

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ Й ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ЗІ СКЛАДНИМИ КРИСТАЛІЧНИМИ ГРАТКАМИ Й НИЗЬКОЮ ТЕПЛОПРОВІДНІСТЮ

Земсков В.С.¹, Шелімова Л.Е.¹, Константінов П.П.², Авілов Е.С.¹,
Кретова М.А.¹, Ніхезіна І.Ю.¹

(¹Установа Російської академії наук, Інститут металургії й матеріалознавства
ім. А.А. Байкова РАН, Ленінський просп., 49, Москва, 119991, Росія;

²Установа Російської академії наук, Фізико-технічний інститут
ім. А.Ф. Йоффе РАН, вул. Політехнічна, 26, Санкт-Петербург, 194021, Росія)

- Досліджено кристалічну структуру й термоелектричні властивості шаруватих сполук у квазібінарній системі $PbSe-Bi_2Se_3$. Ідентифіковано склад трьох сполук: $Pb_5Bi_6Se_{14}$, $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ і $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$, що належать до гомологічного ряду $[(PbSe)_m(Bi_2Se_3)_n]$. Ці сполуки мають такі значення m і n : $Pb_5Bi_6Se_{14}$ ($m = 1, n = 1$); $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ ($m = 1, n = 2$) і $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$ ($m = 1, n = 3$). Сполуки утворені накладенням один на одного в напрямку осі (а) двох шарових фрагментів: $[(PbSe)_5]$ і $[(Bi_2Se_3)_3]$. Сполуки мають моноклінні ґратки типу мінералу канізаріту. Ефект Холла й питомий електроопір досліджений в інтервалі температур 80 – 670 К, а коефіцієнт термоЕРС і теплопровідність – в інтервалі температур 80 – 360 К. Відзначена кореляція між характером зміни термоелектричних властивостей і кристалічною будовою потрійних сполук. Для потрійних сполук характерна низька ґраткова теплопровідність, пов'язана з ефективним розсіюванням фононів на потенційних бар'єрах на границях між шаровими фрагментами $[(PbSe)_5]$ і $[(Bi_2Se_3)_3]$. Вивчені термоелектричні властивості сплавів твердих розчинів на основі $PbSe$.

Вступ

Сучасний інтерес до халькогенідних систем, утворених сполуками з кубічною структурою типу $NaCl$, з одного боку, і сполуками зі структурою типу тетрадіміта, з іншого, пов'язаний з пошуком нових потрійних і четверних халькогенідів зі складними кристалічними ґратками й низькою ґратковою теплопровідністю. В основі цього пошуку лежить розвиток принципу побудови гомологічних рядів шаруватих сполук, які характерні для великого числа халькогенідних систем, а також використання цих принципів для передбачення складу й структури нових сполук, перспективних для використання в термоелектричних пристроях [1]. Сплави квазібінарної системи $PbSe-Bi_2Se_3$ становлять інтерес для одержання нових середньотемпературних термоелектричних матеріалів з низькою ґратковою теплопровідністю.

Діаграма стану системи $PbSe-Bi_2Se_3$ вперше вивчена у праці [2] методами термічного й мікроструктурного аналізів. У системі було виявлено три тетрадімітоподібні сполуки, що утворюються за перитектичними реакціями. З допомогою мікроструктурного аналізу й ДТА встановлено існування доволі широкої області твердих розчинів на основі $PbSe$: до 20 мол.% Bi_2Se_3 за 993 К і близько 10 мол.% Bi_2Se_3 за 770 К.

У літературі є суперечливі дані щодо кристалічної структури й складу сполук, що утворюються в системі $PbSe-Bi_2Se_3$.

У працях [3 – 5] показано результати електроннографічного дослідження тонких плівок сполук $Pb_2Bi_2Se_5$ і $PbBi_2Se_4$, отриманих напилюванням на підігрітій відколі $NaCl$ з наступним відпалом за температури 453 – 473 К упродовж 1.5 – 7.0 год. Сполука $Pb_2Bi_2Se_5$ отримана в [3]

результаті сублімації сплаву з вихідним складом $PbBi_2Se_4$ і має гексагональну ґратку з параметрами: $a = 0.422$ нм; $c = 1.642$ нм (ін. гр. $P3m1$). Сполука $PbBi_2Se_4$ отримана в тонких плівках шляхом сублімації зразка з вихідним складом $PbBi_4Te_7$. Сполука $PbBi_2Se_4$ має, згідно [4], ромбоедричну ґратку з параметрами $a = 0.416$ нм; $z = 3.920$ нм (у гексагональній установці). Для сполуки $PbBi_4Te_7$ у праці [5] розраховано параметри ґратки ($a = 0.425$ нм; $c = 2.268$ нм), виходячи із загальної закономірності утворення тетрадімітоподібних сполук з октаєдричною координацією.

На відміну від даних [3 – 5], у працях [1, 6, 7] на основі рентгенографічного дослідження об'ємних кристалів вважається, що сполуки системи $PbSe-Bi_2Se_3$ належать до більш низької симетрії. У праці [1] описується гомологічний ряд сполук у системі $PbSe-Bi_2Se_3$, якому відповідає узагальнена формула $[(PbSe)_5]_m[(Bi_2Se_3)_3]_n$ ($m = 1$; $n = 1 - 3$). У цій праці наводяться формули трьох сполук, що належать до зазначеного гомологічного ряду: $Pb_5Bi_6Se_{14}$ ($m = 1$, $n = 1$), $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ ($m = 1$, $n = 2$) і $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$ ($m = 1$, $n = 3$). Сполуки мають моноклінну ґратку типу мінералу канізаріту й утворені накладенням один на одного двох типів шарових фрагментів $[(PbSe)_5]$ і $[(Bi_2Se_3)_3]$, які упаковуються в напрямку осі a кристалічної ґратки.

