

Галушак М.А.¹, Горичок И.В.², Криницкий А.С.¹, Фреик Д.М.²

¹Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа,
ул. Карпатская, 15, Ивано-Франковск, 76018, Украина;

²Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника,
ул. Шевченко, 57, Ивано-Франковск, 76018, Украина

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВО ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА, ЛЕГИРОВАННОГО *Sb* И *Bi*

Проведены рентгенографические исследования и измерения термоэлектрических параметров (коэффициента термоЭДС α и удельной электропроводности σ) теллурида свинца, легированного сурьмой и висмутом. Установлено, что более оптимальными для использования в термоэлектрических генераторах свойствами обладают образцы $PbTe:Sb$ с содержанием примеси 0.3 ат.%, удельная электропроводность которых $\sigma \approx 700 (\Omega \cdot cm)^{-1}$, а коэффициент термоЭДС $\alpha \approx 300 \mu V/K$, что обеспечивает термоэлектрическую мощность $\alpha^2 \sigma$, 50 $\mu W/cm K^2$.

Ключевые слова: теллурид свинца, термоэлектрические свойства, легирование.

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 $\sigma \approx 700 (\Omega \cdot cm)^{-1}$, and the Seebeck coefficient $\alpha \approx 300 \mu V/K$, assuring thermoelectric power $\alpha^2 \sigma$ higher than 50 $\mu W/cm K^2$.

Key words: lead telluride, thermoelectric properties, doping.

Введение

В результате многих экспериментальных и теоретических исследований [1-3] показано, что примеси элементов V группы, особенно *Sb* и *Bi*, позволяют значительно улучшить параметры теллурида свинца, который широко используется для создания термоэлектрических преобразователей энергии, работающих в диапазоне температур 500 – 800 К.

Влияние примеси на термоэлектрические характеристики кристаллов существенным образом зависит от способа подготовки исследуемых образцов. В большинстве известных работ, в частности [2, 3], исследовались монокристаллические или вырезанные из поликристаллических слитков образцы. Однако для термоэлектрических преобразователей преимущественно используют металлокерамические термоэлементы. Поэтому исследование образцов, полученных прессованием порошкообразного $PbTe:Sb$ (*Bi*), имеет существенно больший практический интерес.

В данной работе исследованы структурные и термоэлектрические свойства образцов, полученных прессованием порошкообразного $PbTe:Sb$ и $PbTe:Bi$, с концентрацией примеси в диапазоне 0.0 – 1.0 ат.% *Sb* (*Bi*).

Методика эксперимента

Синтез теллурида свинца, беспримесного и легированного висмутом и сурьмой в количестве 0.1, 0.3, 1.0 ат.%, проводили методом сплавления в кварцевых ампулах, вакуумированных до давления $2 \cdot 10^{-4}$ Па. В качестве исходных компонентов использовали очищенные *Pb*, *Te*, *Sb* и *Bi*. Полученные слитки измельчали в агатовой ступке и, выделив фракции размера (0.05 – 0.5) мм, прессовали под давлением 0.5 ГПа. Полученные образцы цилиндрической формы с $d = 5$ мм и $h \approx 8$ мм подвергали отжигу на воздухе при температуре $T = 500$ К на протяжении 5 ч.

Величину коэффициента термоЭДС S и удельную электропроводность σ определяли по стандартной методике, детально описанной в работе [1]. Образец, размещенный между двумя медными стержнями, помещали в печь, нагревающую его до заданной температуры. Градиент температуры на образце (≈ 10 °С) создавали дополнительной печкой на одном из медных стержней. Измерение температуры проводили двумя хромель-алюмелевыми термопарами, помещенными в отверстия в образце. Электропроводность определяли по падению напряжения на образце, генерированного источником постоянного напряжения. При этом одна из ветвей каждой термопары использовалась как токоподвод.

