

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

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк¹, І.В. Горічок¹, О.С. Криницький², Г.Д. Матеїк², Ц.А. Криськов³,
С.І. Мудрий⁴

Термоелектричне матеріалознавство твердих розчинів PbTe-Bi₂Te₃, PbTe-Sb₂Te₃: технологія, властивості

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника;
76018, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; e-mail: freik@pu.if.ua

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
76001, Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, e-mail: oleksandr.krynytsky@gmail.com

³Кам'янець-Подільський державний університет,

32300, Кам'янець-Подільський, вул. І.Огієнка, 61, e-mail: fizkaf@ua.fm

⁴Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8.

Представлено результати комплексного дослідження фазового складу, структури і термоелектричних властивостей твердих розчинів PbTe-Bi₂Te₃, PbTe-Sb₂Te₃ на основі п्लомбум телуриду. Встановлено їх залежність від хімічного складу та температури за заданих умов синтезу сплавів і наступного відпалу, технологічних умов приготування взірців та величини фракцій компонентів. Запропоновано механізми легування та визначено фізико-хімічні і технологічні умови формування матеріалу із наперед заданими оптимальними термоелектричними параметрами.

Ключові слова: п्लомбум телурид, термоелектрика, тверді розчини, технологія, кристалохімія, дефекти.

Стаття постуила до редакції 11.02.2014; прийнята до друку 12.06.2014.

Вступ

Пломбум телурид PbTe на протязі тривалого часу вивчається як дослідниками, так і інженерами на предмет його практичного використання у термоелектричних перетворювачах теплової енергії в електричну, що функціонують у середній області температур (500-750)K, а також у холодильниках [1]. Це зумовлено тим, що у PbTe багато долинний характер енергетичного спектру, низькі значення граткової теплопровідності ($\chi_g = 2,09 \cdot 10^{-2}$ Вт·K⁻¹·см⁻¹), порівняно високі рухливості носіїв ($\mu \approx 10^3$ см²·В⁻¹·с⁻¹), найбільша величина відношення $\chi\mu^{-1}$, що веде до значної величини термоелектричної добротності $Z = S^2\sigma\chi^{-1}$ (S – коефіцієнт Зеебека, σ – питома електропровідність, χ – загальна теплопровідність) та безрозмірної термоелектричної добротності $ZT=0,8-1,0$ для експлуатаційної температури [2].

Бісмут і стибій телуриди Bi₂Te₃, Sb₂Te – ефективні термоелектричні матеріали для області кімнатних температур (~ 300K) із максимальною величиною $ZT=1,2$, що зумовило їх широке

використання у холодильних пристроях різного побутового призначення [3].

Причиною уваги до твердих розчинів на основі пломбум телуриду PbTe-Bi₂Te₃, PbTe-Sb₂Te₃ є, по-перше, перспектива подальшого покращення величини ZT через зміни параметрів S , σ , χ , а також, це по-друге, розширення температурного інтервалу використання цих матеріалів. Однак, не дивлячись на тривалі та чисельні дослідження, результати яких частково наведено нижче, на даний час відсутні систематизовані дані відносно всього комплексу матеріалознавчих проблем цих сплавів. Це частково зумовлено тим, що різні автори досліджували окремі сторони цих проблем, що ускладнює оптимізацію термоелектричних параметрів. Крім того, для покращення робочих характеристик приладових структур на основі цих матеріалів необхідне розуміння фізико-хімічних і технологічних процесів, що мають місце у базовому матеріалі при його експлуатації у визначених умовах.

Метою цієї роботи є здійснення комплексного дослідження твердих розчинів яке включає визначення оптимального хімічного складу сполук,