У праці [6] подано результати визначення кристалічної структури першого члена гомологічного ряду $Pb_5Bi_6Se_{14}$ методом дифракції порошків з використанням синхротронного випромінювання. Згідно із цією роботою ґратка відноситься до моноклінної сингонії й характеризується такими параметрами: $a = 1.60096(2)$ нм, $b = 0.420148(4)$ нм, $c = 2.15689(3)$ нм, $\beta = 97.537(1)^\circ$ (ін.гр. $P21/m$). Визначення заселеності позицій у структурі $Pb_5Bi_6Se_{14}$ показує наявність вакансій катіонної підґратки, а також демонструє утворення дефектів заміщення типу Bi'_{Pb} і Pb'_{Bi} .

Крім перелічених вище сполук, у літературі описано наявність ряду сполук поблизу $PbSe$, а саме: $Pb_9Bi_4Se_{15}$ (U -фаза), $Pb_8Bi_6Se_{17}$ (V -фаза) і $PbBi_2Se_4$ (W -фаза) з орторомбічними структурами типу мінералів: хейровскиту, ліліаніту й вейбуліту відповідно [8]. При цьому склад сполукам приписувався за аналогією зі сполуками в системі $PbS-Bi_2S_3$ [9 – 11].

Мета пропонованої праці – уточнення фазових рівноваг у системі $PbSe-Bi_2Se_3$ і дослідження термоелектричних властивостей потрійних сполук, що утворюються в цій системі, а також сплавів твердих розчинів на основі $PbSe$.

Методика експерименту

Для дослідження системи $PbSe-Bi_2Se_3$ було синтезовано дві серії зразків: сплави, отримані направленою кристалізацією розплавів (направлені кристали) [12], і відпалені полікристалічні зразки. Як вихідні матеріали використовували Pb , Bi і Se високої чистоти із вмістом основної речовини не менше як 99.99%. Для уточнення фазових рівноваг у системі $PbSe-Bi_2Se_3$ полікристалічні зразки сплавів $PbSe-Bi_2Se_3$ синтезували у вакуумованих кварцових ампулах з елементів, узятих у відповідних співвідношеннях. Синтез проводили за температури 1020 – 1190 К залежно від складу сплавів з наступним їхнім охолодженням зі швидкістю 4 град/хв до 770 К. Із цієї температури сплави охолоджували на повітрі. Отримані зразки відпалювали упродовж 200 – 400 год за 770 К, після чого гартували у воді з льодом. Вибір сплавів для досліджень ґрунтувався на фазовій діаграмі $PbSe-Bi_2Se_3$, побудованій у праці [2], а також нових даних про склад сполук, отриманих у працях [1, 6, 7].

Для уточнення межі розчинності Bi_2Se_3 в $PbSe$, а також питання про наявність сполук поблизу $PbSe$ [8] вирощували направлені кристали шаруватих сполук у системі $PbSe-Bi_2Se_3$ вертикальним методом Бріджмена у кварцових ампулах з конічним дном. Швидкість кристалізації

становила 0.25 мм/хв, а градієнт на фронті кристалізації ~ 60 К/см. Було отримано злитки довжиною близько 6 см і діаметром 0.7–0.8 см. Рентгенівський аналіз сплавів $PbSe-Bi_2Se_3$ здійснювали за допомогою автоматичного дифрактометра ДРОН-УМ (графітовий монохроматор, CuK_{α} -випромінювання). Монокристалічні відколи для рентгенівського аналізу виколовали з полікристалічних злитків і «направлених» кристалів уздовж площин спайності (100) кристалічної ґратки. Сплави досліджували також методом металографії й вимірювання мікротвердості. Вимірювання термоелектричних і електрофізичних властивостей полікристалічних зразків твердих розчинів на основі $PbSe$ і «направлених» кристалів здійснювали за кімнатної температури й у широкому інтервалі температур.

Результати експерименту і їх обговорення

Результати рентгенівського аналізу й вимірювання мікротвердості зразків системи $PbSe-Bi_2Se_3$

У цій праці підтверджено наявність трьох зазначених вище потрійних сполук. В області сполук 85.7–62.5 мол.% $PbSe$ за 770 К спостерігаються дві фази: твердий розчин на основі $PbSe$ і потрійна сполука kI . В області сполук 62.5–45.45 мол.% $PbSe$ є двофазна область ($kI+kII$), а в області сполук 45.45–35.71 мол.% $PbSe$ – двофазна область ($kII+kIII$). У сплаві із вмістом 20 мол.% $PbSe$, крім сполуки $kIII$, виявлено наявність рентгенівських відбиттів сполуки Bi_2Se_3 рис. 1.

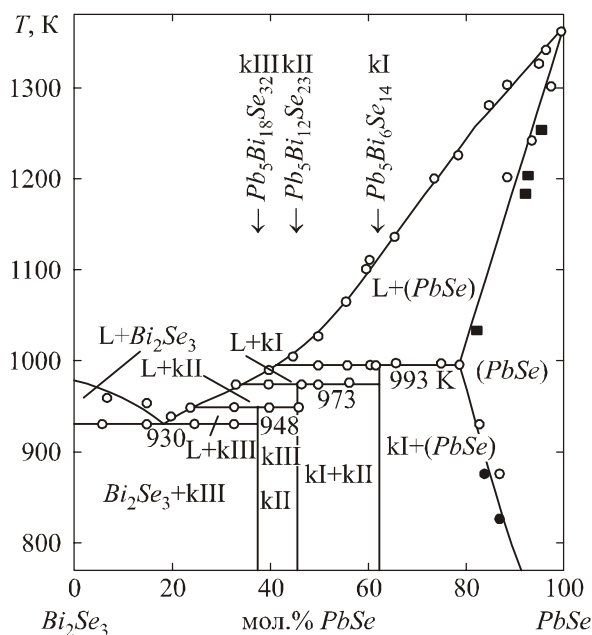


Рис. 1. Діаграма стану квазібінарної системи $PbSe-Bi_2Se_3$: 1 – дані ДТА [2]; 2 – двофазні сплави за даними мікроструктурного аналізу [2]; 3 – результати кристалохімічного розрахунку розчинності Bi_2Se_3 в $PbSe$ [12]. Позначення kI , kII і $kIII$ відповідають сполукам $Pb_5Bi_6Se_{14}$, $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ і $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$.

