

В.М. Кланічка, Р.Я. Михайльонка, В.М. Шперун, І.М. Ліщинський

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДІВ ОЛОВА, GERMANIЮ, СУРМИ І ВІСМУТУ

Досліджено залежність питомої електропровідності (σ), коефіцієнта термо-е.р.с. (α), питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$), а також коефіцієнта теплопровідності (χ) та термоелектричної добротності ($Z = \alpha^2\sigma/\chi$) сплавів $0,77(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3 + 0,23Ge_ySn_{1-y}Te$ складів $0,4 \leq x \leq 0,8$, $0,8 \leq y \leq 0,9$. Визначено сплави із оптимальними значеннями $\alpha^2\sigma$ і Z .

І. Вступ

Ефективність використання термоелектричного матеріалу визначається можливостями досягнення високих значень термоелектричної добротності $Z = \alpha^2\sigma/\chi$, де α – коефіцієнт термо-е.р.с., σ – питома електропровідність, χ – коефіцієнт теплопровідності [1,2]

Телуриди олова і германію – термоелектричні матеріали середньої області температур (600-850 К), але із-за значної величини власних атомних дефектів – вакансій металу – і, відповідно, концентрації носіїв струму $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ характеризується низькими значеннями термоелектричної добротності (таблиця) [3, 4].

Телуриди сурми і вісмуту (Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3) – низькотемпературні (100-600 К) термоелектричні матеріали із високими значеннями термоелектричної добротності (таблиця) [3]. Тому слід чекати, що сплави на основі твердих розчинів будуть володіти підвищеними термоелектричними параметрами у середній області температур.

Мета роботи – виконати аналіз термоелектричних властивостей сплавів на основі $Ge_ySn_{1-y}Te - (Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ і визначити хімічні склади та технологічні умови формування матеріалу із оптимальним термоелектричними параметрами.

II. Фізико-хімічні властивості $PbTe$, $GeTe$; Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 та сплавів на їх основі

У системі $Sn-Te$ знайдено одну сполуку $SnTe$, що плавиться конгруентно при 1063 К (рис. 1).

Телурид олова утворює з телуром евтектику при 85 ат.% Te з температурою плавлення 678 К. Встановлено, що область гомогенності телуриду олова цілком лежить на стороні надлишку телуру відносно

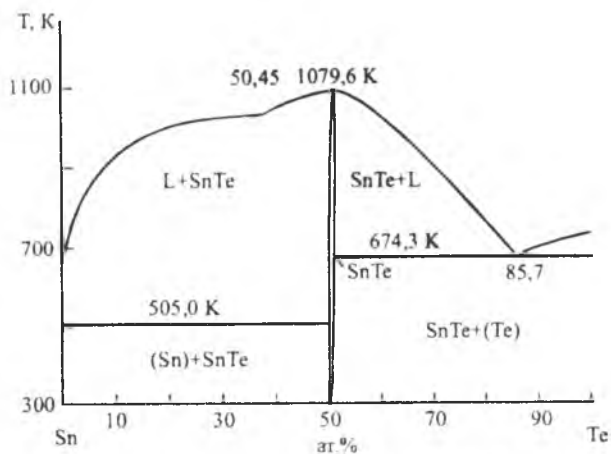


Рис.1. Фазова діаграма рівноваги системи Sn-Te [4].

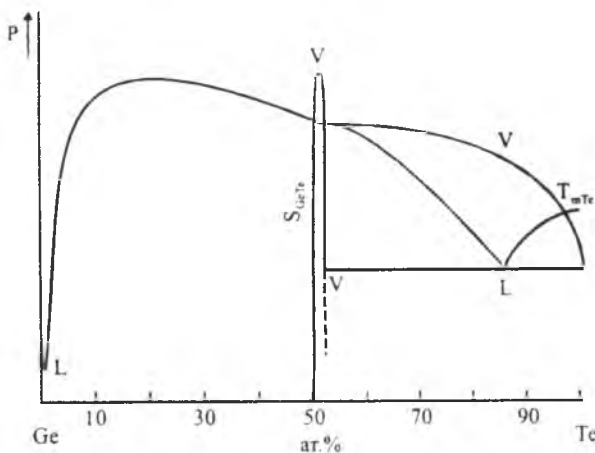


Рис.2. Фазова діаграма рівноваги системи Ge-Te [3].