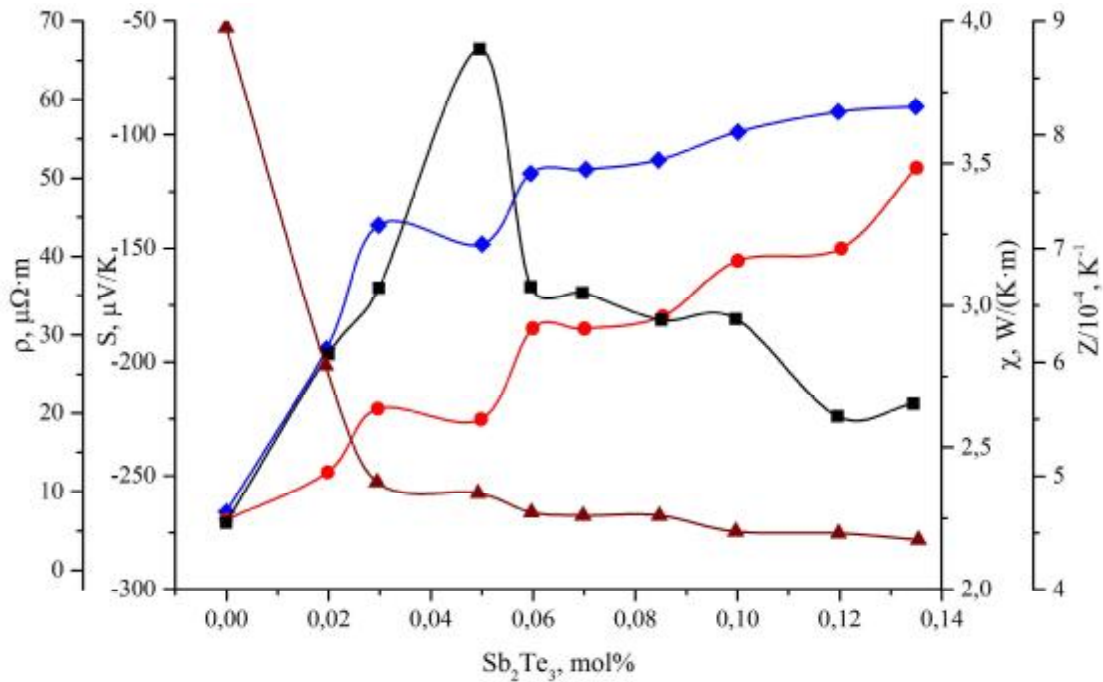


Рис. 1. Залежності питомого електричного опору (ρ – ▲), коефіцієнта Зеебека (S – ◆), теплопровідності (χ – ●), термоелектричної добротності (Z – ■) від вмісту Bi_2Te_3 для зразків вирізаних із полікристалічного $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ [6].

приготування термоелектричних взірців та дослідження їх властивостей.

I. Методика експерименту

У якості вихідних компонентів для синтезу твердих розчинів використовували попередньо очищені Pb, Te та (Bi) Sb високого класу чистоти. Синтез проводили у попередньо підготовлених кварцових вакуумованих до тиску $2 \cdot 10^{-4}$ Па ампулах. 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, $l \approx 8$ мм) піддавали відпалу на повітрі при температурі $T = 230$ °C на протязі 5 год. Мікроструктура синтезованих зразків, а також спресованих брикетів досліджувалась на оптичному мікроскопі МІИ-4. Фазовий склад матеріалу (подрібненого і спресованого) визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 у хромовому випромінюванні за методом порошоків у геометрії Брегга-Брентано в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$.

Обробка результатів рентгенофазового аналізу проводилася із використанням повнопрофільного методу Рітвелда із застосуванням програмного пакету FulProf.

Величину коефіцієнта Зеебека S і питому електропровідність σ визначали за стандартною методикою, детально описаною у роботі [4-5]. 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 ХА-термопарами, поміщеними в

отвори у зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги. При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовід.

II. Результати досліджень

2.1 Літературні дані Деякі із результатів дослідження твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$, $PbTe-Sb_2Te_3$, представлені у роботах [6-16].

2.1.1. Система $PbTe-Bi_2Te_3$. Так, зокрема, згідно даних [6] для твердих розчинів $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ питомий електричний опір різко спадає до $x \approx 0,3$ і більш повільно при $x \geq 0,3$ (рис.1 – ▲).

Із залежності коефіцієнта Зеебека від вмісту x (рис.1 – ◆) видно, що всі зразки $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ мають n-тип провідності. Коефіцієнт Зеебека за абсолютною величиною майже не змінюється при $x \leq 0,3$ і має різкий максимум при $x = 0,3$, а потім зменшується при $x \geq 0,35$ зі збільшенням x (рис.1 – ◆). Різкий максимум коефіцієнта Зеебека який спостерігається для $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ нагадує поведінку, яка має місце для металів, інтерметалевих сполук і сильно легованих напівпровідників. Це зумовлено енергетичною залежністю густини електронних станів поблизу енергії Фермі [7].

