

УДК 539.2:621.315.548.0:612.029.62  
PACS NUMBER (s): 78.55.HX, 78.40.NA, 71.35.CC.

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, С.І. Мудрий<sup>2</sup>, І.В. Горічок<sup>1</sup>, О.С. Криницький<sup>3</sup>,  
О.М. Матківський<sup>1</sup>, Т.С. Люба<sup>1</sup>, Т.О. Семко<sup>1</sup>.

## Фазовий склад термоелектричних матеріалів на основі твердих розчинів PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

<sup>1</sup> Прикарпатський національний університет 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.

<sup>3</sup> Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 76001, Україна

Представлено результати рентгенографічних досліджень термоелектричних матеріалів на основі твердих розчинів PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в діапазоні 0-5 мол. % Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>). Встановлено залежність фазового і структурного стану системи від хімічного складу і умов термічної обробки зразків.

**Ключові слова:** п्लомбум телурид, тверді розчини, термоелектричні матеріали, рентгенографічні дослідження.

Стаття поступила до редакції 14.07.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

### Вступ

Пломбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній області температур (500–850) К. Легування сурмою та вісмутом дозволяє значно покращити термоелектричні характеристики матеріалу [1-5]. Зокрема, заміщуючи йони п्लомбуму, елементи V групи Періодичної таблиці, які у валентній оболонці мають на один електрон більше у порівнянні з атомом матриці, віддають його у зону провідності, що зумовлює ріст концентрації вільних носіїв  $n$  та питомої електропровідності  $\sigma$ . У твердих розчинах PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> окрім підвищення електропровідності матеріалів, можна домогтися значного зменшення теплопровідності внаслідок ефективного розсіювання фононів на точкових дефектах, концентрації яких є значними. Таким чином, термоелектрична ефективність досліджуваних розчинів може бути значно покращена у порівнянні з чистим пломбум телуридом, що частково і було показано у наших попередніх роботах [6-7]. Враховуючи багатостадійність використаного при цьому металокерамічного методу створення та обробки термоелектричних зразків, а також широкий діапазон вмісту Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> у PbTe, представляє інтерес дослідження фазового складу матеріалів, які

пройшли різні стадії підготовки, що може бути основою для подальшої модифікації властивостей досліджуваних матеріалів.

### I. Методика експерименту

Синтез твердих розчинів проводили методом сплавлення у кварцових ампулах вакуумованих до тиску  $2 \cdot 10^{-4}$  Па. У якості вихідних компонентів використовували очищені Pb, Te, Sb та Bi. Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру (0,05 - 0,5) мм, пресували під тиском 0,5 ГПа. Отримані циліндричної форми зразки з  $d = 5$  мм та  $h \approx 8$  мм піддавали відпалу на повітрі при температурі  $T = 500$  К на протязі 5 год.

Для рентгенівських досліджень об'ємні зразки додатково розтирали в агатовій ступці. Отриманий порошок наносився рівномірним шаром на спеціальну аморфну плівку для рентгенівських експериментів на проходження за допомогою аморфного клею та фіксувався іншою плівкою у спеціальній кюветі.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінґе, метод на проходження (CuK $\alpha_1$ -випромінювання; увігнутий Ge-

