thermoelectricity №2, p.44-52, (2013).
- [8] Bouad N., Chapon L., Marin Ayral R.M., Bourée Vigneron F., Tédénac J.C. J. Solid State Chem. 173, p.189-195, (2003)

O.S Krunutcky

Thermoelectric Properties of Solid Solutions PbTe-Bi₂Te₃ (Sb₂Te₃) on the Basis of Lead Telluride with Low-Dopant

*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str.,
Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine e-mail: oleksandr.krynytsky@gmail.com*

The results of a comprehensive study of phase structure and thermoelectric properties of solid solutions PbTe-Bi₂Te₃, PbTe-Sb₂Te₃ based Lead Telluride with (0,1-0,5) ml.% Bi₂Te₃ (Sb₂Te₃). Established their dependence on the chemical composition and temperature for a given synthesis conditions and their alloys following annealing and preparing models and size fractions of components..

Keywords: lead telluride, thermoelectricity, solid solutions, technology.