

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СО СЛОЖНЫМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ РЕШЕТКАМИ И НИЗКОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ

Земсков В.С.¹, Шелимова Л.Е.¹, Константинов П.П.², Авилов Е.С.¹,
Кретова М.А.¹, Нихезина И.Ю.¹

¹ Учреждение Российской академии наук, Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, Ленинский просп., 49, Москва, 119991, Россия;

² Учреждение Российской академии наук, Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021, Россия)

- Исследованы кристаллическая структура и термоэлектрические свойства слоистых соединений в квазибинарной системе $PbSe-Bi_2Se_3$. Идентифицированы составы трех соединений: $Pb_5Bi_6Se_{14}$, $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ и $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$, принадлежащих к гомологическому ряду $[(PbSe)_m[(Bi_2Se_3)_3]_n]$. Эти соединения имеют следующие значения m и n : $Pb_5Bi_6Se_{14}$ ($m = 1$, $n = 1$); $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ ($m = 1$; $n = 2$) и $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$ ($m = 1$, $n = 3$). Соединения образованы наложением друг на друга в направлении оси (a) двух слоевых фрагментов: $[(PbSe)_3]$ и $[(Bi_2Se_3)_3]$. Соединения имеют моноклинные решетки типа минерала каниззарита. Эффект Холла и удельное электросопротивление исследованы в интервале температур 80 – 670 К, а коэффициент термоЭДС и теплопроводность – в интервале температур 80 – 360 К. Отмечена корреляция между характером изменения термоэлектрических свойств и кристаллическим строением тройных соединений. Для тройных соединений характерна низкая решеточная теплопроводность, связанная с эффективным рассеянием фононов на потенциальных барьерах на границах между слоевыми фрагментами $[(PbSe)_3]$ и $[(Bi_2Se_3)_3]$. Изучены термоэлектрические свойства сплавов твердых растворов на основе $PbSe$.

Введение

Современный интерес к халькогенидным системам, образованным соединениями с кубической структурой типа $NaCl$, с одной стороны, и соединениями со структурой типа тетрадимита, с другой, связан с поиском новых тройных и четверных халькогенидов со сложными кристаллическими решетками и низкой решеточной теплопроводностью. В основе этого поиска лежит развитие принципа построения гомологических рядов слоистых соединений, которые характерны для большого числа халькогенидных систем, а также использование этих принципов для предсказания состава и структуры новых соединений, перспективных для использования в термоэлектрических устройствах [1]. Сплавы квазибинарной системы $PbSe-Bi_2Se_3$ представляют интерес для получения новых среднетемпературных термоэлектрических материалов с низкой решеточной теплопроводностью.

Диаграмма состояния системы $PbSe-Bi_2Se_3$ впервые изучена в работе [2] методами термического и микроструктурного анализов. В системе были обнаружены три тетрадимитоподобных соединения, образующиеся по перитектическим реакциям. С помощью микроструктурного анализа и ДТА установлено существование довольно широкой области твердых растворов на основе $PbSe$: до 20 мол.% Bi_2Se_3 при 993 К и около 10 мол.% Bi_2Se_3 при 770 К.

В литературе имеются противоречивые данные относительно кристаллической структуры и состава соединений, образующихся в системе $PbSe-Bi_2Se_3$.

В работах [3 – 5] представлены результаты электронографического исследования тонких пленок соединений $Pb_2Bi_2Se_5$ и $PbBi_2Se_4$, полученных напылением на подогретые сколы $NaCl$ с последующим отжигом при температуре 453 – 473 К в течение 1.5 – 7.0 ч. Соединение $Pb_2Bi_2Se_5$ получено в [3] результате возгонки сплава с исходным составом $PbBi_2Se_4$ и имеет гексагональную решетку с параметрами: $a = 0.422$ нм; $c = 1.642$ нм (пр. гр. $P3m1$). Соединение $PbBi_2Se_4$ получено в тонких пленках путем возгонки образца с исходным составом $PbBi_4Te_7$. Соединение $PbBi_2Se_4$ имеет, согласно [4], ромбоэдрическую решетку с параметрами $a = 0.416$ нм; $c = 3.920$ нм (в гексагональной установке). Для соединения $PbBi_4Te_7$ в работе [5] рассчитаны параметры решетки ($a = 0.425$ нм; $c = 2.268$ нм) исходя из общей закономерности образования тетрадимитоподобных соединений с октаэдрической координацией.

В отличие от данных [3 – 5], в работах [1, 6, 7] на основе рентгенографического исследования объемных кристаллов полагают, что соединения системы $PbSe-Bi_2Se_3$ относятся к более низкой симметрии. В работе [1] описывается гомологический ряд соединений в системе $PbSe-Bi_2Se_3$, которому соответствует обобщенная формула: $[(PbSe)_5]_m[(Bi_2Se_3)_3]_n$ ($m = 1$; $n = 1 - 3$). В этой работе приводятся формулы трех соединений, принадлежащих к указанному гомологическому ряду: $Pb_5Bi_6Se_{14}$ ($m = 1, n = 1$), $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ ($m = 1, n = 2$) и $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$ ($m = 1, n = 3$). Соединения имеют моноклинную решетку типа минерала каниззарита и образованы наложением друг на друга двух типов слоевых фрагментов: $[(PbSe)_5]$ и $[(Bi_2Se_3)_3]$, которые упаковываются в направлении оси a кристаллической решетки.