стехіометричного складу і має максимальну протяжність 50,1-50,9 ат.% *Te* при 673 К. Телурид олова має кристалічну ґратку типу *NaCl* (пр.гр. *Fm3m*). Параметр ґратки *SnTe* у межах області гомогенності спадає зі збільшенням концентрації телуру [4]:

$$a(\text{Å}) = 6,326 - 0,029(x-50),$$

де *x* – атомний процент телуру.

У системі *Ge-Te* виявлено одну хімічну сполуку *GeTe* із надлишком телуру до 2,5 ат.%. Телурид германію плавиться за перитектичною реакцією при 998 К (рис. 2).

Ця сполука при кімнатній температурі має ромбоєдричну ґранцетровану ґратку з параметрами $a = 5,962 \text{ Å}$ і $\alpha = 88^\circ 21'$. Із підвищенням температури до 623 К ця ґратка переходить у кубічну ґранцетровану типу *NaCl*. Стала ґратки при 733 К із боку *Ge* складає $a = 5,986 \text{ Å}$, а з боку телуру при 663 К – $a = 5,970 \text{ Å}$ [3].

У системі *SnTe-GeTe* утворюється неперервний ряд твердих розчинів. При зміні складу має місце перехід ґранцетрованої кубічної ґратки для *SnTe* до ґранцетрованої ромбоєдричної ґратки сполуки *GeTe* [5, 6].

2.2. Телуриди вісмуту *Bi₂Te₃* і сурми *Sb₂Te₃* – плавляться із відкритим максимумом при 858 К і 895 К відповідно і утворюють евтектику із телуром (рис. 3, 4) [3]. Володіють ромбоєдричною ґраткою типу тетраділіту, в основі якої лежить дев'ятишарова упаковка атомів

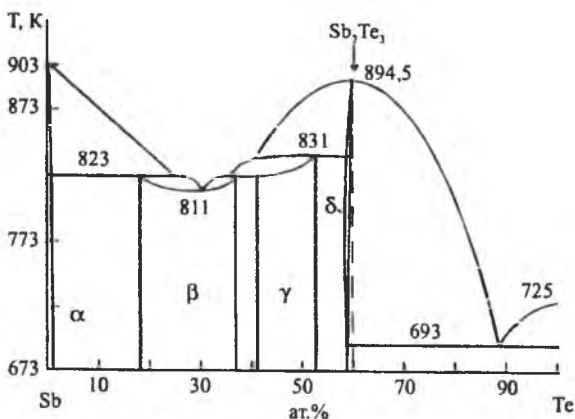


Рис.3. Фазова діаграма рівноваги системи *Sb-Te* [3].

халькогену, при цьому дві третини октаедричних порожнин займають атоми вису́ту чи сурми [5]. Просторова група кристалічної структури $R3m-D_3^5d$, параметр елементарної комірки – $a = 4,38 \text{ \AA}$, $c = 30,4 \text{ \AA}$ (Bi_2Te_3); $a = 4,25 \text{ \AA}$, $c = 30,2 \text{ \AA}$ (Sb_2Te_3). Число молекул в елементарній комірці – 9, число шарів – 15.

Шари розміщуються за законом кубічної упаковки. Чергування здійснюється наступним чином: – $A - B^1B^1 - A - B^2 - A - B^1B^1 - A - B^2 - A - B^1B^1 - A - B^2 - \dots$ Тут $A - Bi, Sb$; $B - Te$. Індеси 1 і 2 вказують на різне положення атомів у кристалічній ґратці. Для сполук характерне відхилення від стехіометричного складу на бік надлишкового вмісту елементів V групи, яке зростає від Bi_2Te_3 до Sb_2Te_3 . Тому Bi_2Te_3 може мати як n - так і p -тип провідності, у залежності від надлишкового вмісту атомів Te чи Bi відповідно, а Sb_2Te_3 має завжди p -тип провідності. Відхилення від стехіометричного складу у Bi_2Te_3 у бік Bi і Te складає до 0,2 ат.%. Однофазна область для Sb_2Te_3 сягає до 59,2 ат.% Te .