Для рентгеновских экспериментов на прохождение, перемолотый материал наносился равномерным слоем на аморфную пленку с помощью аморфного клея и фиксировался второй пленкой в специальной кювете. Массивы экспериментальных интенсивностей и углов отражений от исследуемых образцов получены на автоматическом дифрактометре STOE STADI P (производитель фирма „STOE & Cie GmbH”, Германия) с линейным позиционно-прецизионным детектором PSD по схеме модифицированной геометрии Гинье методом на прохождение (CuK_{α_1} -излучение, вогнутый *Ge*-монохроматор (111) типа Иоганна; $2\theta/\omega$ -сканирование, интервал углов $10.000 \leq 2\theta \leq 125.185$ с шагом $0.015^\circ 2\theta$; шаг детектора $0.480^\circ 2\theta$, время сканирования в шаге 100 – 230 с, температура при съемке $T = (297.6 \pm 0.3)$ К, $U = 40$ кВ, $J = 35$ мА). Первичную обработку экспериментальных дифракционных массивов, расчеты теоретических дифрактограм известных соединений с целью идентификации фаз, уточнение параметров элементарных ячеек проводили с помощью пакета программ STOE Winxrow (версия 3.03) и Powdercell (версия 2.4).

Результаты эксперимента

PbTe:Sb. Результаты проведенных рентгенофазовых исследований представлены на рис. 1. Дифракционные линии от отдельных компонентов (свинец, теллур) или их оксидов не обнаружены. При сопоставлении полученных дифрактограм с теоретической наблюдается относительное усиление одних и ослабление других интенсивностей линии дифракционного отражения. Также обращает на себя внимание немонотонное изменение параметра решетки (a) с увеличением количества введенных атомов сурьмы (рис. 1, б). До концентрации примеси 0.2 ат.% *Sb* наблюдается рост величины a *PbTe*, а при концентрации > 0.3 ат.% *Sb* – уменьшение.

Термоэлектрические образцы имели *n*-тип проводимости (рис. 2). Удельная электропроводность для легированного 0.3 ат. % *Sb* теллурида свинца составляет $\sigma \approx (700 - 800)$ (Ом·см)⁻¹. Коэффициент термоЭДС уменьшается при увеличении количества введенной примеси, однако абсолютное значение остается довольно высоким ($\alpha \approx (250 - 300)$ мкВ/К при $T \approx 500$ К). Увеличение концентрации примеси до 1.0 ат.% *Sb* приводит к существенному уменьшению как коэффициента термоЭДС, так и удельной электропроводности исследуемых образцов.