Загальний коефіцієнт теплопровідності χ зберігається майже сталим і становить $\sim 2,30$ Вт/К·м (рис.1 – ■), що узгоджується з літературними даними [8]. Граткова теплопровідність лінійно зменшується в той час як теплопровідність носіїв лінійно зростає із збільшенням x . Ці результати показують, що коефіцієнт теплопровідності $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$, в

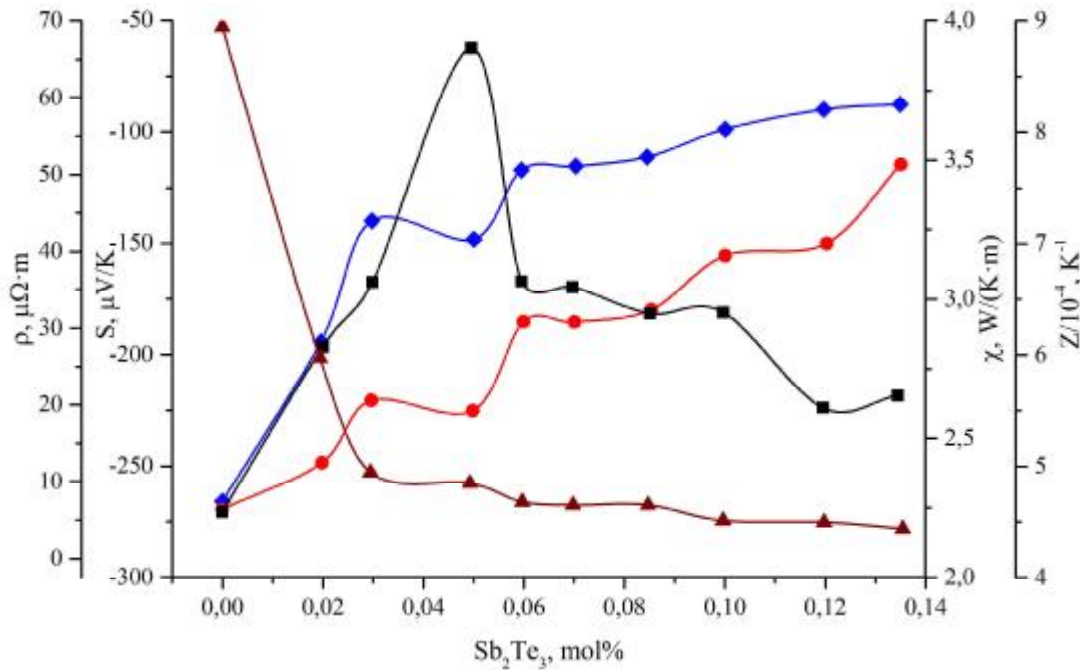


Рис. 2. Залежності питомого електричного опору (ρ – \blacktriangle), коефіцієнта Зеебека (S – \blacklozenge), теплопровідності (χ – \bullet), термоелектричної добротності (Z – \blacksquare) від вмісту Sb_2Te_3 отриманих методом напрямленого пресування під тиском 3 ГПа для зразків $(PbTe)_{100-x}(Sb_2Te_3)_x$ [14].

основному гратковий.

Термоелектрична добротність Z для зразків $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ при кімнатній температурі спершу зростає, а потім зменшується зі збільшенням x (рис.1 – \blacksquare). Зокрема, при кімнатній температурі максимальне значення Z_{max} складає $7,63 \times 10^{-4} K^{-1}$, що у кілька разів більше, ніж літературні дані для зразків $PbTe$, легованих PbI_2 з малим розміром зерна [9]. Отримані великі значення Z , можна пояснити значним коефіцієнтом Зеебека і низькою теплопровідністю. Величина коефіцієнта Зеебека 167,2 мкВ/К, при $x = 0,3$ пов'язана із електронним топологічним переходом у результаті легування Bi_2Te_3 і високою рухливістю ($1212 \text{ cm}^2/\text{V s}$).

2.1.2. Система $PbTe-Sb_2Te_3$. Що стосується твердих розчинів $PbTe-Sb_2Te_3$, то є у наявності результати досліджень для різного вмісту легуючої сполуки. Для уточнення вкажемо, що не існує єдиної думки щодо області розчинності Sb_2Te_3 у плюмбум телурид. Згідно даних [10] максимальна розчинність становить ~ 6 ат.% Sb . За даними [11] межа області розчинності Sb_2Te_3 у $PbTe$ складає ~ 2 мол.% а [12,13] $\sim (4,5-5)$ мол.% Sb_2Te_3 .

Залежність питомого електричного опору для $PbTe$ від вмісту Sb_2Te_3 спочатку різко зменшується, коли кількість Sb_2Te_3 менша, ніж 0,03 мол. %, а потім повільно зменшується із збільшенням вмісту Sb_2Te_3 (рис.2 – \blacktriangle). Результати досліджень показують, що характер впливу Sb_2Te_3 як легуючої домішки варіюється під впливом високого тиску і при високій температурі [14]. Коефіцієнт Зеебека вказує на те що всі зразки є напівпровідниками n -типу (рис.2 – \blacklozenge).