В работе [6] даны результаты определения кристаллической структуры первого члена гомологического ряда: $Pb_5Bi_6Se_{14}$ методом дифракции порошков с использованием синхротронного излучения. Согласно этой работе, решетка относится к моноклинной сингонии и характеризуется следующими параметрами: $a = 1.60096(2)$ нм, $b = 0.420148(4)$ нм, $c = 2.15689(3)$ нм, $\beta = 97.537(1)^\circ$ (пр.гр. $P21/m$). Определение заселенности позиций в структуре $Pb_5Bi_6Se_{14}$ показывает присутствие вакансий в катионной подрешетке, а также демонстрирует образование дефектов замещения типа Bi'_{Pb} и Pb'_{Bi} .

Кроме перечисленных выше соединений, в литературе описано существование ряда соединений вблизи $PbSe$, а именно: $Pb_9Bi_4Se_{15}$ (U -фаза), $Pb_8Bi_6Se_{17}$ (V -фаза) и $PbBi_2Se_4$ (W -фаза) с орторомбическими структурами типа минералов: хейровскита, лиллианита и вейбуллита, соответственно [8]. При этом, состав соединениям приписывался по аналогии с соединениями в системе $PbS-Bi_2S_3$ [9 – 11].

Целью работы являлось уточнение фазовых равновесий в системе $PbSe-Bi_2Se_3$ и исследование термоэлектрических свойств тройных соединений, образующихся в этой системе, а также сплавов твердых растворов на основе $PbSe$.

Методика эксперимента

Для исследования системы $PbSe-Bi_2Se_3$ были синтезированы две серии образцов: сплавы, полученные направленной кристаллизацией расплавов (направленные кристаллы) [12], и отожженные поликристаллические образцы. В качестве исходных материалов использовали Pb , Bi и Se высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99.99 %. Для уточнения фазовых равновесий в системе $PbSe-Bi_2Se_3$ поликристаллические образцы сплавов $PbSe-Bi_2Se_3$ синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соответствующих соотношениях. Синтез проводили при температуре 1020 – 1190 К в зависимости от состава сплавов с последующим их охлаждением со скоростью 4 град/мин до 770 К. С этой температуры сплавы охлаждали на воздухе. Полученные образцы отжигали в

течение 200 – 400 ч при 770 К, после чего закачивали в воде со льдом. Выбор сплавов для исследований основывался на фазовой диаграмме $PbSe-Bi_2Se_3$, построенной в работе [2], а также новых данных о составе соединений, полученных в работах [1, 6, 7].

Для уточнения предела растворимости Bi_2Se_3 в $PbSe$, а также вопроса о существовании соединений вблизи $PbSe$ [8], выращивали направленные кристаллы слоистых соединений в системе $PbSe-Bi_2Se_3$ вертикальным методом Бриджмена в кварцевых ампулах с коническим дном. Скорость кристаллизации составляла 0.25 мм/мин, а градиент на фронте кристаллизации ~ 60 К/см. Были получены слитки длиной около 6 см и диаметром – 0.7 – 0.8 см. Рентгеновский анализ сплавов $PbSe-Bi_2Se_3$ проводили с помощью автоматического дифрактометра ДРОН-УМ (графитовый монохроматор, CuK_α -излучение). Монокристаллические сколы для рентгеновского анализа выкалывали из поликристаллических слитков и «направленных» кристаллов вдоль плоскостей спайности (100) кристаллической решетки. Сплавы исследовали также методом металлографии и измерения микротвердости. Измерение термоэлектрических и электрофизических свойств поликристаллических образцов твердых растворов на основе $PbSe$ и «направленных» кристаллов проводили при комнатной температуре и в широком интервале температур.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты рентгеновского анализа и измерения микротвердости образцов системы $PbSe-Bi_2Se_3$

В настоящей работе было подтверждено существование трех указанных выше тройных соединений. В области составов 85.7 – 62.5 мол.% $PbSe$ при 770 К наблюдаются две фазы: твердый раствор на основе $PbSe$ и тройное соединение kI . В области составов 62.5 – 45.45 мол.% $PbSe$ существует двухфазная область ($kII + kIII$), а в области составов 45.45 – 35.71 мол.% $PbSe$ – двухфазная область ($kIII + kIV$). В сплаве с содержанием 20 мол.% $PbSe$, кроме соединения $kIII$, обнаружено присутствие рентгеновских отражений соединения Bi_2Se_3 . Рис. 1.

Соединения этого ряда имеют низкосимметричную моноклинную структуру типа минерала каниззарита. Рис. 2. С помощью рентгеновского анализа порошков были определены параметры моноклинных решеток соединений $Pb_5Bi_6Se_{14}$ и $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$:

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

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

Параметры решетки соединения $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$ не были определены из-за наложения рентгеновских отражений этой фазы на соответствующие отражения соединения $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$.

