

Д.М. ФРЕЙК,¹ С.І. МУДРИЙ,² І.В. ГОРІЧОК,¹ В.В. ПРОКОПІВ,¹
О.М. МАТКІВСЬКИЙ,¹ І.О. АРСЕНЮК,¹ О.С. КРИНИЦЬКИЙ,¹ В.М. БОЙЧУК¹

¹ Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника
(Вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ 76025; e-mail: fcsc@pu.if.ua)

² Львівський національний університет ім. Івана Франка
(Вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005)

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНОГО ВІСМУТОМ СТАНУМ ТЕЛУРИДУ SnTe:Bi

УДК 539

Проведено рентгенографічні дослідження та вимірювання коефіцієнта термо-ерс (α) і питомої електропровідності (σ), легованого вісмутом станум телуриду у діапазоні концентрацій (0–2,0) ат. % Ві. Встановлено немонотонні залежності параметра елементарної комірки та електрофізичних параметрів від вмісту домішки. Показано, що введення вісмуту в кількості 1,0 ат. % сприяє зростанню в інтервалі температур $T > 500$ К термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ SnTe внаслідок збільшення коефіцієнта термо-ерс (α) порівняно з нелегованим матеріалом.

Ключові слова: станум телурид, легування, термоелектричні властивості.

1. Вступ

Халькогеніди металів четвертої групи періодичної таблиці, а також тверді розчини на їх основі широко застосовуються у термоелектричних перетворювачах теплової енергії [1, 2]. Серед цих сполук особливої уваги заслуговують дослідження станум телуриду [1–5]. Матеріал володіє високою питомою електропровідністю σ та хімічною сумісністю з багатьма металами, що визначає практичність його використання. Недоліком термоелементів на основі SnTe є відносно низькі значення коефіцієнта термо-ерс α , внаслідок чого термоелектрична потужність ($\alpha^2\sigma$), один з основних експлуатаційних параметрів, залишається відносно невисоким. Саме цей факт є причиною дещо зниженої в останні роки уваги дослідників до SnTe. Проте задача підвищення даної величини залишається актуальною, а її розв'язання дозволить значно покращити можливість термоелектричних генераторів на основі станум телуриду.

Одним із способів модифікації термоелектричних параметрів напівпровідникових кристалів є легування донорними чи акцепторними домішка-

ми. Відомо [1], що висока питома електропровідність станум телуриду та p -тип провідності матеріалу зумовлені значною концентрацією у кристалах акцепторних катіонних вакансій. Між коефіцієнтом термо-ерс та концентрацією носіїв існує обернена залежність, тому здійснюючи легування донорними домішками, можна, внаслідок зменшення холлівської концентрації дірок, досягнути деякого росту коефіцієнта термо-ерс. Оскільки одним з найбільш активних донорів у сполуках A_4B_6 є вісмут, то у роботі досліджено вплив цієї домішки на температурні залежності термоелектричних параметрів зразків станум телуриду залежно від концентрації введених атомів вісмуту.

2. Методика експерименту

Синтез станум телуриду, бездомішкового та легованого вісмутом в кількості 1,0, 1,5, 2,0 ат.%, проводили методом сплавлення чистих компонентів у кварцових ампулах, вакуумованих до тиску $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру 0,05–0,5 мм, пресували під тиском 1,5 ГПа. Отримані циліндричної форми зразки з $d = 5$ мм та $h \approx 8$ мм піддавали відпалу на повітрі при температурі $T = 500$ К протягом 5 год.

Величину коефіцієнта термо-ерс α і питомої електропровідності σ визначали за стандартною ме-

© Д.М. ФРЕЙК, С.І. МУДРИЙ, І.В. ГОРІЧОК,
В.В. ПРОКОПІВ, О.М. МАТКІВСЬКИЙ,
І.О. АРСЕНЮК, О.С. КРИНИЦЬКИЙ,
В.М. БОЙЧУК, 2016

тодікою. Зразок розміщували між двома мідними стержнями, поміщеними у піч, яка його нагріває до заданої температури. Градієнт температури на зразку (≈ 10 °C) створювався додатковою пічкою на одному з мідних стержнів. Вимірювання температури проводили двома хромель-алюмелевими термопарами, поміщеними в отвори у зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом змінної напруги. При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовід.