Подібно до інших легуючих домішок, загальна теплопровідність зростає із збільшенням вмісту

Sb_2Te_3 (рис.2 – \bullet). При цьому електронна теплопровідність збільшується швидко, а граткова теплопровідність зменшується безперервно із збільшенням вмісту Sb_2Te_3 до 0,135 мол. %.

Термоелектрична добротність Z для $PbTe$, легованого Sb_2Te_3 розрахована із вимірюваних величин зростає, а потім повільно зменшується зі збільшенням вмісту Sb_2Te_3 (рис.2 – \blacksquare). Зокрема, цей показник добротності при кімнатній температурі має

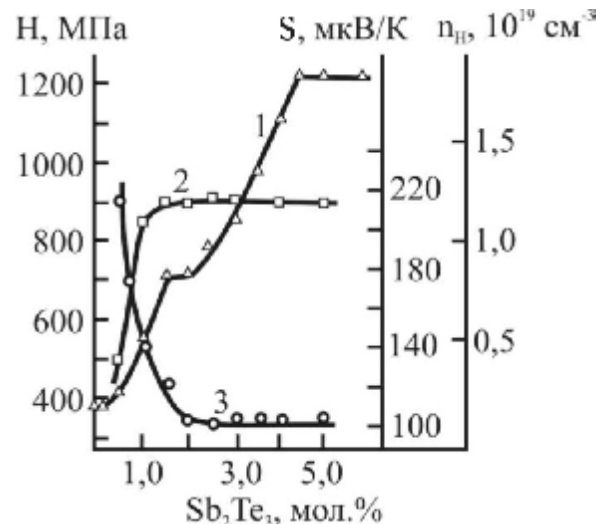


Рис. 3. Залежність мікротвердості H (1), холлівської концентрації носіїв заряду n_H (2) та коефіцієнта Зеебека S (3) твердого розчину $PbTe-Sb_2Te_3$ від складу [13].

максимальне значення $\sim 8,7 \times 10^{-4} K^{-1}$, який в декілька разів більший, ніж у зразків $PbTe$, легованих PbI ($2,4 \times 10^{-4} K^{-1}$) і ($2,3 \times 10^{-4} K^{-1}$) за розміру зерна – 0,5 і

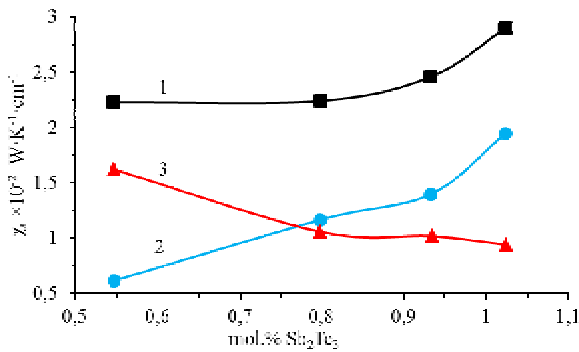


Рис. 4. Залежність загальної ($\chi - 1$), електронної ($\chi_e - 2$) і ґраткової ($\chi_r - 3$) теплопровідностей твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ від складу [15].

0,7 мкм відповідно [9].

Крім того, авторами роботи [13] встановлено, що збільшення вмісту Sb_2Te_3 у твердому розчині зумовлює донорну дію при зростанні мікротвердості (H) (рис. 3 – крива 1) і зменшенні коефіцієнта Зеєбека (S) (рис. 3 – крива 3). У сплавах із вмістом Sb_2Te_3 більше (1,5-2) мол. % холлівська концентрація n_H (рис. 3 – крива 2) і коефіцієнта Зеєбека S (рис. 3 – крива 3) практично не змінюються.

Питання, пов'язані зі зменшенням величини теплопровідності твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ при збільшенні Sb_2Te_3 вивчалися у роботах [15, 16]. Зокрема, показано, що величина χ для сплаву PbTe із 1,02 мол.% Sb_2Te_3 (концентрація носіїв $1,03 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) складає $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 500 К, в той час як теплопровідність PbTe , легованого PbJ_2 , (концентрація носіїв $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) є значно вищою $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при тій же температурі. Інші термоелектричні параметри твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ також мають оптимальні значення. Останнє підтверджує думку про добру термоелектричну ефективність цих твердих розчинів. При цьому мінімальну теплопровідність і максимальне $ZT = 1,17$ має склад $(\text{PbTe})_{0,992}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,008}$ при 500 К (рис. 4). Для PbTe-PbJ_2 безрозмірна термоелектрична