Микроструктурный анализ тройных соединений $Pb_5Bi_6Se_{14}$, $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ и $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$ после отжига 400 ч. при 770 К показал, что соединения имеют нерегулярную ламиллярную структуру, характерную для сильно слоистых соединений. Для этих соединений проведено измерение микротвердости. Соединения имеют следующие значения микротвердости: 700, 558 и 556 МПа для $Pb_5Bi_6Se_{14}$, $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ и $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$, соответственно. Микротвердость уменьшается при увеличении содержания Bi_2Se_3 . Низкие значения микротвердости бинарных соединений Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 обычно связывают с наличием слабых ван-дер-ваальсовых связей между слоевыми пакетами в структурах этих соединений. Уменьшение микротвердости в тройных соединениях при увеличении содержания Bi_2Se_3 может быть связано с увеличением вклада ван-дер-ваальсовых связей при переходе от соединения $Pb_5Bi_6Se_{14}$ к соединению $Pb_5Bi_{18}Se_{32}$.

Следует отметить, что на дифрактограммах отсутствуют рентгеновские отражения, соответствующие фазам U , V и W [8] с орторомбической структурой типа минералов

хейровскита, лиллианита и вейбуллита, соответственно. Таким образом, в противоположность системе $PbS-Bi_2S_3$ [8], в сплавах системы $PbSe-Bi_2Se_3$ эти фазы не обнаружены.

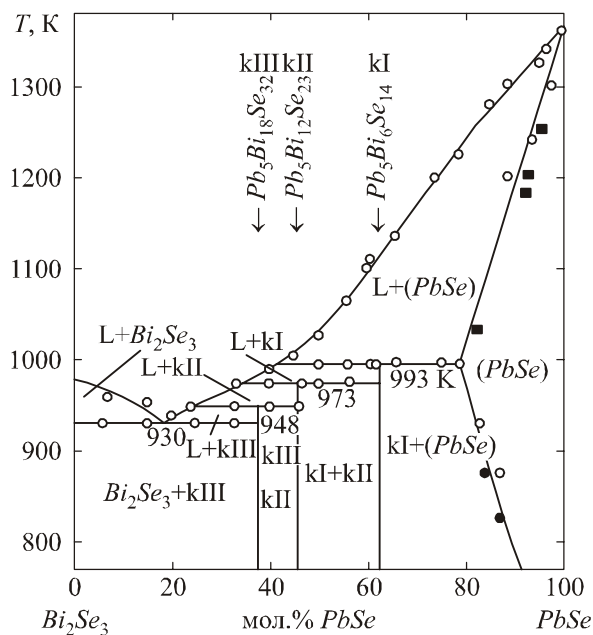


Рис. 1. Диаграмма состояния квазибинарной системы $PbSe-Bi_2Se_3$: 1 – данные ДТА [2]; 2 – двухфазные сплавы по данным микроструктурного анализа [2]; 3 – результаты кристаллохимического расчета растворимости Bi_2Se_3 в $PbSe$ [12]. Обозначения kI , kII и $kIII$ отвечают, соответственно, соединениям $Pb_3Bi_6Se_{14}$, $Pb_3Bi_{12}Se_{23}$ и $Pb_3Bi_{18}Se_{32}$.

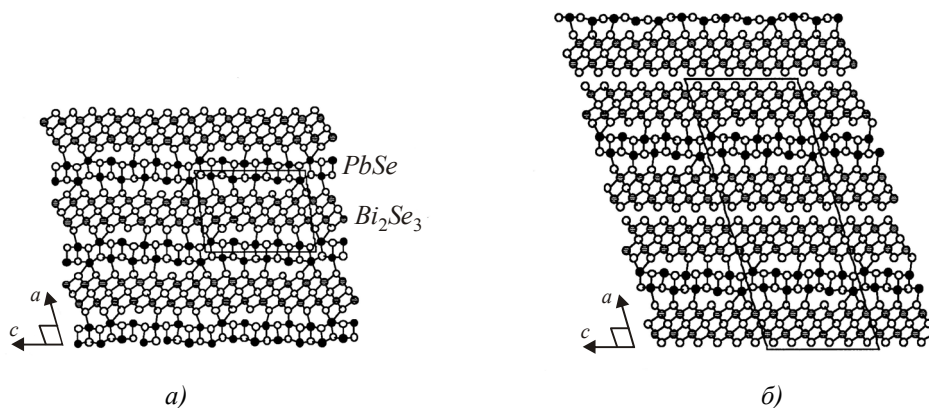


Рис. 2. Структура соединений (а) $Pb_3Bi_6Se_{14}$, (б) $Pb_3Bi_{12}Se_{23}$; белые кружки – атомы Se, черные и серые – атомы металла [1].