Для рентгенівських досліджень об'ємні зразки розтирали в агатовій ступці. Отриманий порошок наносився рівномірним шаром на 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 Гінье, методом на проходження (CuK α_1 -випромінювання; увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів $10,000 \leq 2\theta \leq 125,185$ з кроком $0,015^\circ 2\theta$; крок детектора $0,480^\circ 2\theta$, час сканування в кроці 100–230 с, температура при дослідженні $T = (297,6 \pm 0,3)$ К, $U = 40$ кВ, $J = 35$ мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначено з розрахунку 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) та NIST SRM 676 (Al $_2$ O $_3$).

Розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакета програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4). Уточнення кристалічної структури фаз проведено методом Рітвельда з використанням функції профілю pseudoVoigt за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30).

3. Результати експерименту

Результати проведених рентгенографічних досліджень синтезованих матеріалів наведені на рис. 1.

Досліджені зразки чистого станум телуриду та з вмістом домішки 1,5 ат.% і 2,0 ат.% виявилися однофазними структурного типу NaCl, просторова група *Fm-3m*. Зразок SnTe + 1,0 ат.% Ві містить додатково 1,07(4) мас.% чистого вісмуту (рис. 1, б) структурного типу As.

Визначена залежність сталої ґратки легованого станум телуриду від вмісту вісмуту характеризується немонотонною залежністю з мінімумом в околі 1,5 ат.% (рис. 1, в).

Результати вимірювання електропровідності та коефіцієнта термо-ерс наведено на рис. 2, а та рис. 2, б, а розраховану на їх основі термоелектричну потужність – на рис. 2, в. Всі зразки володіли *p*-типом провідності, а залежність $\sigma(T)$ демонструє металічний характер. Визначені числові значення величини питомої електропровідності чистого станум телуриду є характерними для даного матеріалу [1]. Введення вісмуту в кількості 1,0 ат.% призводить до незначного зменшення питомої електропровідності у всьому температурному діапазоні. Коефіцієнт термо-ерс при цьому зростає, особливо при температурах $T > 500$ К.

При введенні 1,5 ат.% Ві відбувається різке зменшення питомої електропровідності матеріалу до значень ≈ 200 (Ом·см) $^{-1}$. Коефіцієнт термо-ерс для даного зразка при високих температурах (≈ 600 К) практично не змінюється у порівнянні зі зразком складу 1,0 ат.% Ві, а в області низьких температур – суттєво зростає. Подальше збільшення кількості введеного вісмуту призводить до порівняно незначного збільшення величини питомої електропровідності та зменшення коефіцієнта термо-ерс.

4. Обговорення

Зіставляючи отримане значення параметра елементарної комірки для бездомішкового SnTe з даними, представленими у [1], можна зробити висновок, що синтезований матеріал містить $\approx 0,2$ ат.% надстехіометричного телуру. Наявність фази чистого вісмуту у зразку SnTe з вмістом домішки 1,0 ат.% може бути зумовлена перевищенням межі розчинності домішки або некоректно вибраними умовами синтезу матеріалу, за яких домішки не вдалось повністю розчинитись у матриці. Проте, такі припущення не пояснюють чому не утворюю-