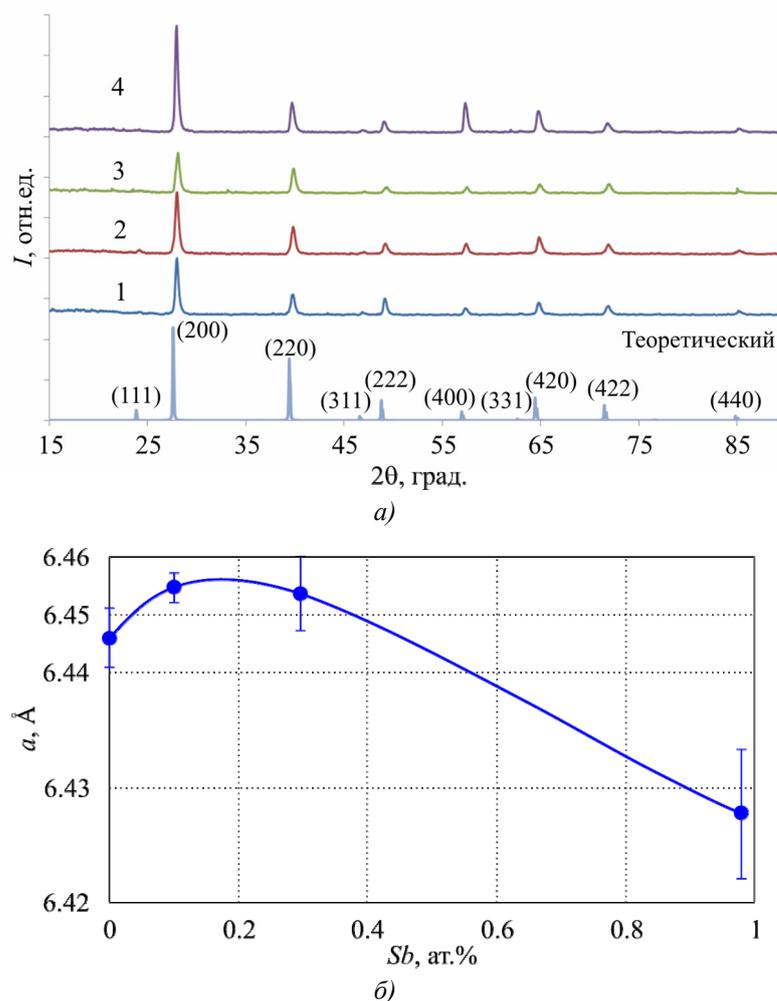


Рис. 1. (а) Сравнительные дифрактограммы теллурида свинца с различным содержанием примеси сурьмы (1 – образец 12-1 PbTe; 2 – образец 12-2 PbTe + 0.1 ат.% Sb; 3 – образец 12-3 PbTe + 0.3 ат.% Sb; 4 – образец 12-4 PbTe + 1 ат.% Sb); (б) зависимость периода элементарной ячейки *a* исследуемых образцов PbTe:Sb от содержания примеси Sb.

PbTe:Bi. Результаты проведенных рентгенографических исследований представлены на рис. 3 – 4. Бесприменный теллурид свинца (образец 13-1) характеризуется наличием одной фазы структурного типа *NaCl* с параметром элементарной гранецентрированной кубической ячейки $a = 6.4595(3) \text{ \AA}$ и пространственной группой *Fm-3m*. Этот параметр элементарной ячейки хорошо согласовывается с прецизионными структурными исследованиями, выполненными нейтронографически, на образцах *PbTe* с чистотой исходных веществ $> 99.999 \text{ ат.}\%$ [4].

Анализ дифрактограм легированных образцов позволяет сделать вывод о наличии в них включений второй фазы – $Pb_{1-x}Bi_x$ (структурный тип *Cu*, пространственная группа *Fm-3m*) (рис. 4). Однако, принимая во внимание точность рентгеновского фазового анализа, составляющую обычно $\sim 3 - 5 \%$, а в случае для веществ с высокосимметричной решеткой (кубическая, тетрагональная, гексагональная сингонии) с малыми параметрами элементарной ячейки – от 1% , однозначно утверждать о наличии дополнительной фазы можно лишь в образце 13-4, для которого содержание фазы $Pb_{1-x}Bi_x$ составляет $\approx 1.4 \text{ мас.}\%$. Параметр элементарной ячейки этой фазы в образце 13-4 составляет $4.9626(5) \text{ \AA}$. Для чистого *Pb* (чистота 99.999%) параметр $a = 4.951 \text{ \AA}$ [4], а для фазы $Pb_{0.85}Bi_{0.15}$, согласно [5], $a = 4.9650 \text{ \AA}$. То есть, в нашем случае для фазы $Pb_{1-x}Bi_x$, параметр *a* имеет промежуточное значение, и состав фазы, вероятно, $\approx Pb_{0.9}Bi_{0.1}$.

