

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, Р.О. Дзумедзей<sup>1</sup>, І.В. Горічок<sup>1</sup>, Л.І. Никируй<sup>1</sup>, С.І. Мудрий<sup>2</sup>

## Термоелектричні властивості і кристалоквазіхімія легованого стибієм п्लомбум телуриду

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

Проаналізовано дифрактограми зразків PbTe:Sb, що підтверджують правильність вибраних технологічних умов синтезу. Проведено розрахунок питомої електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС легованого сурмою п्लомбум телуриду n-PbTe:Sb. З погляду кристалоквазіхімії описано амфотерні властивості домішки стибію у п्लомбум телуриді. Встановлено, що оптимальними властивостями володіють зразки з вмістом домішки 0,3 ат.% Sb при температурі  $T \approx 600$  К.

**Ключові слова:** легування, синтез, термоелектричні параметри, точкові дефекти.

*Стаття поступила до редакції 11.10.2010; прийнята до друку 15.03.2013.*

### Вступ

Пломбум телурид – перспективний термоелектричний матеріал для середньотемпературних (500-700) К перетворювачів теплової енергії [1-3]. Властивості PbTe можна покращити шляхом модифікації хімічного складу, зокрема легуванням, та оптимізацією технологічних процесів синтезу сполуки і виготовлення термоелектричних брикетів.

В останні роки помітно зріс інтерес до дослідження властивостей п्लомбум халькогенідів легованих елементами п'ятої групи Періодичної таблиці [4]. Згідно даних [5], домішки Sb і Bi в PbTe є донорами, при чому частка електрично активних атомів відчутно менша кількості введених. Це пояснюється або утворенням електрично неактивних комплексів у ґратці сполуки (типу  $Sb_2Te_3$ ), або ж домішка розподіляється між катіонною (де вона є донором) і аніонною (де вона є, ймовірно, акцептором) підґратками [4, 6, 7]. У роботах [4, 8] методом емісійної мессбаурівської спектроскопії на ізотопі  $^{119}Sb$  ( $^{119m}Sn$ ) показано, що домішкові атоми стибію в підґратках п्लомбум халькогенідів розподіляються між катіонними і аніонними підґратками, при чому в електронних зразках основна частка стибію локалізується в аніонній підґратці, а в діркових зразках – в катіонній підґратці.

Таким чином легування сурмою п्लомбум телуриду повинно призводити до оптимізації термоелектричних параметрів матеріалу: зростання електропровідності зразків та зменшення їх

теплопровідності. Проте, не дивлячись на вже встановлені загальні принципи легування PbTe:Sb, не до кінця вирішеним залишається питання про вплив технології приготування зразків на механізм входження домішки атомів стибію у кристалічну ґратку п्लомбум телуриду та її вплив на термоелектричну ефективність матеріалу вцілому.

У роботі досліджено вплив технології виготовлення зразків PbTe:Sb та їх термічної обробки на електричні характеристики, а також запропоновано кристалохімічні моделі механізмів легування кристалів.

### I. Методика експерименту

Очищені компоненти Pb, Te і легуюча домішка Sb у відповідних масових співвідношеннях завантажували у підготовлені ампули із кварцового скла марки С5-1. Ампули вакуумували до залишкового тиску  $10^{-4}$  Па і герметизували. Надалі їх розміщували у двозонній електропечі опору, а на краях ампул знаходились термопари хромель-алюмель для контролю температури. У печі встановлювали температура 800 К, за якої всі компоненти переходили у рідку фазу. Для підвищення гомогенності сполуки [9] при цій температурі виконувалось 6 повних коливань електропечі з відхиленням її від горизонтального положення на кути  $\pm 30^\circ$ . Після цього електропіч витримувалась впродовж 50 год. Для проходження дифузійних процесів. Потім за температури 1240 К піч знову здійснювала 6 повних коливань. Надалі

Термоел

електропеч встановлювалась горизонтально і в такому стані процес синтезу тривав ще 70 год.

Охолодження електропечі із синтезованою сполукою проводилось до температури 700 К з швидкістю 5 K/год, а надалі – з двічі більшою швидкістю до кімнатної температури.

Отриманий матеріал подрібнювали в агатовій ступці та виділюючи фракції розміру (0,05 - 0,5) мм, пресували під тиском (0,5-1) ГПа, в результаті чого отримували циліндричної форми зразки діаметром  $d = 5$  мм та  $l \approx 5-10$  мм. Отримані зразки відпалювались при температурі 800 К.