Термоэлектрические свойства тройных соединений

В таблице 1 представлены концентрация носителей заряда, коэффициент термоЭДС, электропроводность, холловская подвижность носителей заряда и решеточная теплопроводность тройных соединений при 300 К. Соединения имеют n -тип проводимости и довольно высокую концентрацию электронов, которая увеличивается при увеличении содержания Bi_2Se_3 . Такая высокая концентрация электронов и сравнительно низкая по сравнению с бинарными компонентами холловская подвижность электронов, по-видимому, связаны с высокой концентрацией точечных дефектов кристаллической решетки,

обусловленных отклонением от стехиометрии. В работе [6] даны результаты определения кристаллической решетки соединения $Pb_5Bi_6Se_{14}$ методом дифракции порошков с использованием синхротронного излучения. Определение заселенности позиций в структуре $Pb_5Bi_6Se_{14}$, согласно [6], показывает присутствие вакансий в катионной подрешетке, а также демонстрирует образование дефектов замещения типа Bi_{Pb} и Pb_{Bi} . Принимая во внимание n -тип проводимости тройных соединений, можно сделать заключение, что донорными дефектами, ответственными за n -тип проводимости, наиболее вероятно, являются дефекты замещения Bi_{Pb} .

Таблица 1

Термоэлектрические свойства соединений гомологического ряда

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

Соединение	$n \cdot 10^{-20}$, см ⁻³	$-\alpha$, 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

Как видно из таблицы 1, тройные соединения характеризуются низкими значениями решеточной теплопроводности, существенно более низкими по сравнению с κ_{ph} , бинарных компонентов ($\kappa_{ph} = 15.5 \cdot 10^{-3}$ Вт/см·К для Bi_2Se_3 и $\kappa_{ph} = 13.6 \cdot 10^{-3}$ Вт/см·К для $PbSe$). Низкие значения κ_{ph} могут быть связаны с эффективным рассеянием фононов на потенциальных барьерах на границах между слоевыми фрагментами $[(PbSe)_5]$ и $[(Bi_2Se_3)_3]$. Следует отметить, что сопряжение этих слоевых фрагментов сопровождается сильной деформацией, приводящей к искажениям решетки вблизи фрагментов и понижающей κ_{ph} .

Структура и свойства «направленных» кристаллов

Результаты рентгенографического исследования «направленных» кристаллов, полученных методом Бриджмена

В таблице 2 представлены составы шихты, из которых выращивались кристаллы методом Бриджмена, периоды кубической решетки $PbSe$ в первой затвердевшей части слитка и результаты кристаллохимического расчета растворимости Bi_2Se_3 в $PbSe$. В качестве шихты при выращивании направленных кристаллов использовали четыре состава, соответствующих возможным соединениям U , V , W из работ [8, 9]. Рентгенофазовый анализ порошков проводили взятием проб из конической части слитков (первой затвердевшей части), из середины и конечной их части. Во всех четырех случаях первой закристаллизовавшейся фазой является твердый раствор на основе $PbSe$ с кубической решеткой типа $NaCl$. Определен параметр a кубической решетки в зависимости от состава шихты. Растворимость Bi_2Se_3 в $PbSe$ определена на основе этих данных путем кристаллохимического расчета, исходя из сложения соответствующих объемов элементарных ячеек $PbSe$ и Bi_2Se_3 с равным числом ионов селена.

Результаты расчета растворимости Bi_2Se_3 в $PbSe$ находятся в хорошем согласии с данными [2] определения солидуса вблизи $PbSe$ методом ДТА и подтверждают наличие широкой области твердых растворов на основе $PbSe$ (не менее 20 мол. % Bi_2Se_3). Рентгеновский анализ по длине слитков показал, что при дальнейшей кристаллизации наблюдается образование тройных соединений $Pb_5Bi_6Se_{14}$ и $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$. Фазы со структурами типа минералов хейровскита, лиллианита и вейбуллита, найденные в системе $PbS-Bi_2S_3$ [8–11], в системе $PbSe-Bi_2Se_3$ не обнаружены.

Таблица 2

Результаты определения периода решетки PbSe в первой затвердевшей части слитков и результаты кристаллохимического расчета растворимости Bi₂Se₃ в PbSe

№	Состав шихты	<i>a</i> , нм первой затвердевшей части слитка	Предел растворимости Bi ₂ Se ₃ в PbSe, мол.%	<i>T</i> , К Ликвидус [2]
34	Pb ₉ Bi ₄ Se ₁₅ (U) [8]	0.61046	4.0	1250
30	Pb ₃ Bi ₂ Se ₆ [9]	0.6077	6.8	1200
35	Pb ₈ Bi ₆ Se ₁₇ (V) [8]	0.6072	7.25	1180
10	PbBi ₂ Se ₄ (W) [8]	0.5990	17.9	1030

На примере слитка, выращенного из шихты Pb₃Bi₂Se₆, можно проследить изменение дифракционной картины по мере направленной кристаллизации расплава. На рис. 3 представлены четыре дифрактограммы порошков, полученных на расстоянии 1.5, 2.5, 3.5 и 5.0 см от начала слитка и соответствующих рисункам *a*, *б*, *в*, *г* (табл. 3). Дифрактограмма на рис. 3 (*a*) соответствует кубической структуре типа NaCl, характерной для твердого раствора на основе PbSe. Дифрактограмма на рис. 3 (*б*) демонстрирует присутствие, кроме линий PbSe, дополнительных отражений. Индексирование дифрактограмм рис. 3 (*в*, *г*) показывает присутствие рентгеновских отражений соединений Pb₅Bi₆Se₁₄ и Pb₅Bi₁₂Se₂₃ с моноклинными решетками. В таблице 3 представлены параметры моноклинных решеток, хорошо согласующиеся с данными РФА монокристаллических сколов. Присутствие рентгеновских отражений соединений Pb₅Bi₆Se₁₄, Pb₅Bi₁₂Se₂₃ в середине и в конечной части слитка указывает на протекание в процессе направленной кристаллизации следующих перитектических реакций: L+(PbSe)↔Pb₅Bi₆Se₁₄ и L+Pb₅Bi₆Se₁₄↔Pb₅Bi₁₂Se₂₃ в соответствии с уточненной диаграммой состояния, представленной на рис. 1.