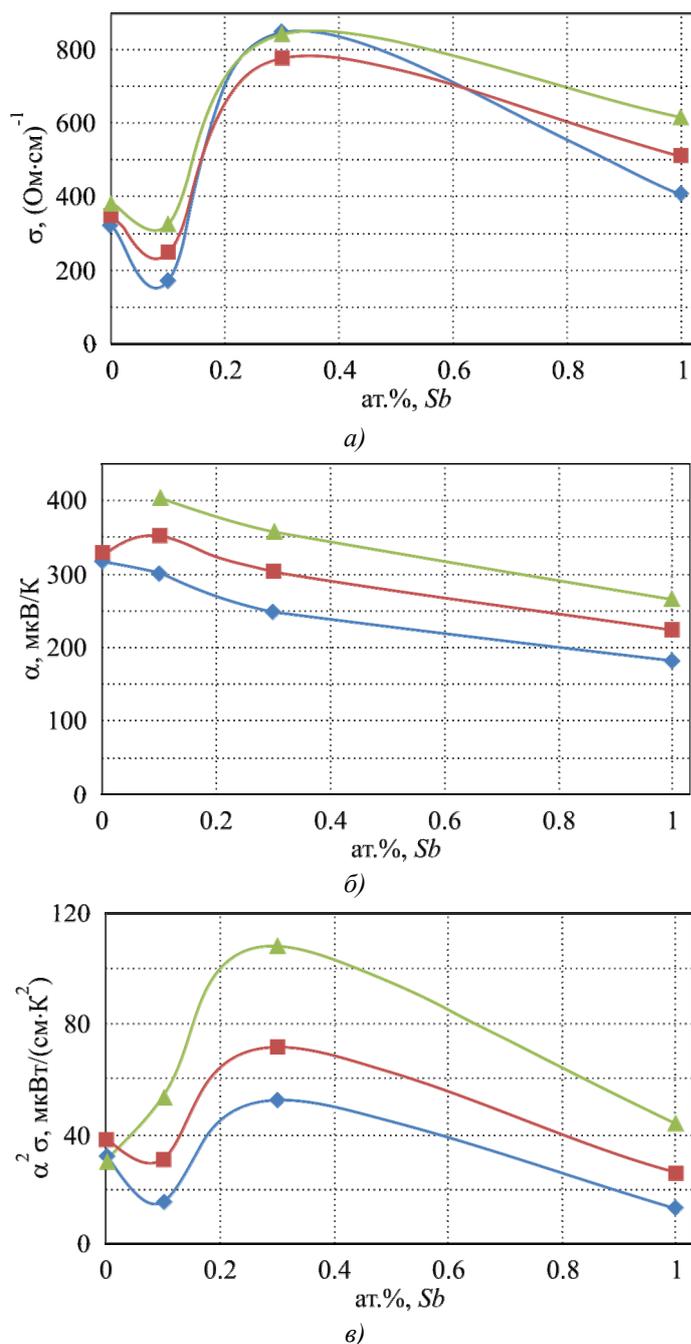


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности – а), коэффициента термоЭДС – б), удельной термоэлектрической мощности – в), легированного PbTe от содержания Sb при разных температурах T, K: 400 K – \blacklozenge , 500 K – \blacksquare , 600 K – \blacktriangle .

Как и для других исследуемых нами материалов на основе PbTe [6], синтезированных по аналогичной методике, на дифрактограммах наблюдается относительное усиление одних и ослабление других интенсивностей рефлексов по сравнению с теоретической дифрактограммой PbTe. Наиболее четко это проявляется в изменении соотношения пиков дифракционного отражения $I(200)/I(220)$.

При сравнении параметров элементарной ячейки основной фазы для образцов с различной концентрацией Bi, наблюдается некоторый рост величины a (рис. 3, б) при содержании висмута 0.1 ат.%, и следующее ее уменьшение при увеличении содержания примеси.