Сполуки цього ряду мають низькосиметричну моноклінну структуру типу мінералу канізаріту рис. 2. За допомогою рентгенівського аналізу порошків були визначені параметри моноклінних ґраток сполук $Pb_5Bi_6Se_{14}$ і $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$:

$$Pb_5Bi_6Se_{14} \quad a = 1.5999(2) \text{ нм}; \quad b = 0.4200(3) \text{ нм}; \quad c = 2.1570(3) \text{ нм}; \quad \beta = 97.54^\circ;$$

$$Pb_5Bi_{12}Se_{23} \quad a = 2.6415(9) \text{ нм}; \quad b = 0.4199(5) \text{ нм}; \quad c = 2.1542(5) \text{ нм}; \quad \beta = 106.35(4)^\circ.$$

Параметри ґратки сполуки $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$ не були визначені через накладення рентгенівських

відображень цієї фази на відповідні відображення сполуки $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$.

Мікроструктурний аналіз потрійних сполук $Pb_5Bi_6Se_{14}$, $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ і $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$ після відпалу 400 год за 770 К показав, що сполуки мають нерегулярну ламілярну структуру, характерну для сильно шаруватих сполук. Для цих сполук проведено вимірювання мікротвердості. Сполуки мають такі значення мікротвердості: 700, 558 і 556 МПа для $Pb_5Bi_6Se_{14}$, $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ і $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$, відповідно. Мікротвердість зменшується зі збільшенням вмісту Bi_2Se_3 . Низькі значення мікротвердості бінарних сполук Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , звичайно, пов'язують із наявністю слабких ван-дер-ваальсових зв'язків між шаровими пакетами в структурах цих сполук. Зменшення мікротвердості в потрійних сполуках зі збільшенням вмісту Bi_2Se_3 може бути пов'язано зі збільшенням внеску ван-дер-ваальсових зв'язків з переходом від сполуки $Pb_5Bi_6Se_{14}$ до сполуки $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$.

Слід зазначити, що на дифрактограмах відсутні рентгенівські відображення відповідно фазам U , V і W [8] з орторомбічною структурою типу мінералів хейровскиту, ліліаніту й вейбуліту відповідно. Таким чином, на протизагу системі $PbS-Bi_2S_3$ [8], у сплавах системи $PbSe-Bi_2Se_3$ ці фази не виявлені.

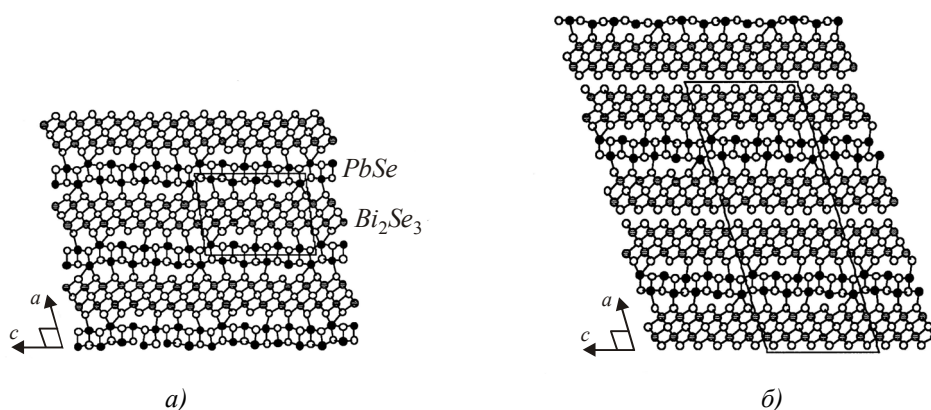


Рис. 2. Структура сполук (а) $Pb_5Bi_6Se_{14}$, (б) $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$; білі кружки – атоми Se, чорні й сірі – атоми металу [1].

Термоелектричні властивості потрійних сполук

У таблиці 1 показано концентрацію носіїв заряду, коефіцієнт термоЕРС, електропровідність, холловську рухливість носіїв заряду й ґраткову теплопровідність потрійних сполук за 300 К. Сполуки мають n -тип провідності й досить високу концентрацію електронів, яка збільшується зі збільшенням вмісту Bi_2Se_3 . Така висока концентрація електронів і порівняно низька порівняно з бінарними компонентами холловська рухливість електронів, очевидно, пов'язані з високою концентрацією точкових дефектів кристалічної ґратки, обумовлених відхиленням від стехіометрії. У праці [6] подано результати визначення кристалічної ґратки сполуки $Pb_5Bi_6Se_{14}$ методом дифракції порошоків з використанням синхротронного випромінювання. Визначення заселеності позицій у структурі $Pb_5Bi_6Se_{14}$ згідно [6] показує наявність вакансій у катіонній підґратці, а також демонструє утворення дефектів заміщення типу Bi_{pb} і Pb'_{bi} . Беручи до уваги n -тип провідності потрійних сполук, можна зробити висновок, що донорними дефектами, відповідальними за n -тип провідності, найбільше ймовірно, є дефекти заміщення Bi_{pb} .