Таблица 3

Результаты определения методом РФА фазового состава по длине слитка, выращенного методом Бриджмена из шихты состава Pb₃Bi₂Se

№	Расстояние от начала слитка (см)	Фазовый состав	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	β, град.
30n2	1.5	тв. <i>p-p</i> на основе PbSe	0.6077			
30k4	2.5	Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄ + Pb ₅ Bi 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 ₅ Bi ₆ Se ₁₄ + Pb ₅ Bi 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 ₅ Bi ₆ Se ₁₄ + Pb ₅ Bi 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)

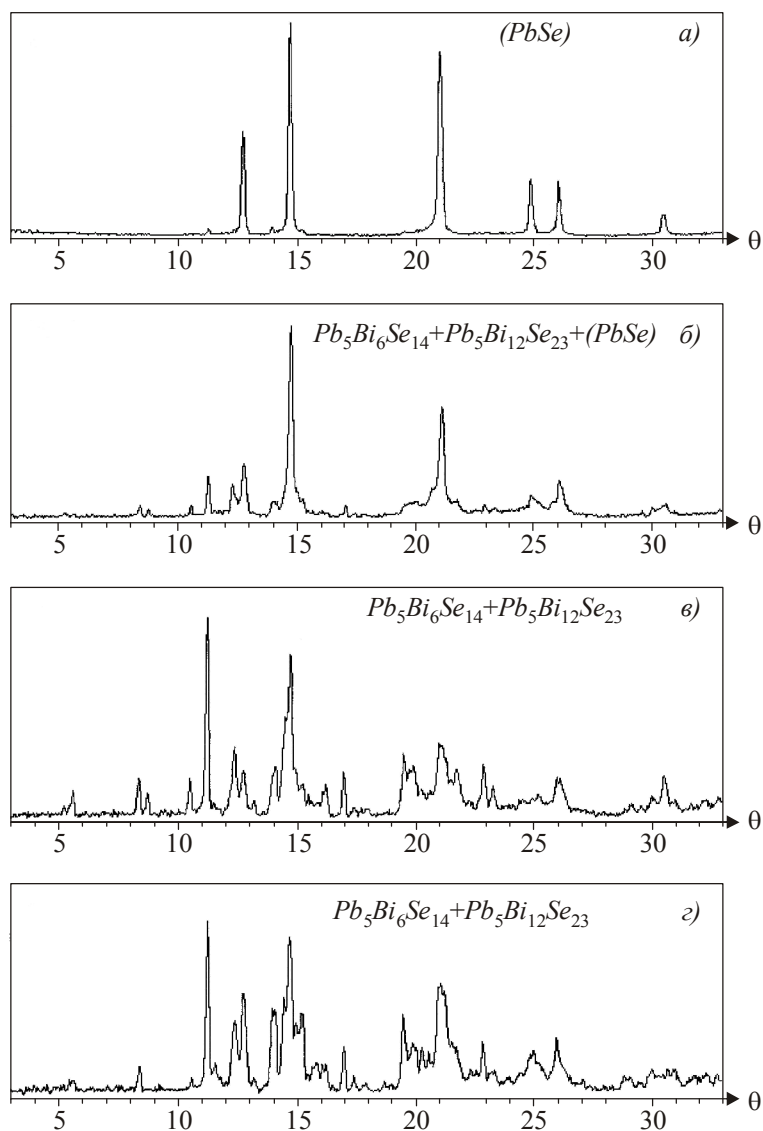


Рис. 3. Дифрактограммы порошков, полученных на расстоянии 1.5, 2.5, 3.5 и 5.0 см от начала слитка, выращенного методом Бриджмена из шихты состава $Pb_3Bi_2Se_6$, и соответствующих рисункам а, б, в, г.

Свойства сплавов твердых растворов на основе $PbSe$ в системе $PbSe-Bi_2Se_3$, полученных методом Бриджмена

Температурные зависимости термоэлектрических свойств сплавов твердых растворов на основе $PbSe$

На рисунках 4 – 7 представлены температурные зависимости коэффициента термоЭДС, электропроводности, общей теплопроводности и решеточной составляющей теплопроводности для однофазных сплавов твердого раствора на основе $PbSe$, вырезанных из первой затвердевшей части слитков, состав которых определен путем кристаллохимического расчета (таблица 2). Исследованные сплавы относятся к категории сильно легированных полупроводников [13] и характеризуются высокой степенью разупорядочения. Как видно из рисунков 4, 5, коэффициент термоЭДС возрастает, а электропроводность падает с

температурой для сплавов всех четырех составов с различным содержанием Bi_2Se_3 . Представленные на рис. 6 температурные зависимости общей теплопроводности демонстрируют небольшое увеличение теплопроводности с ростом температуры, характерное для аморфных тел. Решеточная теплопроводность слабо зависит от температуры (рис. 7), как это обычно наблюдается для сильно легированных полупроводников. Следует отметить, что сплав с содержанием 17.9 мол. % Bi_2Se_3 по своим свойствам резко отличается от сплавов, лежащих в области составов 4–7 мол.% Bi_2Se_3 . Этот сплав характеризуется низкими значениями коэффициента термоЭДС и, следовательно, высокой концентрацией электронов, а также высокой электро- и теплопроводностью во всем исследованном интервале температур.