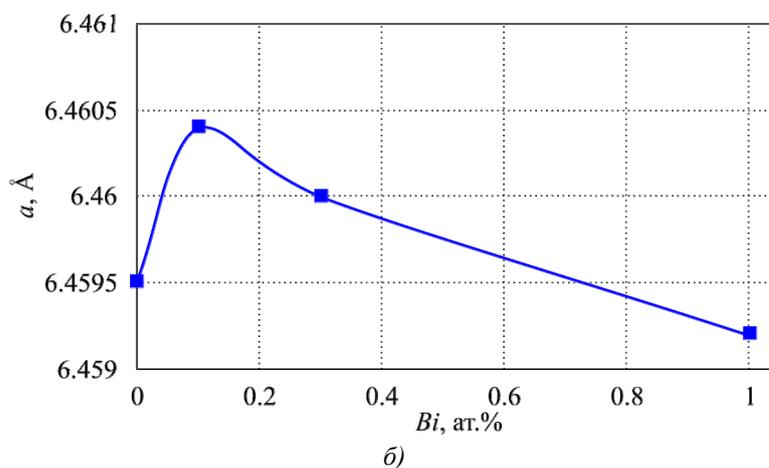
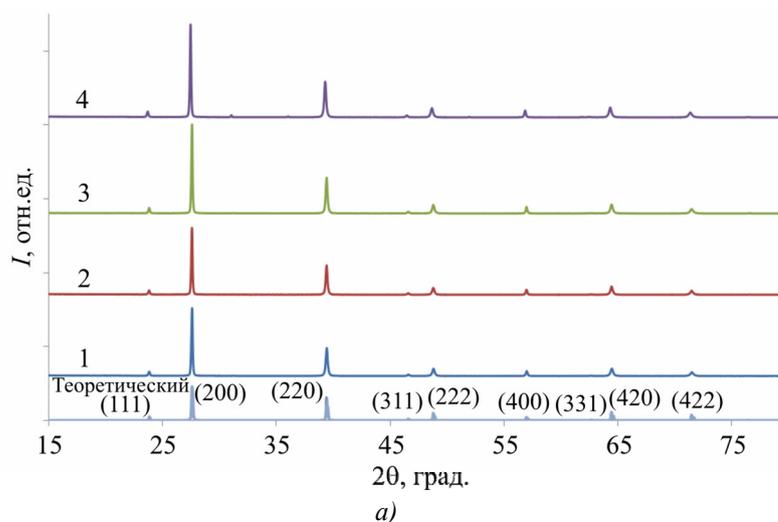


Рис. 3. (а) Сравнительные дифрактограммы теллурида свинца с различным содержанием примеси висмута (1 – образец 13-1 PbTe; 2 – образец 13-2 PbTe + 0.1 ат.% Bi; 3 – образец 13-3 PbTe + 0.3 ат.% Bi; 4 – образец 13-4 PbTe + 1 ат.% Bi); (б) зависимость периода элементарной ячейки a исследуемых образцов PbTe:Bi от содержания примеси Bi.

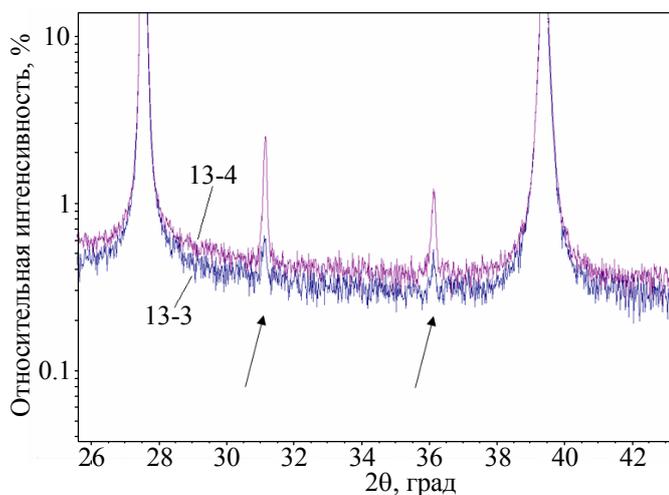


Рис. 4. Сравнение экспериментальных дифрактограмм образцов 13-3 и 13-4. Стрелкой отмечены рефлексы от фазы $Pb_{1-x}Bi_x$ (структурный тип Cu, пространственная группа Fm-3m). Для лучшего представления ось ординат показана в логарифмическом масштабе.