Таблиця 1

Термоелектричні властивості сполук гомологічного ряду

$[(PbSe)_5]_m[(Bi_2Se_3)_3]_n$ за 300 К

Сполука	$n \cdot 10^{-20}$, см ⁻³	- α , мкВ/К	σ , См/см	μ_x , см ² /(В·с)	$\kappa_{ph} \cdot 10^3$, Вт/см·К
$Pb_5Bi_6Se_{14}$	0.86	28	454	33	7.2
$Pb_5Bi_{12}Se_{23}$	1.15	27	375	20	5.9
$Pb_5Bi_{18}Se_{32}$	1.19	52	256	14	4.9

Як видно з таблиці 1, потрійні сполуки характеризуються низькими значеннями ґраткової теплопровідності, суттєво нижчими порівняно з κ_{ph} бінарних компонент ($\kappa_{ph} = 15.5 \cdot 10^{-3}$ Вт/см·К для Bi_2Se_3 і $\kappa_{ph} = 13.6 \cdot 10^{-3}$ Вт/см·К для $PbSe$). Низькі значення κ_{ph} можуть бути пов'язані з ефективним розсіюванням фононів на потенційних бар'єрах на границях між шаровими фрагментами $[(PbSe)_5]$ і $[(Bi_2Se_3)_3]$. Слід зазначити, що сполучення цих шарових фрагментів супроводжується сильною деформацією, що призводить до викривлень ґратки поблизу фрагментів і понижувальної κ_{ph} .

Структура й властивості «направлених» кристалів

Результати рентгенографічного дослідження «направлених» кристалів, отриманих методом Бріджмена

У таблиці 2 показано сполуки шихти, з яких вирощувалися кристали методом Бріджмена, періоди кубічної ґратки $PbSe$ у першій затверділій частині злитка й результати кристалохімічних розрахунків розчинності Bi_2Se_3 в $PbSe$. Як шихта у вирощуванні спрямованих кристалів використовували чотири сполуки, відповідно до можливих сполук U , V , W з робіт [8, 9]. Рентгенофазовий аналіз порошоків проводили узяттям проб з конічної частини злитків (першої затверділої частини) із середини й кінцевої їх частини. У всіх чотирьох випадках першою фазою, що закристалізувалася, є твердий розчин на основі $PbSe$ з кубічною ґраткою. Визначений параметр a кубічної ґратки залежно від сполуки шихти. Розчинність Bi_2Se_3 в $PbSe$ визначена на основі цих даних шляхом кристалохімічного розрахунку, виходячи з додавання відповідних об'ємів елементарних комірок $PbSe$ і Bi_2Se_3 з рівним числом іонів селену.

Таблиця 2

Результати визначення періоду ґратки $PbSe$ у першій затверділій частині злитків і результати кристалохімічного розрахунку розчинності Bi_2Se_3 в $PbSe$

№	Сполука шихти	a , нм першої затверділої частини злитка	Межа розчинності Bi_2Se_3 в $PbSe$, мол. %	T , К Ліквідус [2]
34	$Pb_9Bi_4Se_{15}$ (U) [8]	0.61046	4.0	1250
30	$Pb_3Bi_2Se_6$ [9]	0.6077	6.8	1200
35	$Pb_8Bi_6Se_{17}$ (V) [8]	0.6072	7.25	1180
10	$Pbbi_2Se_4$ (W) [8]	0.5990	17.9	1030

Результати розрахунків розчинності Bi_2Se_3 в $PbSe$ узгоджуються з даними [2] визначення солідуса поблизу $PbSe$ методом ДТА й підтверджують наявність широкої області твердих розчинів на основі $PbSe$ (не менше 20 мол. % Bi_2Se_3). Рентгенівський аналіз по довжині злитків показав, що з подальшою кристалізацією спостерігається утворення потрійних сполук $Pb_5Bi_6Se_{14}$ і $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$. Фази зі структурами типу мінералів хейровскиту, ліліаніту й вейбуліту,

знайдені в системі $PbS-Bi_2S_3$ [8 – 11], у системі $PbSe-Bi_2Se_3$ не виявлені.

На прикладі злитка, вирощеного із шихти $Pb_3Bi_2Se_6$, можна простежити зміну дифракційної картини в міру направленої кристалізації розплаву. На рис. 3 показано чотири дифрактограми порошків, отриманих на відстані 1.5, 2.5, 3.5 і 5.0 см від початку злитка й відповідних рисункам а, б, в, г (табл. 3). Дифрактограма на рис. 3 (а) відповідає кубічній структурі типу $NaCl$, характерної для твердого розчину на основі $PbSe$. Дифрактограма на рис. 3 (б) демонструє наявність, крім ліній $PbSe$, додаткових відображень. Індиціровання дифрактограм рис. 3 (в, г) показує наявність рентгенівських відображень сполук $Pb_5Bi_6Se_{14}$ і $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ з моноклінними ґратками. У таблиці 3 показано параметри моноклінних ґраток, що добре узгодяться з даними РФА монокристалічних відколів. Наявність рентгенівських відображень сполук $Pb_5Bi_6Se_{14}$, $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ у середині й у кінцевій частині злитка вказує на протікання в процесі направленої кристалізації наступних перітектичних реакцій: $L+(PbSe)\leftrightarrow Pb_5Bi_6Se_{14}$ і $L+Pb_5Bi_6Se_{14}\leftrightarrow Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ відповідно до уточненої діаграми стану, поданої на рис. 1.