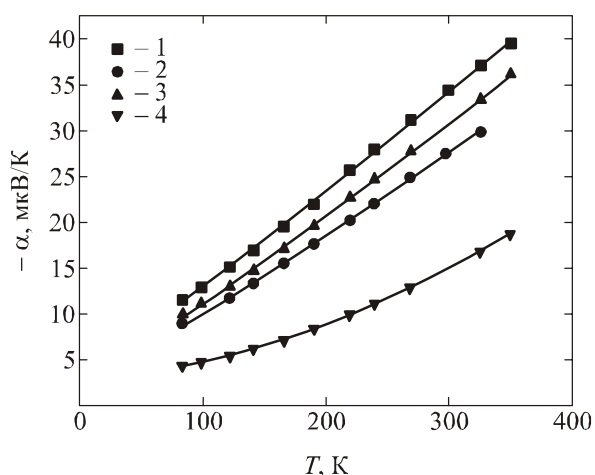


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС для сплавов твердого раствора на основе $PbSe$: 1 – 4.0 мол.% Bi_2Se_3 ; 2 – 6.8 мол.% Bi_2Se_3 ; 3 – 7.25 мол.% Bi_2Se_3 ; 4 – 17.9 мол.% Bi_2Se_3 .

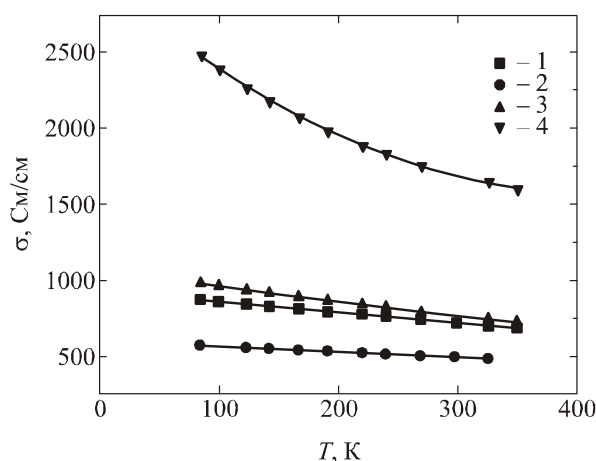


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности для сплавов твердого раствора на основе $PbSe$, обозначения составов соответствуют рис. 4.

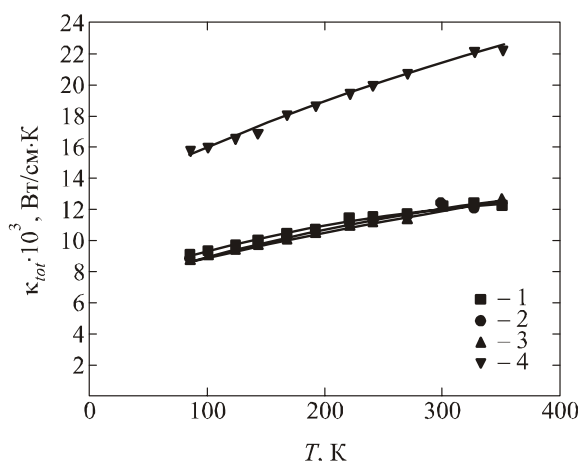


Рис. 6. Температурные зависимости общей теплопроводности для сплавов твердого раствора на основе $PbSe$, обозначения составов соответствуют рис. 4.

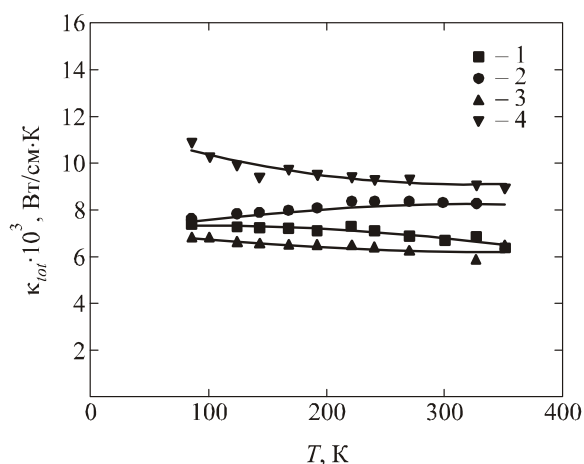


Рис. 7. Температурные зависимости решеточной теплопроводности для сплавов твердого раствора на основе $PbSe$, обозначения составов соответствуют рис. 4.