Розрізняють три можливі варіанти розміщення надлишкових атомів у ґратці і дефектів, що виникають при цьому: розміщення надстехіометричних атомів у міжвузлях – дефекти вкорінення (Bi, Sb – донори, Te – акцептор); вакансії (в аніонній підґратці – акцептори, у катіонній – донори); антиструктурні дефекти – атоми $Bi (Sb)$ у вузлах підґратки телуру (акцептори) і, навпаки, атоми телуру у вузлах

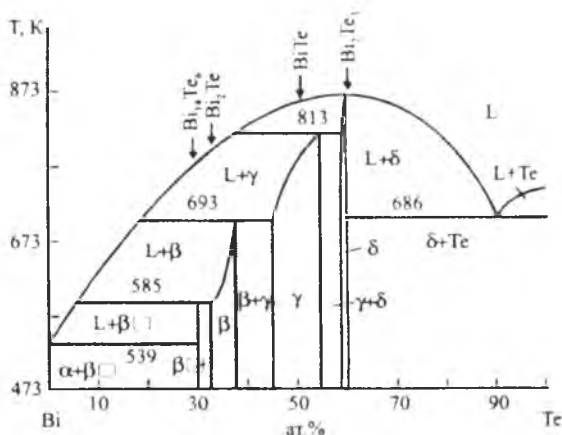


Рис.4. Фазова діаграма рівноваги системи $Bi-Te$ [3].

Основні термоелектричні параметри сполук $A_2^V B_3^{VI}$, $A^{IV} B^{VI}$

Сполука	Ширина забороненої зони ΔE_g , еВ	Питома електропровідність σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	Коефіцієнт термо-е.р.с. α , мкВ/К
Sb_2Te_3	0,19	2000-4000	+89
Bi_2Te_3	0,13-0,1	500	+240 -(120-240)
$PbTe$	0,316	130-430 200-500	150-180 -(110-220)
$GeTe$	0,33±0,07	1000-2000	40-55
$SnTe$	0,18	3000-4000	40-50
$Ge_{0,95}Pb_{0,05}Te$	-	3000	+27,7
$0,777(Bi_{0,55}Sb_{0,45})_2Te_3 + 0,223Ge_{0,9}Pb_{0,1}Te$	-	860-1780	+(111-157)
$0,774(Bi_{0,62}Sb_{0,38})_2Te_3 + 0,226Ge_{0,75}Pb_{0,25}Te$	-	1110-1140	137-142
$0,77-0,74(Bi_{0,63}Sb_{0,37})_2Te_3 + 0,23-0,26GeTe$	-	500-3000	+158 -148
$0,77(Bi_{0,6}Sb_{0,4})_2Te_3 + 0,23Ge_{0,9}Pb_{0,1}Te$	-	820	157
$0,77(Bi_{0,6}Sb_{0,4})_2Te_3 + 0,23Ge_{0,8}Pb_{0,2}Te$	-	580	200

підгратки металів (донори). На основі комплексних досліджень явищ переносу, а також співставлень експериментальної та теоретичної густини показано, що у твердих розчинах на основі Bi_2Te_3 переважають антиструктурні дефекти із енергією утворення $\sim 0,40$ еВ. Енергія утворень вакансій складає ~ 1 еВ [5].

Максимум термоелектричної добротності Bi_2Te_3 при 300 К складає $(2,4-2,6) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ – для *n*-типу і $(2,1-2,2) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ – для *p*-типу, для Sb_2Te_3 – $(3-4) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ [6].