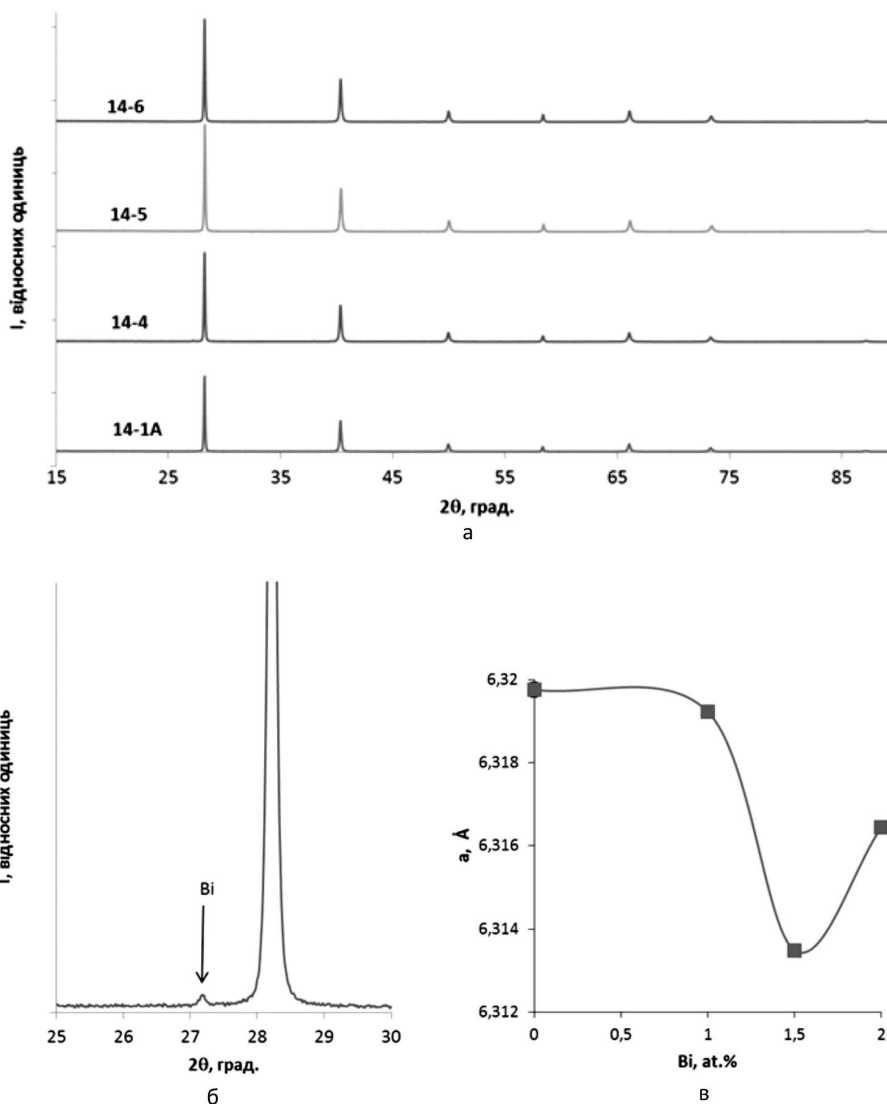


Рис. 1. Порівняльні дифрактограми зразків станум телуриду з різним вмістом домішки вісму (*a*). Зразки 14-1А, 14-4, 14-5, 14-6 містять, відповідно, 0, 1,0, 1,5 та 2,0 ат. % Ві; фрагмент дифрактограми зразка 14-4 з вмістом вісму 1,0 ат. % (*б*). Стрілкою відзначено рефлекс від фази вісму Ві; залежність періоду елементарної комірки досліджуваних зразків SnTe:Bi від вмісту домішки Ві (*в*)

ться додаткові фази у станум телуриді при вищих концентраціях вісму, отриманому при тих самих технологічних умовах синтезу.

Очевидно, що такий результат є наслідком більш складних, ніж це може видатись на перший погляд, взаємодій між атомами вісму та власними точковими дефектами кристалічної ґратки станум телуриду. Про це, зокрема, свідчать і результати уточнення кристалічних структур ме-

тодом Рітвелда, згідно з якими до концентрації 1 ат. % Ві, атоми домішки займають вакантні вузли катіонної підґратки, а при більшому вмісті вісму – аніонної підґратки. Таке значення концентрації атомів вісму практично збігається з максимальною можливою концентрацією вакансій стануму у SnTe , яка становить $\approx(0,8-0,9)$ ат. % [1]. Тобто, можна припустити, що при концентрації ≈ 1 ат. % відбувається заповнення домішковими