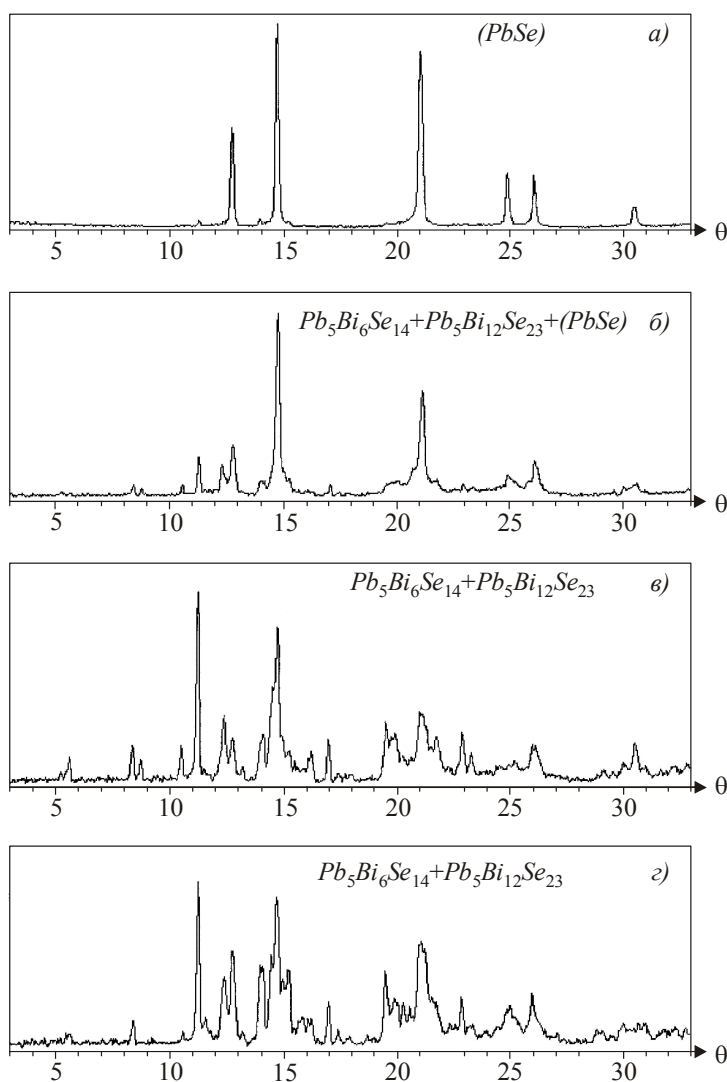


Рис. 3. Дифрактограми порошків, отриманих на відстані 1.5, 2.5, 3.5 і 5.0 см від початку злитка, вирощеного методом Бріджмена із шихти сполуки $Pb_3Bi_2Se_6$, і відповідних до малюнків а, б, в, г.

Таблиця 3

Результати визначення методом РФА фазової сполуки по довжині злитка, вирощеного методом Бріджмена із шихти сполуки Pb_3Bi_2Se

№	Відстань від початку злитка (см)	Фазова сполука	a , нм	b , нм	c , нм	β , гради.
30n2	1.5	тв. p - p на основі $PbSe$	0.6077			
30k4	2.5	$Pb_5Bi_6Se_{14}$ + $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ + ($Pbse$)	1.5996(4) 2.637(2) 0.6070(3)	0.4200(7) 0.4202(11)	2.1576(7) 2.1522(11)	97.36(2) 106.40(5)
30k3	3.5	$Pb_5Bi_6Se_{14}$ + $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$	1.600(8) 2.6371(10)	0.4200(8) 0.4199(5)	2.1557(8) 2.1525(5)	97.45(5) 106.39(5)
30k6	5.0	$Pb_5Bi_6Se_{14}$ + $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$	1.5998(4) 2.6426(4)	0.4201(4) 0.4198(2)	2.1564(6) 2.1542(2)	97.61(3) 106.37(2)

Властивості сплавів твердих розчинів на основі $PbSe$ у системі $PbSe-Bi_2Se_3$, отриманих методом Бріджмена

Температурні залежності термоелектричних властивостей сплавів твердих розчинів на основі $PbSe$

На рисунках 4–7 показано температурні залежності коефіцієнта термоЕРС, електропровідності, загальної теплопровідності й ґраткової складової теплопровідності для однофазних сплавів твердого розчину на основі $PbSe$, вирізаних з першої затверділої частини злитків, сполука яких визначена шляхом кристалохімічних розрахунків (таблиця 2). Досліджені сплави належать до категорії сильно легованих напівпровідників [13] і характеризуються високим ступенем розупорядкування. Як видно з рисунків 4, 5, коефіцієнт термоЕРС зростає, а електропровідність падає з температурою для сплавів усіх чотирьох сполук з різним вмістом Bi_2Se_3 .

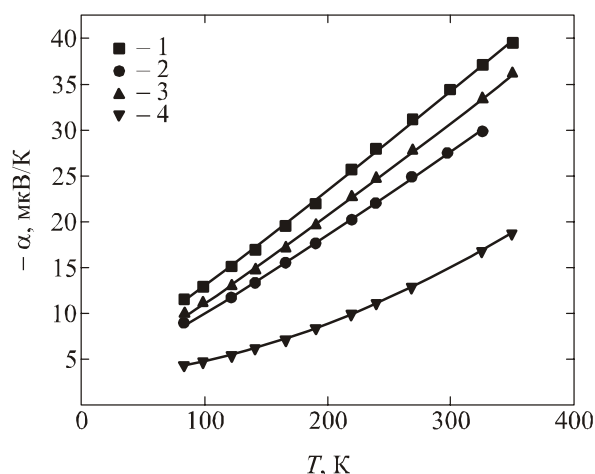


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС для сплавів твердого розчину на основі $PbSe$: 1 – 4.0 мол.% Bi_2Se_3 ; 2 – 6.8 мол.% Bi_2Se_3 ; 3 – 7.25 мол.% Bi_2Se_3 ; 4 – 17.9 мол.% Bi_2Se_3 .

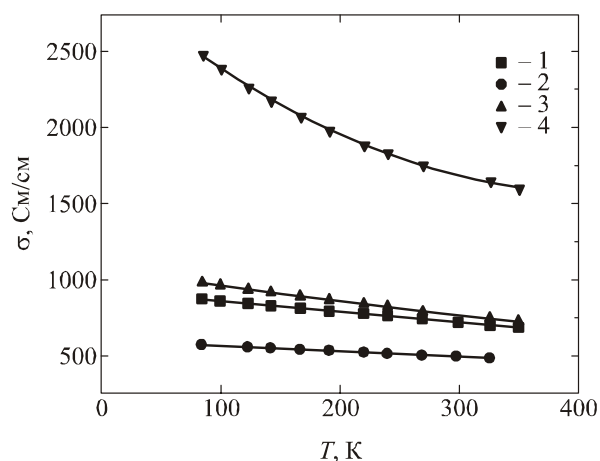


Рис. 5. Температурні залежності електропровідності для сплавів твердого розчину на основі $PbSe$, позначення сполук відповідають рис. 4.