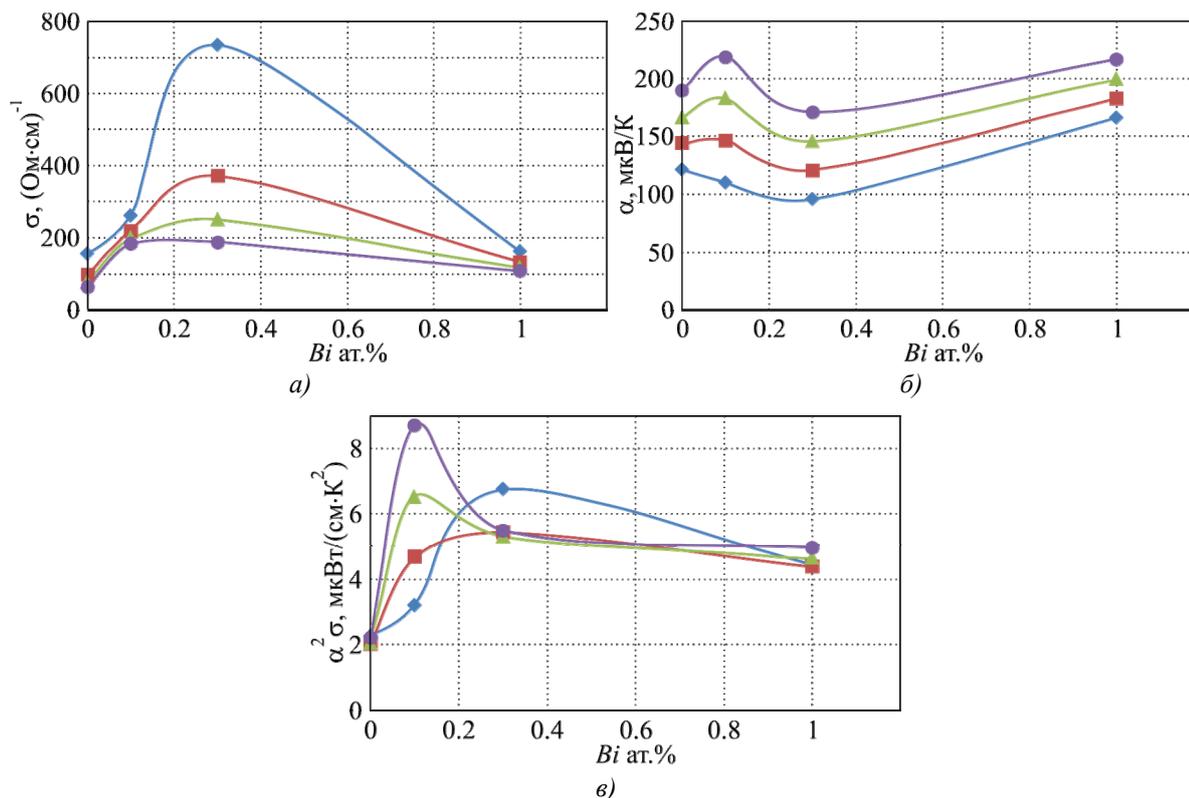


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности – а), коэффициента термоЭДС – б), удельной термоэлектрической мощности – в), легированного PbTe от содержания Bi при различных температурах T, K: 100 K – \blacklozenge , 200 K – \blacksquare , 300 K – \blacktriangle , 400 K – \bullet .

Результаты измерения электропроводности и коэффициента термоЭДС представлены на рис. 5, а и рис. 5, б, а рассчитанная на их основе термоэлектрическая мощность – на рис. 5, в. Все образцы имели *n*-тип проводимости. Удельная электропроводность возрастает от значений $\sigma \approx 100 - 200$ (Ом \cdot см) $^{-1}$ для беспримесного до $\sigma \approx 600$ (Ом \cdot см) $^{-1}$ для легированного 0.3 ат.% Bi теллурида свинца. Коэффициент термоЭДС для образца с такой концентрацией примеси имеет минимум. Анализируя термоэлектрическую мощность исследуемых образцов, видно, что наиболее высокой она является для образца 13-2 с содержанием примеси 0.1 ат.% Bi.