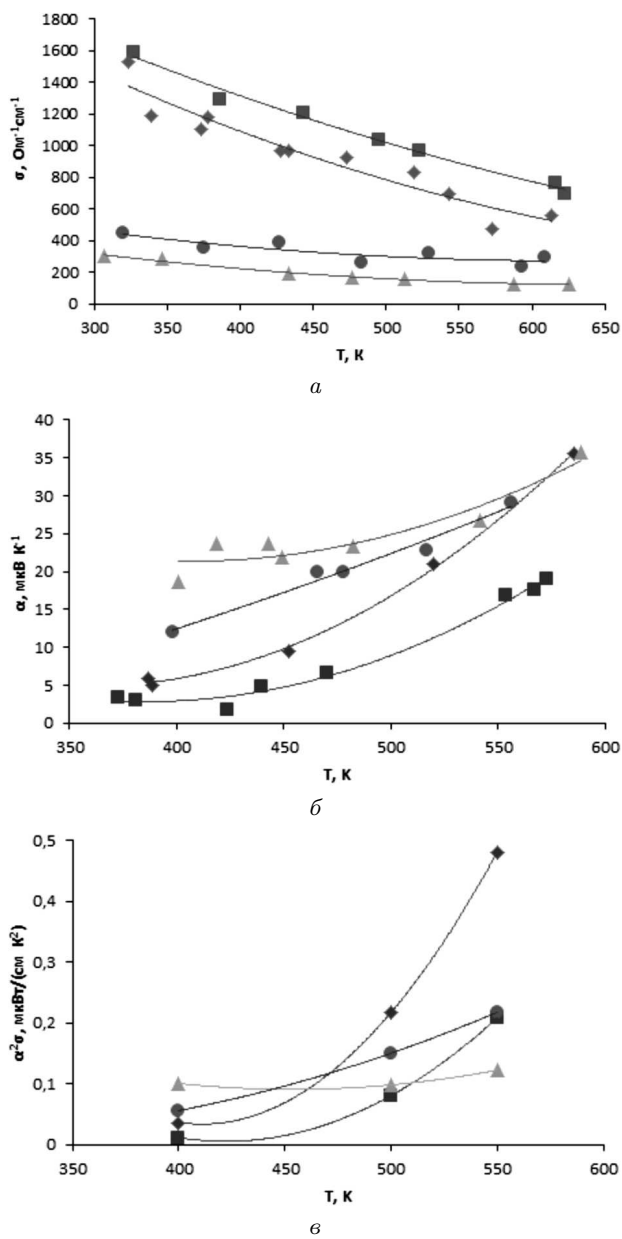


Рис. 2. Температурна залежність питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ерс α (б) та термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ (в) зразків SnTe:Bi. Вміст Bi, ат.‰: 0 – ■; 1,0 – ◆; 1,5 – ▲; 2,0 – ●

атомами практично всіх катіонних вакансій, що призводить до зменшення холлівської концентрації носіїв і, як наслідок, експериментально спостережуваного різкого зменшення питомої електропровідності матеріалу.

Проте, як видно з рис. 2, а, мінімальна провідність спостерігається при дещо вищій концентрації вісмуту – 1,5 ат.‰. У роботі [6], при дослідженні впливу домішки сурми на властивості SnTe, встановлено, що збільшення вмісту Sb зумовлює, ймовірно внаслідок ефекту самокомпенсації, ріст концентрації катіонних вакансій [6]. Враховуючи те, що у сполуках A_4B_6 поведінка домішок сурми і вісмуту є практично однаковою [2], можна припустити, що подібна ситуація реалізується і для SnTe:Bi. Таким чином, те, що мінімальна електропровідність спостерігається при концентрації 1,5 ат.‰ Bi, а не 1,0 ат.‰, зумовлено збільшенням кількості вакансій стануму з ростом концентрації введеного вісмуту і, відповідно, збільшенням необхідної кількості атомів Bi для їх заповнення. Збільшенням концентрації вакансій можна, зокрема, пояснити і зменшення параметра елементарної комірки в діапазоні концентрацій домішки 0–1,5 ат.‰. З ростом концентрації домішки процеси самокомпенсації посилюються, вакансії утворюються активніше, що й посилює швидкість зменшення величини a з ростом концентрації Bi. Якщо б при легуванні утворення вакансій не відбувалось, то параметр елементарної комірки повинен зростати, оскільки іонний радіус Bi^{3+} (1,2 Å) [7] є більшим за іонний радіус Sn^{2+} (1,02 Å) [7].

Оскільки Bi_{Te} найімовірніше є однократно йонізованим акцептором, то заповнення аніонних вузлів вісмутом при концентраціях $\geq 1,5$ ат.‰ зумовлюватиме збільшення концентрації дірок, а, отже, і питомої електропровідності, що й має місце на експерименті (рис. 2, а). Ріст параметра елементарної комірки при цих концентраціях домішки, очевидно, зумовлений тим, що іонний радіус Bi^{3+} (2,13 Å) [7] є більшим за іонний радіус телуру Te^{2-} (2,1 Å) [7].

З огляду на експериментально спостережувані зміни електрофізичних і структурних параметрів досліджуваних зразків зі зміною концентрації домішки, а також висловлені міркування щодо їх пояснення, можна припустити, що утворення додаткової фази чистого вісмуту найімовірніше зумовлене тим, що процес зміни механізму легування носить не монотонний, а стрибкоподібний характер: до концентрації $\approx 1,0$ ат.‰ відбувається заповнення вакансій стануму атомами вісмуту, а якщо такий процес стає енергетично не вигідним, атоми Bi

не відразу переходять у аніонну підґратку, оскільки це теж до певної концентрації домішки енергетично не вигідно, а накопичуються, утворюючи преципітати (фази чистого вісмуту); і лише коли концентрація атомів Ві досягне деякого критичного значення, преципітати повністю розчиняються і домішкові атоми починають заповнювати аніонні вузли ґратки.