Показані на рис. 6 температурні залежності загальної теплопровідності демонструють невелике збільшення теплопровідності з ростом температури, характерне для аморфних тіл. Граткова теплопровідність слабо залежить від температури (рис. 7), як це звичайно спостерігається для сильно легованих напівпровідників. Слід зазначити, що сплав зі вмістом 17.9 мол. % Bi_2Se_3 за своїми властивостями різко відрізняється від сплавів, що лежать в області сполук 4–7 мол.% Bi_2Se_3 . Цей сплав характеризується низькими значеннями коефіцієнта термоЕРС і, отже, високою концентрацією електронів, а також високою електро- і теплопровідністю у всьому дослідженому інтервалі температур.

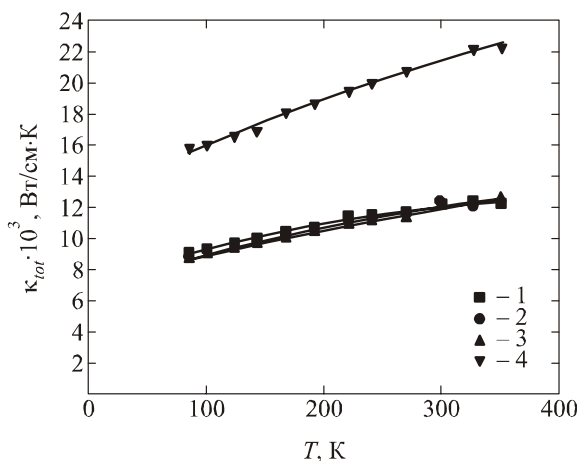


Рис. 6. Температурні залежності загальної теплопровідності для сплавів твердого розчину на основі $PbSe$, позначення сполук відповідають рис. 4.

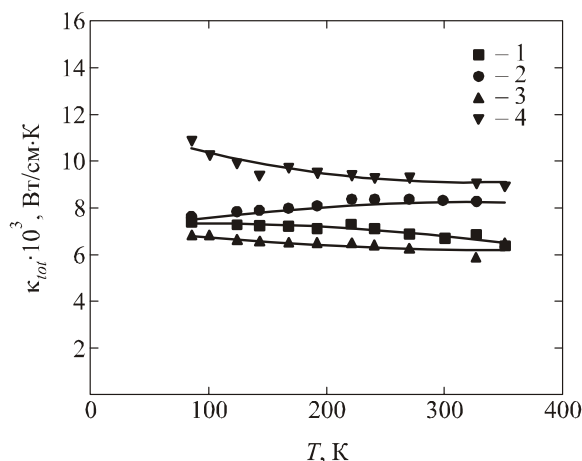


Рис. 7. Температурні залежності граткової теплопровідності для сплавів твердого розчину на основі $PbSe$, позначення сполук відповідають рис. 4.

Концентраційні залежності термоелектричних властивостей і мікротвердості сплавів твердих розчинів на основі $PbSe$

У таблиці 4 показано результати вимірювання термоелектричних властивостей і мікротвердості за 300 К. На рисунках 8–10 наведені концентраційні залежності термоелектричних властивостей сплавів твердих розчинів на основі $PbSe$ за температури 300 К. Для побудови цих залежностей використовувалися дані довідника [14] для чистого $PbSe$ за 300 К, а також дані рис. 4–7 цієї праці. Як видно з рисунків 8–10, на концентраційних залежностях у районі 5–7 мол. % Bi_2Se_3 спостерігаються аномалії в зміні термоелектричних властивостей. Поблизу цієї сполуки спостерігається злам на залежності коефіцієнта термоЕРС від сполуки (рис. 8), а також мінімум на кривих залежностей електропровідності (рис. 9) від вмісту Bi_2Se_3 . На концентраційних залежностях теплопровідності (рис. 10) на кривих $\kappa_{tot} = f(\text{сполука})$ і $\kappa_{ph} = f(\text{сполука})$ відповідно також спостерігаються яскраво виражені аномалії.

Немонотонна зміна мікротвердості зі збільшенням вмісту Bi_2Se_3 відзначалася в сплавах твердого розчину на основі $PbSe$ (табл. 4). В області сполук 4.0–6.8 мол.% Bi_2Se_3 спостерігаються високі значення мікротвердості. Із вмістом, рівним або більше як 7 мол.% Bi_2Se_3 , мікротвердість помітно зменшується. Отримані дані показують, що характер разупорядкування кристалічної ґратки твердого розчину на основі $PbSe$ залежить від вмісту Bi_2Se_3 .

Таблиця 4

Термоелектричні властивості й мікротвердість за 300 К сплавів твердих розчинів на основі PbSe з кубичною ґраткою типу NaCl

Мол.% Bi_2Se_3	$-\alpha$, мкВ/К	σ , См/см	$\kappa_{tot} 10^3$, Вт/см·К	$\kappa_{ph} 10^3$, Вт/см·К	H , МПа
0 [13]	160	370	16.3	13.8	585(25)
4.0	34	720	12.0	6.8	1680(30)
6.8	28	500	12.0	8.4	1730(20)
7.25	31	765	10.9	5.3	960(30)
17.9	15	1587	21.7	10.2	960(12)