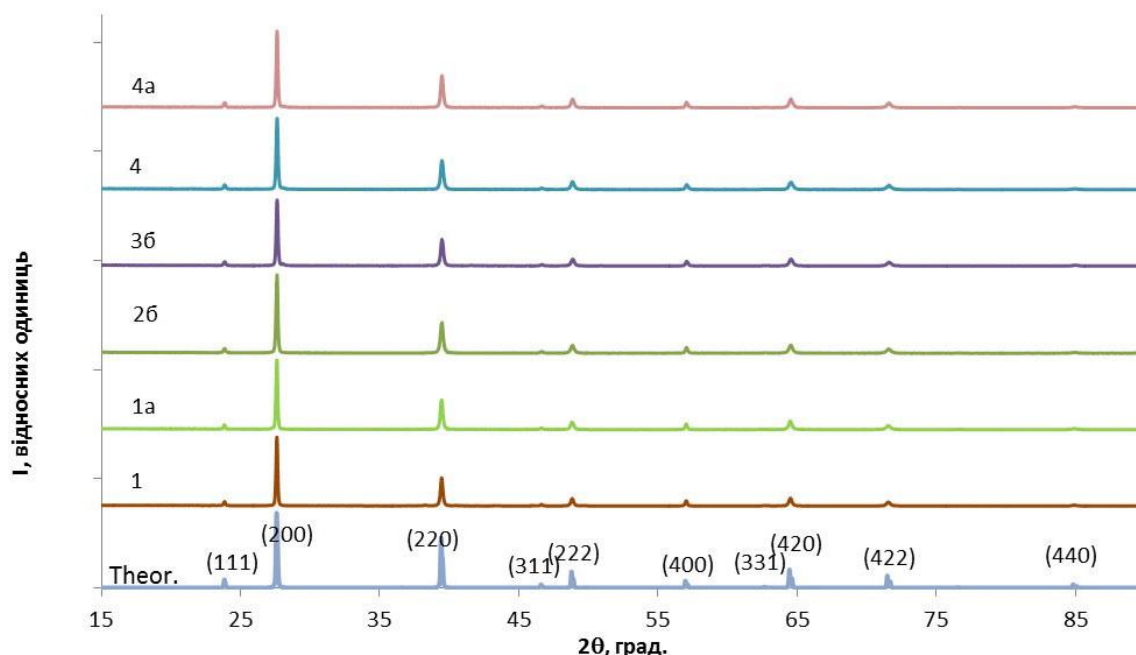
монохроматор (111) типу Іоганна;  $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів  $10.000 \leq 2 \leq 125.185$  з кроком  $0.015^\circ 2\theta$ ; крок детектора  $0.480^\circ 2\theta$ , час сканування в кроці 100-230 с, температура при зйомці  $T = (297,6 \pm 0.3)$  К,  $U = 40$  кВ,  $J = 35$  мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначено шляхом логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя до інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий та робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) [8] та NIST SRM 676 ( $Al_2O_3$ ) [9].

Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації

фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4).

## II. Результати експериментальних досліджень

**Тверді розчини PbTe – Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.** Досліджені зразки, що пройшли різні етапи підготовки та обробки (табл.1) виявилися практично однофазними (рис. 1). Основною фазою можна вважати Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Te структурного типу NaCl (просторова група *Fm-3m*) з параметром елементарної гранецентрованої кубічної комірки  $a = 6.4564(2)$  Å для зразка № 1 (PbTe–



**Рис.1.** Порівняльні дифрактограми досліджуваних матеріалів твердих розчинів PbTe-Sb<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>)Te<sub>3</sub> з теоретичною (Theor.) (хімічний склад зразків та умови їх обробки наведено у таблиці 1).

**Таблиця**

Хімічні склади та технологічні умови приготування дослідних зразків твердих розчинів PbTe-Sb<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>)Te<sub>3</sub>, виявлені додаткові фази та параметр ґратки основної фази

№ зразка	Хімічний склад	Умови підготовки зразка	Додаткові фази	a, Å
PbTe				
13-1	PbTe	порошок	-	6.4595(3)
PbTe-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>				
1	PbTe+3 мол. % Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	порошок	Te	6.4564(2)
1a	PbTe+3 мол. % Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	(пресований)	Bi <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub> (x ≈ 0.002)	6.4567(4)
2b	PbTe+5% мол. Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	(пресований, відпалений (T = 490 К, t = 5 год))	-	6.4532(5)
PbTe-Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>				
3b	PbTe+3% мол. Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	пресований, відпалений, t = 5 год (T = 490 К)	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	6.4532(4)
4	PbTe+5% мол. Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	порошок	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	6.4526(4)
4a	PbTe+5% мол. Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	(пресований)	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	6.4521(5)