Квазібінарна система $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ утворює неперервний ряд твердих розчинів із максимумом термоелектричної добротності для 60-70 мол.% Sb_2Te_3 $((3,0-3,3) \cdot 10^{-3} K^{-1})$ [6].

2.3. На квазібінарних розрізах Bi_2Te_3-GeTe , Bi_2Te_3-SnTe , Sb_2Te_3-GeTe , Sb_2Te_3-SnTe виявлено евтектичні склади при $\sim 0,77$ мол. долі $A_2^V Te_3$ [7, 8]. У більшості випадків фазами цієї евтектики є тверді розчини на основі $A_2^V Te_3$ і $B^{IV} A^V Te_7$. Виключення встановлене для системи Sb_2Te_3-SnTe , де однією із фаз евтектики є сполука $SnSb_2Te_4$.

та твердих розчинів на їх основі при 300 К [3,4-8,10]

Питома термоелектрична потужність $\alpha^2 \sigma \cdot 10^6, \text{Вт К}^2 \text{см}^{-1}$	Коефіцієнт теплопровідності $\gamma \cdot 10^3, \text{Вт К}^{-1} \text{см}^{-1}$	Термоелектрична добротність $Z \cdot 10^3, \text{К}^{-1}$
15,8-31,7	47	3-4 (p)
28,8	17,5	2,1-2,2 (p)
12,2-39,2	15-29	2,4-2,6 (n)
2,8-14,0	23	1,4 (p)
6,0-9,7	27	2,0 (n)
3,0-5,0	95	0,9 (p)
5,0-9,0	67-95	0,1-0,2
2,3	48,9	0,05 (p)
21,2-22,0	15,1-19,8	1,1-1,4 (p)
20,9-23, 1	17,3-19,0	1,10-1,33
21,0 12,0	17	1,17
20,2	16,8	1,20
23,2	16,3	1,42

Крім того в системі $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$ евтектика знаходиться біля 0,57 мол. долі Bi_2Te_3 , а між Bi_2Te_3 і SnBi_4Te_7 утворюються неперервні тверді розчини. Дослідження потрійної системи $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-GeTe}$ показали, що квазібінарний переріз $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3\text{-GeTe}$ має такий же вигляд як і перерізи $\text{A}_2\text{Te}_3\text{-B}^{\text{IV}}\text{Te}$. Двофазні сплави, близькі до $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ є евтектичними, причому одна із фаз є твердим розчином GeTe у $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, а інша – потрійна сполука змінного складу $\text{Ge}(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_4\text{Te}_7$.

III. Експеримент і результати

Сплави $0,77(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3\text{-}0,23\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$ складу $0,4 \leq x \leq 0,8$, $0,8 \leq y \leq 0,9$ сплавили із окремих компонентів – вісмут, сурма, олово і германій та телур високого класу чистоти у вакуумованих кварцових ампулах, згідно методики [8]. Після гомогенізації при температурах, вищих на 100 К від температури евтектики на протязі 1 год., сплави гартували на повітрі. Для одержання зразків з осьовою орієнтацією кристалів проводилася зонна перекристалізація із швидкістю 0,5-1,0 мм/хв один раз.

Отримані таким чином зразки досліджувалися рентгенографічно. Термоелектричні параметри визначалися за методикою [9]. Результати експериментальних досліджень термоелектричних параметрів сплавів наведено на рис. 1-2. Загальною закономірністю, як і у випадку