Зрозуміло, що для підтвердження адекватності представленого механізму легування необхідно провести додаткові дослідження, зокрема, кристалохімічний аналіз дефектної підсистеми, особливо для вмісту домішки в діапазоні (1,0–1,5) ат. % Ві. Проте і результати рентгенографічних досліджень, і вимірювання електропровідності та коефіцієнта термо-ерс однозначно свідчать про те, що в цьому діапазоні концентрацій відбувається зміна механізму входження домішки у кристалічну ґратку SnTe.

5. Висновки

1. При легуванні станум телуриду вісмутом до концентрації 1,0 ат. % Ві атоми домішки розташовуються у вузлах катіонної підґратки, а при вищих концентраціях – у вузлах аніонної підґратки.

2. Введення вісмуту у кількості 1,0 ат. % призводить до збільшення термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$) станум телуриду при температурах в околі 550 К від значень $\approx 0,10$ мкВт/(см·К²) для бездомішкового SnTe до $\approx 0,5$ мкВт/(см·К²) для SnTe + 1,0 ат. % Ві. Дані значення відповідають параметрам кращих термоелементів на основі станум телуриду, що використовуються промислово.

3. Незважаючи на використання для виготовлення дослідних зразків технології холодного пресування з подальшим відпалом, на повітрі їх електропровідність та коефіцієнт термо-ерс рівні відповідним значенням для зразків, отриманих шляхом гарячого пресування у вакуумі з довготривалим відпалом [2], що становить інтерес з точки зору оптимізації технології виготовлення термоелектричних матеріалів.

Робота виконана згідно з науковими проектами МОН України (реєстраційний номер 0115U002303), та відділу публічної дипломатії НАТО згідно з програмою "Наука заради миру" (NUKR, SEPP 984536).

1. В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, *Телурид олова. Фізико-хімічні властивості* (Івано-Франківськ, Плай, 2002).
2. В.П. Веденев, С.П. Криворучко, Е.П. Сабо, ФТП **3**, 32 (1998).
3. Y.G. Sha and R.F. Brebrick, J. Electron. Mater. **3**, 18 (1989).
4. U. Kattner, H.L. Lukas, and G. Petzow, J. Less-Common Met. **1**, 114 (1985).
5. D. Baltrunas, S. Motiejunas, and E. Rogacheva, Phys. Stat. Sol. (a) **97**, K131 (1986).
6. Е.И. Рогачева, Г.В. Горнс, С.А. Лаптев і ін., Неорган, материалы **6**, 24 (1988).
7. Б.И. Болтакс, *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках* (Наука, Ленинград, 1972).

Одержано 17.07.15

*Д.М. Фрейк, С.И. Мудрый, И.В. Горичок,
В.В. Прокопов, О.М. Матковский, И.О. Арсенюк,
А.С. Крыницкий, В.М. Бойчук*

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ СТАНУМ ТЕЛЛУРИДА SnTe:Bi

Р е з ю м е

Проведены рентгенографические исследования и измерения коэффициента термо-эдс (α) и удельной электропроводности (σ) легированного висмутом станум теллурида в диапазоне концентраций (0–2,0) ат. % Ві. Установлены немонотонные зависимости параметра элементарной ячейки и электрофизических параметров от содержания примеси. Показано, что введение висмута в количестве 1,0 ат. % способствует росту в области температур $T > 500$ К термоэлектрической мощности $\alpha^2\sigma$ SnTe вследствие увеличения коэффициента термо-эдс (α) по сравнению с нелегированным материалом.

*D.M. Freik, S.I. Mudryi, I.V. Gorichok,
V.V. Prokopiv, O.M. Matkovsky, I.O. Arsenjuk,
O.S. Krynytsky, V.M. Boychuk*

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF BISMUTH-DOPED TIN TELLURIDE SnTe:Bi

S u m m a r y

X-ray researches are carries out, and the thermoelectric coefficient α and the specific conductivity σ are measured for tin telluride specimens doped with bismuth to concentrations of 0–2.0 at. % Bi. Non-monotonic dependences of the unit cell parameter and the electrical parameters on the Bi impurity content are demonstrated. The introduction of bismuth to 1.0 at. % is found to favor an increase in the thermoelectric power $\alpha^2\sigma$ in SnTe at temperatures $T > 500$ K as a result of the thermoelectric coefficient growth.