Величину термо-ЕРС  $\alpha$  і електропровідність  $\sigma$  визначали за стандартною методикою на установці, схема якої детально описана в [10]. Фазовий склад отриманого матеріалу визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 у  $\text{Cu K}\alpha$  випромінюванні ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) за методом порошків у режимі неперервного сканування детектора в кутовому діапазоні  $2\theta = 15^\circ - 90^\circ$  з швидкістю 1 град./хв., постійна часу  $\tau = 1$  с, частота дискретизації вихідного сигналу детектора –  $1 \text{ с}^{-1}$ . У якості монохроматора використовували встановлений на дифрагованому пучку монокристал піролітичного графіту. Обробка дифракційних спектрів (згладжування, виділення рівня фону, визначення кутових положень піків, індексування дифрактограм, розрахунок параметрів елементарної комірки) проводилась за допомогою пакету програм DHN\_PDS.

Рис. 3. Температурна залежність електропровідності PbTe:Sb при різному вмісті домішки: 1 – 0,3; 2 – 1; 3 – 0,1 ат. % Sb.

## II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених рентгенофазових

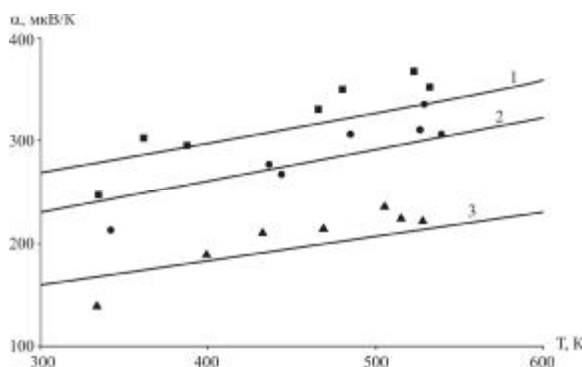
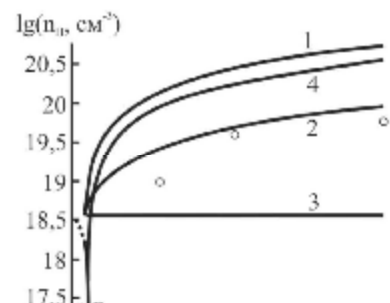


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв струму в кристалах n-PbTe:Sb від вмісту сурми для різних значень величини диспропорціювання зарядового стану атомів стибію z: 1 – 0,2; 2 – 0,45; 3 – 0,5; 4 – 0,7. Точки – експеримент [7], криві – розрахунок.

досліджень представлені на рис. 4. Так, фазовий склад синтезованого матеріалу за вибраних технологічних умов відповідає стандартним характеристикам структури для чистої сполуки пловмбум телуриду. Дифракційних ліній від окремих компонентів (свинець, телур) чи їх оксидів на дифрактограмах не виявлено. Порівняння отриманих дифрактограм з стандартними, свідчить про наявність деякої текстури досліджуваних матеріалів, що найбільш чітко виявляється у співвідношенні інтенсивностей ліній дифракційного відбивання (200) та (220) і може бути пояснена наявністю орієнтаційної напруженості кристалітів утворених в процесі кристалізації розплаву, яка не була повністю зруйнована в процесі підготовки порошку для аналізу. 20, град.

Теоретичний розрахунок електропровідності здійснювався через визначення рухливості носіїв заряду варіаційним методом [11]. Як відомо, провідність  $\sigma$  залежить від швидкості  $v$  носіїв заряду та концентрації  $n$  носіїв заряду, тобто  $\sigma = env$ , де  $e$  – заряд електрона,  $n$  – концентрація носіїв заряду,  $v$  – швидкість носіїв заряду. Вивіючи аналітично  $v$  залежність ефективної маси  $m^*$  від концентрації носіїв заряду  $n$  на оптичних фонах, сумарне розсіювання в вигляді степеневої функції ( $m^* = \alpha n^{\beta}$ , де  $\alpha, \beta$  – коефіцієнти), вийнявши  $\sigma$  з рівняння електропровідності, як функцію концентрації носіїв. Вибираючи розрахункові значення так щоб вони відповідали експериментальним даним по електропровідності ми отримали, як розрахункові значення рухливості (рис. 2) так і електропровідності (рис. 3) носіїв заряду. Помітним є домінування розсіювання на оптичних фонах на всьому температурному інтервалі (рис. 2, крива – 4) для всіх зразків, що узгоджується із нашими попередніми дослідженнями та літературними даними [12-13]. Аналогічна поведінка домінування розсіювання на оптичних фонах спостерігається і для зразків легованих іншим вмістом домішки 0,1; та 1 ат. % Sb.