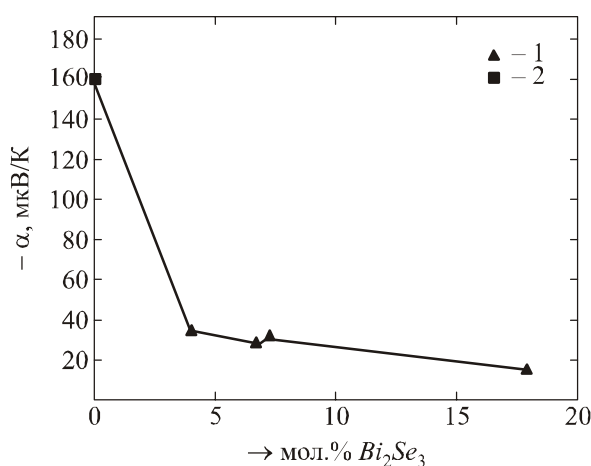


Рис. 8. Концентраційні залежності коефіцієнта термоЕРС для області твердого розчину на основі PbSe за 300 К. 1 – дані даної роботи; 2 – дані праці [14] для чистого PbSe.

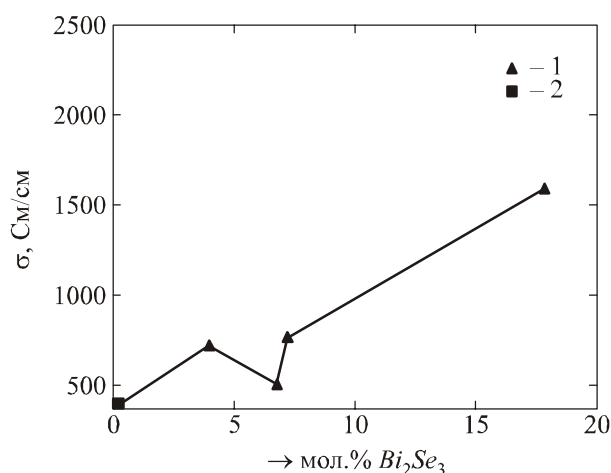


Рис. 9. Концентраційні залежності електропровідності для області твердого розчину на основі PbSe за 300 К. Позначення ті ж, що й на рисунку 7.

Очевидно, існують два механізми входження Bi_2Se_3 у ґратку PbSe. За невеликого вмісту Bi_2Se_3 (до 5.0–7.0 мол. %) утворюються катіонні вакансії за наведеною вище схемою заміщення: $3Pb^{2+} \leftrightarrow 2Bi^{3+} + \text{вакансія}$. Для цих сплавів характерна низька ґраткова теплопровідність, що пов'язано із флуктуаціями атомних мас і напруг зі заміщенням атомів свинцю атомами вісмуту, а також з утворенням катіонних вакансій через відмінність валентностей атомів Pb і Bi. Утворення цих вакансій сприяє створенню локальних полів пружних деформацій, що призводить до росту мікротвердості.

Другий механізм входження Bi_2Se_3 у ґратку PbSe реалізується за високого вмісту Bi_2Se_3 і супроводжується ростом електро- і теплопровідності, а також зниженням мікротвердості сплавів. Така зміна термоелектричних властивостей може бути пов'язана з утворенням комплексів і заповненням утворених раніше катіонних вакансій. Аналізуючи природу можливих комплексів у сильнолегованому твердому розчині на основі PbSe, слід зазначити, що є тісний зв'язок між утворенням комплексів і особливостями структури й властивостей кристалів напівпровідників [14]. У роботі [14] вивчалася природа комплексів у кристалах легованих Ge і Si з використанням мас-спектрального аналізу. Було показано, що комплекси в парогазовій фазі значною мірою відображають реальну структуру комплексів у досліджуваному кристалі. Мас-спектральне дослідження показало, що вихід комплексів

залежить від концентрації легуючої домішки в кристалі. У світлі роботи [14] становив інтерес розгляд мас-спектрометричних даних для Bi_2Se_3 з метою виявлення можливих молекулярних форм, у яких може перебувати ця сполука у твердому розчині на основі $PbSe$ [15]. Нижче наведено форми газоподібних молекул, отриманих в [15] за допомогою мас-спектрального аналізу за температур 633 – 778 К. У парогазовій фазі над твердим Bi_2Se_3 виявлені наступні форми молекул Bi ; Bi_2 ; $BiSe$ і Se_2 . Якщо допустити, що такі комплекси молекулярного типу існують у твердій фазі, то зменшення мікротвердості, коефіцієнта термоЕРС, ріст електро- і теплопровідності за високого вмісту Bi_2Se_3 можна пов'язати із заповненням катіонних вакансій атомами Bi з утворенням дефектів типу Bi''' . Утворення комплексів $BiSe$ призводить до зсуву із квазібінарного розрізу $PbSe-Bi_2Se_3$ убік розрізу $PbSe-BiSe$. При цьому утворюються дефекти заміщення донорного типу Bi_{pb}^* . Комплекси типу Se_2 мало ймовірні, тому що введення Se повинно було б змінити тип провідності з n - на p -тип, однак тип провідності не змінювався у всій дослідженій концентраційній області. Таким чином, концентраційні залежності термоелектричних властивостей визначаються різним характером розупорядкування кристалічної ґратки твердого розчину на основі $PbSe$ за невеликої концентрації Bi_2Se_3 і зі значною його концентрацією, що перебуває, однак, у межах області твердого розчину.

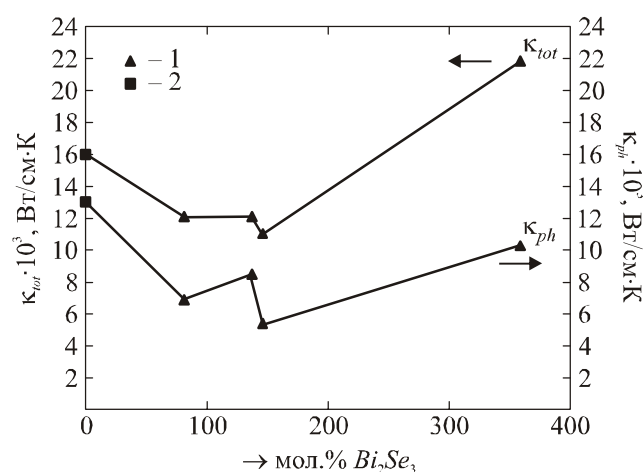


Рис. 10. Концентраційні залежності загальної й ґраткової теплопровідностей для області твердого розчину на основі $PbSe$ за 300 К. Позначення ті ж, що й на рисунку 7.