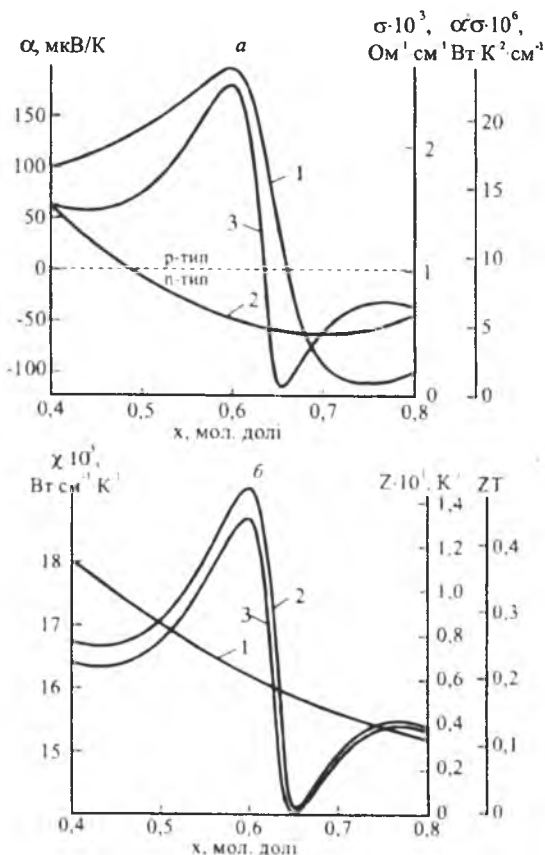


Рис.5. Залежність а) коефіцієнта термо-е.р.с. (α -1), питомої електропровідності (σ -2) і питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$ -3) та б) коефіцієнта теплопровідності (χ -1), термоелектричної добротності (Z -2) і безрозмірної добротності (ZT -3) сплаву $0,77(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3-0,23\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$ від x для $y=0,8$.

$(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3-Ge_yPb_{1-y}Te$ [10], є те що при малому вмісті вісмуту $0,4 \leq x \leq 0,65$ матеріал переважно характеризується електронною провідністю (рис. 1,а; 2,а – криві 1). Збагачення сплавів на вісмут ($x \geq 0,7$) веде до конверсії типу провідності з n - на p -тип (рис. 1,а; 2,а). Зауважимо, що збільшення вмісту германію у сплаві веде до зміщення

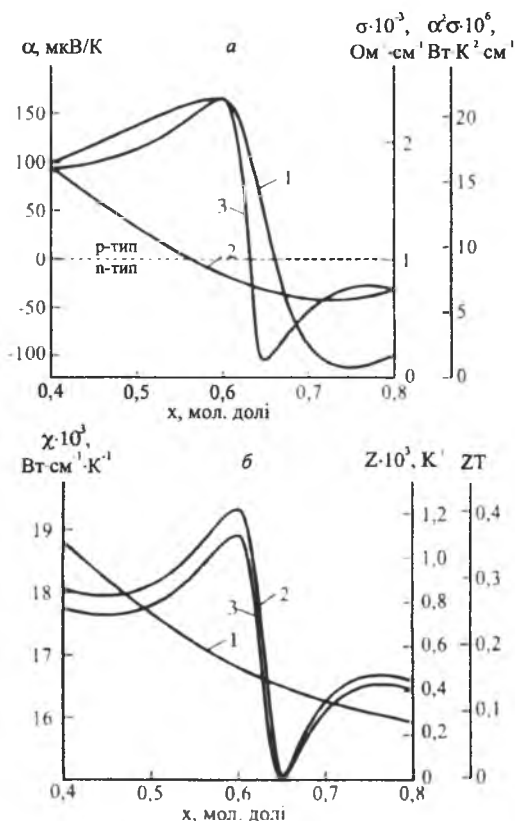


Рис.6. Залежність а: коефіцієнта термо-е.р.с. (α -1), питомої електропровідності (σ -2) і питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$ -3) та б: коефіцієнта теплопровідності (χ -1), термоелектричної добротності (Z -2) і безрозмірної добротності (ZT -3) сплаву $0,77(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3-0,23Ge_ySn_{1-y}Te$ від x для $y=0,9$.