Рис. 4. Температурна залежність термо-е.р.с. PbTe: при різному вмісті домішки: 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 1 ат. % Sb.



Теоретичний розрахунок термо-е.р.с. проводився по складових для конкретного механізму розсіювання згідно виразу:

$$\alpha = \frac{k}{e} \cdot \frac{\pi^2 kT}{3 \mu} \left( r + \frac{3}{2} \right) \quad (1)$$

Сумарне значення термо-е.р.с. розраховували шляхом сумування кожної її складової  $a = \sum_i a_i$ .

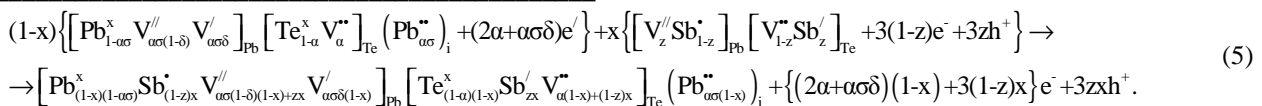
Як видно з таблиці та рис. 3-4 легування PbTe стибієм призводить до покращення його основних термоелектричних характеристик. Так, зокрема, питома електропровідність зростає від значень  $\sigma \approx (100-200) (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$  для бездомішкового до  $\sigma \approx (700-800) (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$  для легованого 0,3 ат. % Sb (рис. 2, крива – 1). Коефіцієнт термо-ЕРС при цьому зменшується в середньому на 50 мкВ/К у всьому температурному інтервалі, проте абсолютне значення залишається досить високим ( $\approx 300$  мкВ/К) (рис. 3). Збільшення концентрації домішки до 1,0 ат. % Sb призводить вже не тільки до суттєвого зменшення коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 3), але й до зниження величини питомої електропровідності легованих

зразків (рис. 2).

Таку поведінку термоелектричних параметрів можна пояснити амфотерними властивостями елементів V групи періодичної таблиці. Описати поведінку домішки стибію у п्लомбум телуриді можна з погляду кристаквазілохімії.

Той факт, що стибій може займати як позиції п्लомбуму, так і позиції телуру в кристалічній структурі PbTe, можна описати диспропорціонуванням її зарядового стану. Сتيبій, заміщуючи п्लомбум у його підгратці, є донором. При цьому реалізується його йонізація із стану  $\text{Sb}^0(5s^25p^3)$  в стан  $\text{Sb}^{3+}(5s^25p^0) + 3e^-$ . Відносно підгратки  $\text{Pb}^{2+}$  домішка знаходиться у стані  $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}_{\text{Pb}}^{1+}$ . У підгратці телуру стибій йонізується  $\text{Sb}^0(5s^25p^3) \rightarrow \text{Sb}^{3-}(5s^25p^6) + 3h^+$  і є акцептором, при цьому відносно підгратки  $\text{Te}^{2-}$  домішка знаходиться у стані  $\text{Sb}^{3-} \rightarrow \text{Sb}_{\text{Te}}^{1-}$ .

Кристалоквазіхімічна формула, згідно [14], для n-PbTe:Sb:



Тут  $x$  – атомна частка Sb,  $\alpha$  – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb,  $\delta$  – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій п्लомбуму,  $\sigma$  – частка міжвузлових атомів п्लомбуму.

З розрахунку холлівської концентрації (рис. 5) видно, що при значенні  $z < 0,5$  домішка чинить донорну дію ( $[\text{Sb}_{\text{Pb}}^{1+}] > [\text{Sb}_{\text{Te}}^{1-}]$ ), а при переважанні йонів стибію в позиціях телуру ( $z > 0,5$ ) – акцепторну. Так для випадку  $z = 0,7$  з ростом концентрації введеної домішки відбувається зменшення концентрації основних електронів, конверсія провідності з n- на p-тип та подальше зростання концентрації дірок (рис. 5 – крива 4). У випадку  $z = 0,5$  (рис. 5 – крива 3) відбувається повна самокомпенсація домішки (концентрації йонів  $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{1+}$  та  $\text{Sb}_{\text{Te}}^{1-}$  рівні) і холлівська концентрація в обох випадках зменшується незначно.