Концентрационные зависимости термоэлектрических свойств и микротвердости сплавов твердых растворов на основе *PbSe*

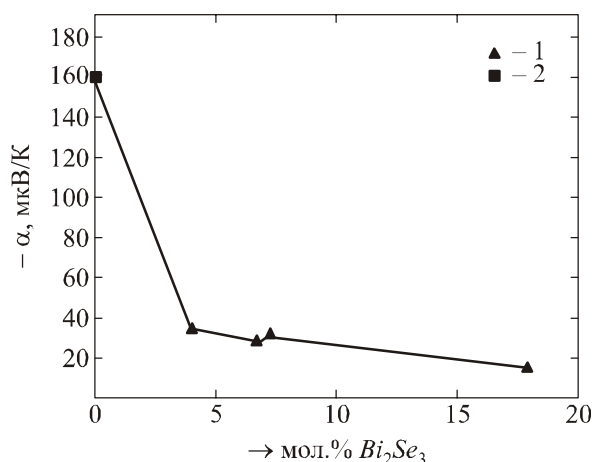
В таблице 4 представлены результаты измерения термоэлектрических свойств и микротвердости при 300 К. На рисунках 8 – 10 приведены концентрационные зависимости термоэлектрических свойств сплавов твердых растворов на основе *PbSe* при температуре 300 К. Для построения этих зависимостей использовались данные справочника [14] для чистого *PbSe* при 300 К, а также данные рис. 4 – 7 настоящей работы. Как видно из рисунков 8 – 10, на концентрационных зависимостях в районе 5 – 7 мол. % Bi_2Se_3 наблюдаются аномалии в изменении термоэлектрических свойств. Вблизи этого состава наблюдается излом на зависимости коэффициента термоЭДС от состава (рис. 8), а также минимум на кривых зависимостей электропроводности (рис. 9) от содержания Bi_2Se_3 . На концентрационных зависимостях теплопроводности (рис. 10) на кривых $\kappa_{tot}=f(\text{состав})$ и $\kappa_{ph}=f(\text{состав})$, соответственно, также наблюдаются ярко выраженные аномалии.

Таблица 4

*Термоэлектрические свойства и микротвердость при 300 К сплавов твердых растворов на основе *PbSe* с кубической решеткой типа *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)

Немонотонное изменение микротвердости при увеличении содержания Bi_2Se_3 отмечалось в сплавах твердого раствора на основе *PbSe* (табл. 4). В области составов 4.0 – 6.8 мол.% Bi_2Se_3 наблюдаются высокие значения микротвердости. При содержании, равном или больше 7 мол.% Bi_2Se_3 , микротвердость заметно уменьшается. Полученные данные показывают, что характер разупорядочения кристаллической решетки твердого раствора на основе *PbSe* зависит от содержания Bi_2Se_3 .



*Рис. 8. Концентрационные зависимости коэффициента термоЭДС для области твердого раствора на основе *PbSe* при 300 К. 1 – данные настоящей работы; 2 – данные работы [14] для чистого *PbSe*.*

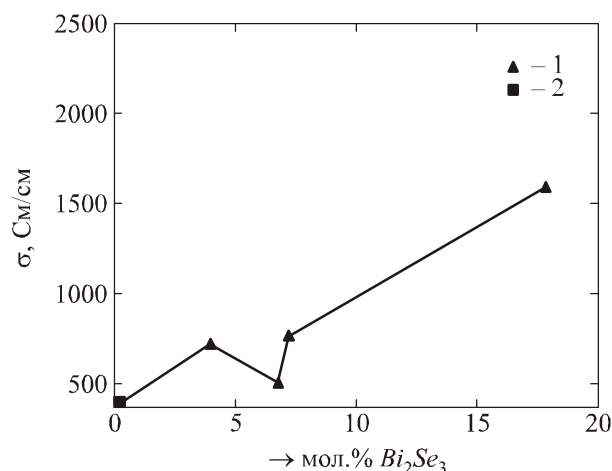


Рис. 9. Концентрационные зависимости электропроводности для области твердого раствора на основе $PbSe$ при 300 К. Обозначения те же, что и на рисунке 7.

По-видимому, существуют два механизма вхождения Bi_2Se_3 в решетку $PbSe$. При небольшом содержании Bi_2Se_3 (до 5.0 – 7.0 мол. %) образуются катионные вакансии по приведенной выше схеме замещения: $3Pb^{2+} \leftrightarrow 2Bi^{3+} + \text{вакансия}$. Для этих сплавов характерна низкая решеточная теплопроводность, что связано с флуктуациями атомных масс и напряжений при замещении атомов свинца атомами висмута, а также с образованием катионных вакансий из-за различия валентностей атомов Pb и Bi . Образование этих вакансий способствует созданию локальных полей упругих деформаций, что приводит к росту микротвердости.