Анализ полученных результатов исследования

Относительное изменение соотношений интенсивностей линии дифракционного отражения в исследуемых материалах с различным содержанием примеси (рис. 1, 3) можно объяснить наличием ориентационной направленности кристаллитов, образованных в процессе кристаллизации расплава, которая не была полностью разрушена в процессе подготовки порошка для анализа [6]. Возможным объяснением немонотонной концентрационной зависимости постоянной решетки PbTe:Bi и PbTe:Sb являются различные механизмы вхождения примесных атомов (Bi, Sb) в кристаллическую решетку теллурида свинца при разных уровнях легирования. Если предположить, что *n*-тип полученного беспримесного PbTe, обусловлен вакансиями теллура, то введение до 0.3 ат.% Sb или 0.1 ат.% Bi приводит к их заполнению атомами примеси, что и служит причиной роста параметра элементарной ячейки. При концентрации, равной 0.1 ат.% в случае Bi и 0.3 ат.% в случае Sb, все вакансии теллура заполняются примесными атомами, чем и объясняется максимальное значение параметра *a*. При концентрациях > 0.1 ат.% Bi (> 0.3 ат.%

Sb) – достраивается уже как катионная, так и анионная подрешетки, в которых вакансии в значительных концентрациях отсутствуют, а некоторое уменьшение величины параметра элементарной ячейки обусловлено тем, что сумма ионных радиусов Bi^{3+} (Sb^{3+}) и Bi^{3-} (Sb^{3-}) является, хоть и не существенно, но все же несколько меньшей, чем сумма ионных радиусов Pb^{2+} и Te^{2-} . Так, согласно [7], $r_{ion}(Sb^{3+}) + r_{ion}(Sb^{3-}) = 2.98 \text{ \AA}$, $r_{ion}(Bi^{3+}) + r_{ion}(Bi^{3-}) = 3.33 \text{ \AA}$, тогда как $r_{ion}(Pb^{2+}) + r_{ion}(Te^{2-}) = 3.36 \text{ \AA}$.

Следует заметить, что при условии реализации представленного механизма вхождения примеси в кристаллическую решетку теллурида свинца, при концентрациях атомов сурьмы < 0.3 ат.% и висмута < 0.1 ат.%, их расположение в вакантном анионном узле будет приводить к уменьшению холловской концентрации носителей на единицу. Однако, вследствие высокой диэлектрической проницаемости, эффективность рассеяния носителей заряженными центрами в $PbTe$ является меньшей по сравнению с деформациями решетки, обусловленными точечными дефектами. То есть, при одинаковых концентрациях вакансии теллура, относительно сильно деформирующие решетку, значительно активнее рассеивают носители, чем ионы примеси, вблизи которых деформации решетки должны бы быть меньшими. Такое утверждение частично подтверждается результатами работы [8], в которой показано, что кулоновский потенциал вакансий теллура значительно меньше влияет на подвижность носителей, чем его короткодействующая составляющая. Итак, можно предположить, что уменьшение концентрации носителей компенсируется ростом их подвижности, что и приводит к росту электропроводности в образце с 0.3 ат.% Sb или 0.1 ат.% Bi по сравнению с нелегированным материалом.

При содержании примеси около 1 ат.% большая концентрация ионов сурьмы (висмута) в обеих подрешетках приводит как к уменьшению концентрации носителей, так и к росту роли механизма рассеяния на ионизированных примесях вследствие значительного увеличения количества центров рассеивания, что и является причиной уменьшения электропроводности образцов.

Также следует заметить, что в случае реализации другого возможного механизма вхождения примеси в кристаллическую решетку теллурида свинца, а именно достройки катионной подрешетки, должно бы образовываться значительное количество вакансий теллура, что будет приводить к уменьшению параметра решетки с ростом количества введенного висмута, а, соответственно, объяснить наличие максимума величины α на рис. 1 и рис. 3 будет сложно.

Принимая во внимание наличие в $PbTe:Bi$ дополнительной фазы, важным вопросом является определение ее влияния на термоэлектрические свойства образцов. Причиной образования включений $Pb_{1-x}Bi_x$ может быть наличие в синтезированном материале сверхстехиометрического свинца, который в нелегированном $PbTe$ приводит к возникновению значительного количества вакансий теллура. В одной из наших предыдущих работ установлено [9], что дополнительные фазы, образующиеся в синтезированных слитках, в прессованном и отожженном образце могут уже не проявляться. Поэтому, перед тем как использовать факт наличия включений $Pb_{1-x}Bi_x$ для объяснения полученных зависимостей, следует провести рентгенографические исследования именно тех образцов, на которых проводили измерения, тем более, что какие-либо аномальные числовые значения величин α или σ , которые могли бы быть обусловлены наличием дополнительной фазы, не обнаружены.