## Висновки

1. Проведено синтез і досліджено температурні залежності питомої електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС легованого сурмою п्लомбум телуриду n-PbTe:Sb.

2. Встановлено, що легування зумовлює підвищення основних термоелектричних

характеристик матеріалу.

3. Проведено розрахунок основних термоелектричних параметрів в температурному інтервалі (300-600) К.

4. Пояснено амфотерні властивості домішки стибію у п्लомбум телуриді з погляду кристаквазілохімії.

5. Встановлено, що оптимальними властивостями володіють зразки з вмістом домішки 0,3 ат.% Sb при температурі  $T \approx 600$  К.

*Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185).*

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, академік АНВШ України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Дзумедзей Р.О.** – аспірант кафедри ФХТТ;

**Горічок І.В.** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;

**Никируй Л.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

**Мудрий С.І.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів.

- [2] L.I. Anatyshuk. Thermoelectricity.V.1. Physics of Thermoelectricity (Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, 1998).
- [3] С.Р. Sabo. Termoelektrika 4, 49 (2000).
- [4] V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, S.A. Nemov, P.P. Seregin, N.N. Troickaja, S.I. Bondarevskij. Fizika i tehnika poluprovodnikov 34(8), 1321 (1997).
- [5] Ju.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov. Metody issledovaniya poluprovodnikov v primenenii k hal'kogenidam svinca (Nauka, Moskva, 1968).
- [6] S.A. Nemov, P.P. Seregin, S.M. Irkaev, N.P.Seregin. Fizika i tehnika poluprovodnikov 37(3), 279 (2003).
- [7] Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin, Schmidt-Rohr Kl., J. Heremans. Physical Review B. 80, 125208-1 (2009).
- [8] G.A. Bordovskij, S.A. Nemov, A.V. Marchenko, A.V. Zajceva, M.Ju. Kozhokar', P.P. Seregin. Fizika i tehnika poluprovodnikov 45(4), 437.
- [9] Patent 43898. Ukraïna. Sposib otrimannja visoko odnorodnih hal'kogenidnih napivprovodnikovih materialiv A4V6. // Vlasenko O.I., Levic'kij S.M., Kris'kov C.A., Kris'kov A.A. – 2009.
- [10] R.O. Dzumedzej, I.V. Gorichok, L.I. Nikiruj, M.O. Galushhak. Fizika i himija tverdogo tila 13(2), 369 (2012).
- [11] P.N. Gorlej, V.A. Shenderovskij Variacionnyj metod v kineticheskoj teorii (Naukova dumka, Kiev, 1992).
- [12] R.O. Dzumedzej. Fizika i himija tverdogo tila 11(4), 844 (2010).
- [13] D.M. Zajachuk. Fizika i tehnika poluprovodnikov 31(2), 217 (1997).
- [14] V.M. Bojchuk, O.V. Tkachik, L.V. Turovs'ka, N.I. Dikun. Fizika i himija tverdogo tila 8(2), 366 (2007).

D.M. Freik<sup>1</sup>, R.O. Dzumedzej<sup>1</sup>, I.V. Goritchok<sup>1</sup>, L.I. Nukuruy<sup>1</sup>, S.I. Mudryi<sup>2</sup>

## Thermoelectric Properties and Crystalloquazychemistry of Doped Lead Telluride

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Ivan Franko Lviv National University  
8, Cyril and Methodius, Str., Lviv, 79005, Ukraine

Diffraction analysis of  $\text{PbTe:Sb}$  samples, confirming the correctness of the chosen process conditions of synthesis. The calculation of the electrical conductivity and thermoelectric coefficient doped antimony lead telluride  $n\text{-PbTe:Sb}$ . In terms crystalloquazychemistry described amphoteric properties of antimony impurities in lead telluride. Found that optimum properties are samples containing up 0.3 at.% Sb at.  $T \approx 600$  K.

**Keywords:** doping, synthesis, thermoelectric parameters, point defects.