Аури-приміслю на бік більших значень x , тобто збагачення їх вісмутом. Така ситуація, якщо при $y = 0,8$ конверсія типу провідності має місце при $x = 0,69$, то уже при $y = 0,9$, $x = 0,67$ (рис. 1,а; 2,а – криві 1). Крім того, якщо при збільшенні x має місце початкове зростання коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 1,а; 2,а – криві 1) і зменшення питомої електропровідності (рис. 1,а; 2,а – криві 2), то подальше зменшення позитивної і зростання негативної термо-е.р.с. веде до зростання σ . У зв'язку із такою складною зміною α і σ від вмісту вісмуту, за заданого значення $y = \text{const}$, пік на концентраційній залежності питомої термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ дещо зміщений по відношенню до максимального значення коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 2,а – криві 1, 2). Зауважимо, що якщо збільшення вмісту вісмуту у сплаві веде до зменшення коефіцієнта теплопровідності χ (рис. 1,б; 2,б – криві 1), то телуриду германію – до його зростання. Термоелектрична добротність (Z) визначається як складом низькотемпературної фази $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, так і вмістом середньотемпературного матеріалу $\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$ (рис. 1,б; 2,б – криві 2). Згідно розрахунків, оптимальними термоелектричними матеріалами, за даних умов синтезу, володіє сплав складу $x = 0,6$, $y = 0,8$ ($Z = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$).

У таблиці наведена порівняльна характеристика термоелектричних параметрів досліджуваних матеріалів.

IV. Висновки

1. Виконано порівняльний аналіз термоелектричних параметрів евтектичного сплаву $0,77(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3-0,23\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$ у залежності від вмісту низькотемпературної $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ ($0,4 \leq x \leq 0,8$) та середньотемпературної $\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$ ($0,8 \leq y \leq 0,9$) фаз.
2. Встановлено, що сплави $0,77(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3-0,23\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$ із низьким вмістом вісмуту ($x = 0$) для значень ($y = 0,8-0,9$) $\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$ завжди мають електронну провідність, а при $x > 0$, p -тип.
3. Показано, що на залежностях коефіцієнта термо-е.р.с. (α) і термоелектричної добротності ($Z = \alpha^2\sigma/\chi$) від вмісту вісмуту (x) за умов сталого значення $y = \text{const}$ мають місце характерні максимуми при

загальному зменшенні коефіцієнта теплопровідності (χ).

4. Визначено склад сплавів із оптимальними значеннями термоелектричних параметрів.

The dependence specific electroconductivity (σ), thermoelectric factor (α), specific thermoelectric capacity ($\alpha^2\sigma$), and also factor thermoconductivity (χ) and thermoconductivity power ($Z = \alpha^2\sigma/\chi$) of alloys $0.77(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3+0.23\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$ of compositions $0,4 \leq x \leq 0,8$, $0,8 \leq y \leq 0,9$ are investigated. The alloys with optimum values $\alpha^2\sigma$ and Z are determined.

- [1]. А.Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы. Из-во АН СССР. М.; 1960.
- [2]. Л.И. Анатычук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. Наукова думка, К., 1979.
- [3]. Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. Полупроводниковые соединения и сплавы на их основе. Наука, М., 1975.
- [4]. В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. Плай, Івано-Франківськ, 2002.
- [5]. Н.Х. Абрикосов, А.М. Васерман, Л.В. Порецкая. Исследование системы SnTe-GeTe . // Доклады Академии наук СССР. – 1958. – Т.123. – №2. – С. 279-281.
Твердые растворы в полупроводниковых системах: Справочник. Наука, М., 1978.
- [6]. В.В. Леонов, Е.Н. Чунарёв. Исследование свойств сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-GeTe-PbTe}$ // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1980. – Т.16. – №12. – С. 2133-2135.
- [7]. В.В. Леонов, А.Г. Попков. Исследование сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-GeTe-SnTe}$ // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1980. – Т.16. – №8. – С. 1488-1489.
- [8]. В.А. Семенюк, В.А. Бевз, А.В. Гармашов. Метод измерения термоэлектрических параметров полупроводниковых материалов в широком интервале температур // Инженерно-физический журнал. – 1984. – Т.47. – №6. – С. 977-983.
- [9]. Р.Я. Михайльонка. Термоелектричні властивості сплавів на основі телуридів свинцю, германію, вісмуту і сурми. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3. – №2. – С. 325-329.