Выводы

1. Проведены рентгенографические исследования и измерение термоэлектрических параметров легированного сурьмой и висмутом теллурида свинца в диапазоне концентраций примеси 0.0 – 1.0 ат.% Sb (Bi).

- Показано, что легирование приводит к повышению основных термоэлектрических характеристик материала. В частности для $PbTe:Sb$ при содержании примеси 0.3 ат.%. удельная электропроводность составляет ≈ 700 (Ом·см)⁻¹, а коэффициент термоЭДС ≈ 300 мкВ/К. Для $PbTe:Bi$ оптимальной концентрацией примеси является 0.1 ат.% Bi, при которой $\sigma \approx 600$ (Ом·см)⁻¹ и $\alpha \approx 150$ мкВ/К.
- Установлена немонотонность изменения параметра ячейки с увеличением содержания атомов сурьмы (висмута), которая объясняется различными механизмами вхождения примеси в кристаллическую решетку $PbTe$: до концентрации 0.3 ат.% Sb (0.1 ат.% Bi) происходит заполнение атомами сурьмы (висмута) вакансий теллура, а при более высоких концентрациях – одновременная достройка анионной и катионной подрешеток.

Авторы благодарят д.ф.-м.н. Криськова Ц.А. (Каменец-Подольский государственный университет) за синтез материалов и д.ф.-м.н., Мудрого С.И. (Львовский национальный университет им. И. Франка) за проведение рентгенографических исследований.

Работа выполнена в рамках научных проектов МОН Украины (государственный регистрационный номер 0113U000185) и отдела публичной дипломатии НАТО программы «Наука ради мира» (NUKR, SEPP 984536).

Литература

- Синтез, свойства и механизмы легирования сурьмой термоэлектрического теллурида свинца $PbTe:Sb$ / Д.М. Фреик, Ц.А. Крыськов, И.В. Горичок [и др.] // Термоэлектричество. – 2013. – № 2. – С. 44 – 52.
- L.D. Borisova, Thermoelectric Properties of Impurity Doped $PbTe$, *Phys. stat. sol.* 53 (a), 19 – 22 (1979).
- Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin, Kl. Schmidt-Rohr, and J. Heremans, Antimony as an Amphoteric Dopant in Lead Telluride, *Physical Review B* 80, 125208-1 – 125208-10 (2009).
- N. Bouad, L. Chapon, R.M. Marin Ayrat, F. Bourée Vigneron, J.C. Tédénac, Neutron Powder Diffraction Study of Strain and Crystallite Size in Mechanically Alloyed $PbTe$, *J. Solid State Chem.* 173, 189 – 195 (2003).
- G.C. Che, M.Ellner, Phase Diagram of $Bi-Pb-Tl$ Ternary System, *Acta Metall. Sin. Engl. Ed. Ser. B*, 5-221 (1992).
- Фреик Д.М. Влияние технологии изготовления на термоэлектрические свойства нестехиометрического и легированного теллурида свинца и твердых растворов на его основе / Д.М. Фреик, И.В. Горичок, Н.И. Дикун, Ю.В. Лысюк // Термоэлектричество. – 2011. – № 2. – С. 42 – 53.
- Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках / Б.И. Болтакс. – Л.: Наука, 1972. – 384 с.
- Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца / Д.М. Заячук // Физика и техника полупроводников. – 1997. – 31(2). – С. 217 – 221.
- Фазовый состав термоэлектрических материалов на основе твердых растворов $PbTe-Sb_2Te_3$, $PbTe-Bi_2Te_3$ / Д.М. Фреик, С.И. Мудрый, И.В. Горичок [и др.] // Физика и химия твердого тела. – 2013. – 14 (4). – С. 831.

Поступила в редакцию 30.05.2014.