елементарної гранецентрованої кубічної комірки основної фази зразка № 3b (пресований і відпалений) становить  $a = 6.4532(4) \text{ \AA}$  і він є меншим, ніж для чистої фази PbTe зразка № 13-1 ( $a = 6.4595(3) \text{ \AA}$ ), що, як і у випадку твердих розчинів PbTe – Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, зумовлено заміщенням атомів свинцю стибієм (ковалентні радіуси для Pb 1.47 Å, для Sb – 1.38 Å; атомні радіуси для Pb 1.75 Å, для Sb – 1.59 Å). Зразки № 4 (порошок) та 4a (пресований) виявилися аналогічними. Основною фазою є Pb<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te структурного типу NaCl.

Уточнений параметр елементарної комірки  $a = 6.4526(4) \text{ \AA}$  для зразка № 4 та  $a = 6.4521(5) \text{ \AA}$  для зразка № 4a. Додатковою фазою в обох зразках, із більшим вмістом у порівнянні із зразком № 3, є Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис. 5).

## Висновки

1. Проведено рентгенографічні дослідження термоелектричних матеріалів на основі твердих розчинів PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та PbTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> у діапазоні концентрацій 0-5 мол. % Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

2. Встановлено, що відпал виготовлених метало-керамічним методом зразків PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при температурі  $T = 490 \text{ K}$  призводить до їх гомогенізації, тоді як термічно необроблені зразки містять додаткові фази, зокрема, Te та Bi<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>.

3. Тверді розчини PbTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в діапазоні вмісту (1,0-5,0) моль.% Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> незалежно від умов їх обробки містять додаткову фазу Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, відносний вміст якої зростає зі збільшенням кількості введеного Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

- [1] D.M. Freik, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzey, Y.V. Lysuk, V.P. Koznyk, A.P. Koznyk, *Physics and Chemistry of Solid State*, 13(1), 220 (2012).
- [2] D.M. Freik, R.O. Dzumedzey, I.V. Gorichok, L.I. Nykyruy, S.I. Mudryy. *Physics and Chemistry of Solid State*, 14(2), 390 (2013).
- [3] L.D. Borisova, *Phys. stat. sol. (a)* 53, K19 (1979).
- [4] Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin, Kl. Schmidt-Rohr, J. Heremans, *Physical Review B*, 80, 125208 (2009).
- [5] Y.V. Lysuk, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 3(1), 82 (2012).
- [6] D.M. Freik, C.A. Krysirov, I.V. Gorichok, T.S. Liyba, L.V. Turovska, O.S. Krynycky, O.M. Matkivskyi, I.P. Yaremiy, *Physics and Chemistry of Solid State* 14 (1), 137 (2013).
- [7] D.M. Freik, C.A. Kryskov, I.V. Gorichok, T.S. Liyba, L.V. Turovska, O.S. Krynycky, O.M. Matkivskyi, V.I. Makovyshyn, I.P. Yaremiy, *Physics and Chemistry of Solid State* 14 (3), 572 (2013).
- [8] National Institute of Standards and Technology, SRM 640b: Silicon Powder 2θ/d-Spacing Standard for X-ray Diffraction (U.S. Department of Commerce, Gaithersburg, MD, 1987).
- [9] National Institute of Standards and Technology, SRM 676: Alumina Internal Standard for Quantitative Analysis by X-ray Powder Diffraction, (U.S. Department of Commerce, Gaithersburg, MD, 2005).

D.M. Freik<sup>1</sup>, S.I. Mudry<sup>2</sup>, I.V. Gorichok<sup>1</sup>, O.S. Krunutcky<sup>3</sup>, O.M. Matkivsky<sup>1</sup>,  
T.S. Lyba<sup>1</sup>, T.O. Semko<sup>1</sup>.

## Phase Composition of Thermoelectric Materials Based on Solid Solutions PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 8, Lviv, 79005 Ukraine

<sup>3</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str., Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine

X-ray investigation of thermoelectric materials based on solid solutions PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> in the range of 0-5 ml. % Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) made it possible to establish dependences between the phase and structural state of the system on one side and the conditions of heat treatment and chemical composition of the samples on the other.