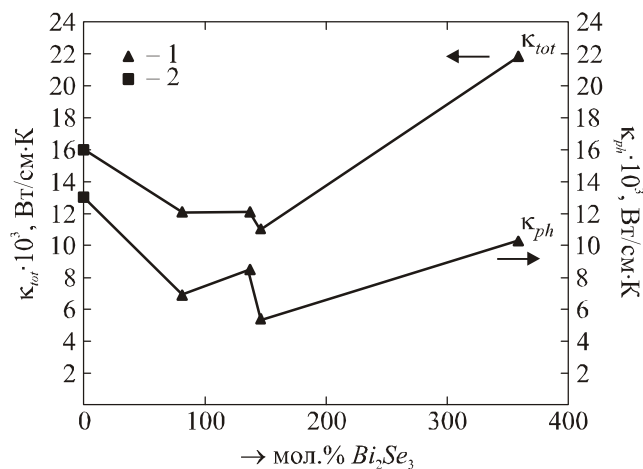


Рис. 10. Концентрационные зависимости общей и решеточной теплопроводностей для области твердого раствора на основе $PbSe$ при 300 К. Обозначения те же, что и на рисунке 7.

Второй механизм вхождения Bi_2Se_3 в решетку $PbSe$ реализуется при высоком содержании Bi_2Se_3 и сопровождается ростом электро- и теплопроводности, а также понижением микротвердости сплавов. Такое изменение термоэлектрических свойств может быть связано с образованием комплексов и заполнением образовавшихся ранее катионных вакансий. Анализируя природу возможных комплексов в сильнолегированном твердом растворе на основе $PbSe$, следует отметить, что существует тесная связь между образованием комплексов и особенностями структуры и свойств кристаллов полупроводников [14]. В работе [14] изучалась природа комплексов в кристаллах легированных Ge и Si с использованием масс-спектрального анализа. Было показано, что комплексы в парогазовой фазе в значительной мере отражают

реальную структуру комплексов в исследуемом кристалле. Масс-спектральное исследование показало, что выход комплексов зависит от концентрации легирующей примеси в кристалле. В свете работы [14] представляло интерес рассмотрение масс-спектрометрических данных для Bi_2Se_3 с целью выявления возможных молекулярных форм, в которых может находиться это соединение в твердом растворе на основе $PbSe$ [15]. Ниже приведены формы газообразных молекул, полученных в [15] с помощью масс-спектрального анализа при температурах 633 – 778 К. В парогазовой фазе над твердым Bi_2Se_3 обнаружены следующие формы молекул Bi ; Bi_2 ; $BiSe$ и Se_2 . Если предположить, что такие комплексы молекулярного типа существуют в твердой фазе, то уменьшение микротвердости, коэффициента термоЭДС, рост электро- и теплопроводности при высоком содержании Bi_2Se_3 можно связать с заполнением катионных вакансий атомами Bi с образованием дефектов типа Bi'''_V . Образование комплексов $BiSe$ приводит к смещению с квазибинарного разреза $PbSe-Bi_2Se_3$ в сторону разреза $PbSe-BiSe$. При этом образуются дефекты замещения донорного типа Bi^*_{Pb} . Комплексы типа Se_2 мало вероятны, так как введение Se должно было бы изменить тип проводимости с n - на p -тип, однако, тип проводимости не менялся во всей исследованной концентрационной области. Таким образом, концентрационные зависимости термоэлектрических свойств определяются различным характером разупорядочения кристаллической решетки твердого раствора на основе $PbSe$ при небольшой концентрации Bi_2Se_3 и при значительной его концентрации, находящейся, однако, в пределах области твердого раствора.

Выводы

Методами рентгенофазового анализа, измерения термоэлектрических свойств и микротвердости исследованы тройные соединения с моноклинными решетками, принадлежащие к гомологическому ряду $[(PbSe)_5]_m[(Bi_2Se_3)_3]_n$, а также сплавы твердых растворов с кубической решеткой типа $NaCl$ на основе $PbSe$.

Показано, что важную роль в понижении решеточной теплопроводности в соединениях $[(PbSe)_5]_m[(Bi_2Se_3)_3]_n$ играет эффективное рассеяние фононов на потенциальных барьерах на границах между слоевыми фрагментами: $[(PbSe)_5]$ и $[(Bi_2Se_3)_3]$, а также на точечных дефектах донорного типа. Напряжения кристаллической решетки, возникающие при сопряжении слоевых фрагментов $[(PbSe)_5]$ и $[(Bi_2Se_3)_3]$ в структуре соединений $[(PbSe)_5]_m[(Bi_2Se_3)_3]_n$, приводят к искажениям решетки вблизи границ этих фрагментов и также способствуют понижению κ_{ph} .

Показано, что термоэлектрические свойства сплавов твердых растворов на основе $PbSe$ с кубической решеткой сильно зависят от содержания Bi_2Se_3 . На концентрационных зависимостях термоэлектрических свойств обнаружены аномалии вблизи 5 – 7 мол. % Bi_2Se_3 . По-видимому, существуют два механизма вхождения Bi_2Se_3 в решетку твердого раствора и его влияния на такие структурно чувствительные свойства, как микротвердость и решеточную теплопроводность. Первый механизм работает при небольшом содержании Bi_2Se_3 и приводит к образованию катионных вакансий, а второй механизм проявляется при приближении к границе области твердых растворов на основе $PbSe$ и связан с образованием комплексов.

Благодарности. Работа поддержана грантом РФФИ № 11-03-00422 а.

Литература

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.] // Неорган. 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.

Поступила в редакцию 11.05.2011.