Висновки

Методами рентгенофазового аналізу, вимірювання термоелектричних властивостей і мікротвердості досліджено потрійні сполуки з моноклінними ґратками, що належать до гомологічного ряду $[(PbSe)_5]_m[(Bi_2Se_3)_3]_n$, а також сплави твердих розчинів з кубічною ґраткою типу $NaCl$ на основі $PbSe$.

Показано, що важливу роль у зниженні ґраткової теплопровідності в сполуках $[(PbSe)_5]_m[(Bi_2Se_3)_3]_n$ відіграє ефективне розсіювання фононів на потенційних бар'єрах на границях між шаровими фрагментами: $[(PbSe)_5]$ і $[(Bi_2Se_3)_3]$, а також на точкових дефектах донорного типу. Напруги кристалічної ґратки, що виникають із сполученням шарових фрагментів $[(PbSe)_5]$ і $[(Bi_2Se_3)_3]$ у структурі сполук $[(PbSe)_5]_m[(Bi_2Se_3)_3]_n$, призводять до викривлень ґратки поблизу границь цих фрагментів і також сприяють зниженню κ_{ph} .

Показано, що термоелектричні властивості сплавів твердих розчинів на основі $PbSe$ з кубічною ґраткою сильно залежать від вмісту Bi_2Se_3 . На концентраційних залежностях термоелектричних властивостей виявлені аномалії поблизу 5 – 7 мол. % Bi_2Se_3 . Очевидно, є два

механізми входження Bi_2Se_3 у ґратку твердого розчину і його впливу на такі структурно чутливі властивості, як мікротвердість, і ґраткову теплопровідність. Перший механізм працює за невеликого вмісту Bi_2Se_3 і призводить до утворення катіонних вакансій, а другий механізм проявляється з наближенням до границі області твердих розчинів на основі $PbSe$ і пов'язаний з утворенням комплексів.

Подяки. Робота підтримана грантом РФФІ № 11-03-00422 а.

Література

1. Kanatzidis M.G. Structural Evolution and Phase Homologies for “Design” and Prediction of Solid-State Compounds. *Accounts of Chemical Research*. 2005. V. 38. No. 4. p. 361 – 370.
2. Елагина Е.И. Исследование системы $PbSe-Bi_2Se_3$. Труды 4-го совещания по полупроводниковым материалам. Сб. Вопросы металлургии и физики полупроводников. / Елагина Е.И. – Изд. АН СССР, М.: 1961. – С. 153 – 158.
3. Агаев К.А. Электронографическое исследование структуры $Pb_2Bi_2Se_5$ / К.А. Агаев, А.Г. Талыбов, С.А. Семилетов // Кристаллография. – 1966. – Т. 11. – № 5. – С. 736 – 740.
4. Агаев К.А. Электронографическое исследование структуры $PbBi_2Se_4$ / К.А. Агаев, С.А. Семилетов // Кристаллография. – 1968. – Т. 13. – № 2. – С. 258 – 260.
5. Имамов Р.М. Некоторые вопросы кристаллохимии полупроводников с октаэдрической и смешанной координацией атомов / Р.М. Имамов, С.А. Семилетов, З.Г. Пинскер // Кристаллография. – 1970. – Т. 15. – № 2. – С. 287 – 293.
6. Zhang Y., Wilkinson A.P., Lee P.L., Shastri S.D., Shu D., Chung D.-Y., Kanatzidis M.G. Determining metal ion distributions using resonant scattering at very high-energy *K*-edges: *Bi/Pb* in $Pb_5Bi_6Se_{14}$. *J. of Applied Crystallography*. 2005. V. 38. p. 433 – 441.
7. Chung D.-Y., Lane M.A., Ireland J.R., Brazis P.W., Kannewurf C.R., Kanatzidis M.G. Compositional and structural modifications in ternary bismuth chalcogenides and their thermoelectric properties. *Mat.Res.Soc.Symp.* 2000. V. 626. P. Z7.4.1 – Z7.4.3.
8. Liu H., Chang L.L.Y. Lead and Bismuth Chalcogenide Systems. *Amer. Miner.* 1994. V. 79. p. 1159 – 1166.
9. Takagi J., Takeuchi Y. The Crystal Structure of Lillianite. *Acta Crystallog.* B. 1972. V. 28. No. 2. p. 649 – 651.
10. Takeuchi Y., Takagi J. The structure of Heyrovskyite ($6PbS*Bi_2S_3$). *Proc. Japan Acad.* 1974. V. 50. № 1. p. 76 – 79.
11. Takeuchi Y., Takagi J. The Role of Twinning on Composition in the $PbS-Bi_2S_3$ Series. *Proc. Japan Acad.* 1974. V. 50. No. 10. p. 843 – 847.
12. Состав и свойства соединений системы $PbSe-Bi_2Se_3$ / Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов [и др.] // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 2. – С. 158 – 164.
13. Фистуль В.И. Сильно легированные полупроводники / Фистуль В.И. – М.: Наука. – Главная редакция физико-математической литературы. – 1967. – 416 с.
14. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник, под ред. акад. А.В. Новоселовой. – М.: Наука, 1979. – 338 с.
15. Новоселова А.В. Давление пара летучих халькогенидов металлов / А.В. Новоселова, А.С. Пашинкин – М.: Наука, 1977. – 112 с.

Надійшла до редакції 11.05.2011.