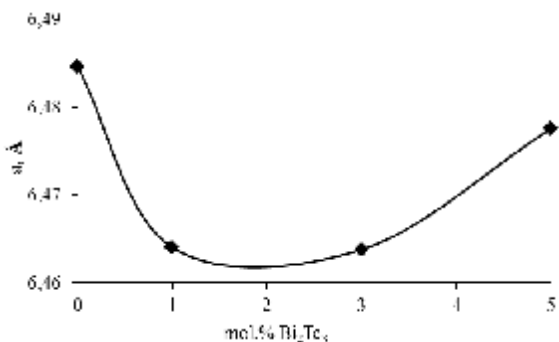


Рис. 6. Залежність сталої ґратки твердих розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ від вмісту Bi_2Te_3 .

добротність всього $ZT = 0,9$. Крім того, значення $ZT > 1$ для твердого розчину $(\text{PbTe})_{0,992}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,008}$ характерне для великого температурного діапазону (470-750) К. Спостережуваний феномен пов'язаний із

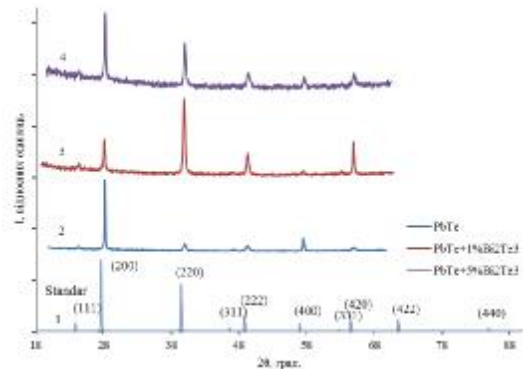


Рис. 5. Порівняльні дифрактограми синтезованих злитків (2 – PbTe , 3 – PbTe-1 мол.% Bi_2Te_3 , 4 – PbTe-5 мол.% Bi_2Te_3) із паспортними даними чистого PbTe (1).

співвідношенням між ґратковою (χ_r) і електронною (χ_e) складовими теплопровідності (рис. 4). Зокрема, χ_r для $x \geq 0,008 \text{ Sb}_2\text{Te}_3$ залишається майже незмінною і складає всього $\approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. 4).

2.2 Результати наших досліджень.

2.2.1. Система $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$

Результати проведених нами рентгенографічних досліджень синтезованих матеріалів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ представлені на рис. 5 та рис. 6. Фазовий склад за вибраних технологічних умов синтезу відповідає стандартним характеристикам структури для плумбум телуриду (рис. 5). Як і для інших досліджуваних нами матеріалів на основі PbTe [17], синтезованих за аналогічною методикою, на дифрактограмах спостерігається відносно підсилення одних та послаблення інших інтенсивностей рефлексів у порівнянні з теоретичною дифрактограмою PbTe , що зумовлено орієнтаційним характером зерен при кристалізації розплаву [17].

Визначена залежність сталої ґратки твердого розчину $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ від складу характеризується немонотонною залежністю з мінімумом в околі 2 мол.% Bi_2Te_3 (рис. 6).

Результати вимірювання термоелектричних параметрів представлено на рис. 7. Якщо для чистого PbTe у досліджуваному діапазоні температур питома електропровідність слабо збільшується з ростом T і становить $\approx 100 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$, а коефіцієнт Зеєбека монотонно змінюється від 150 мкВ/К при 373 К до 300 мкВ/К при 623 К додавання 1 мол.% Bi_2Te_3 зумовлює значне підвищення питомої електропровідності і деяке зменшення коефіцієнта Зеєбека. Причому, на відміну від чистого PbTe , температурні залежності $S(T)$ та $\sigma(T)$ не можуть бути апроксимовані лінійними залежностями. Так, до температури $T \approx 423 \text{ К}$ дані термоелектричні параметри слабо змінюються зі зміною температури; при вищих T – значення питомої електропровідності різко зменшується, а коефіцієнт Зеєбека збільшується.

При збільшенні вмісту Bi_2Te_3 до 5 мол.% і коефіцієнт Зеєбека, і питома електропровідність для фіксованих значень температур вимірювання зменшуються. Температурна залежність $S(T)$ є

спадною і при $T > 373 \text{ K}$ її чисельне значення є меншим за аналогічну величину для чистого плумбум телуриду. Що стосується подальшої залежності термоелектричних параметрів від складу для твердих розчинів, то всі вони характеризуються наявністю двох чітких максимумів в області малого вмісту Bi_2Te_3 (0,3 мол.%) (рис.7). За умови

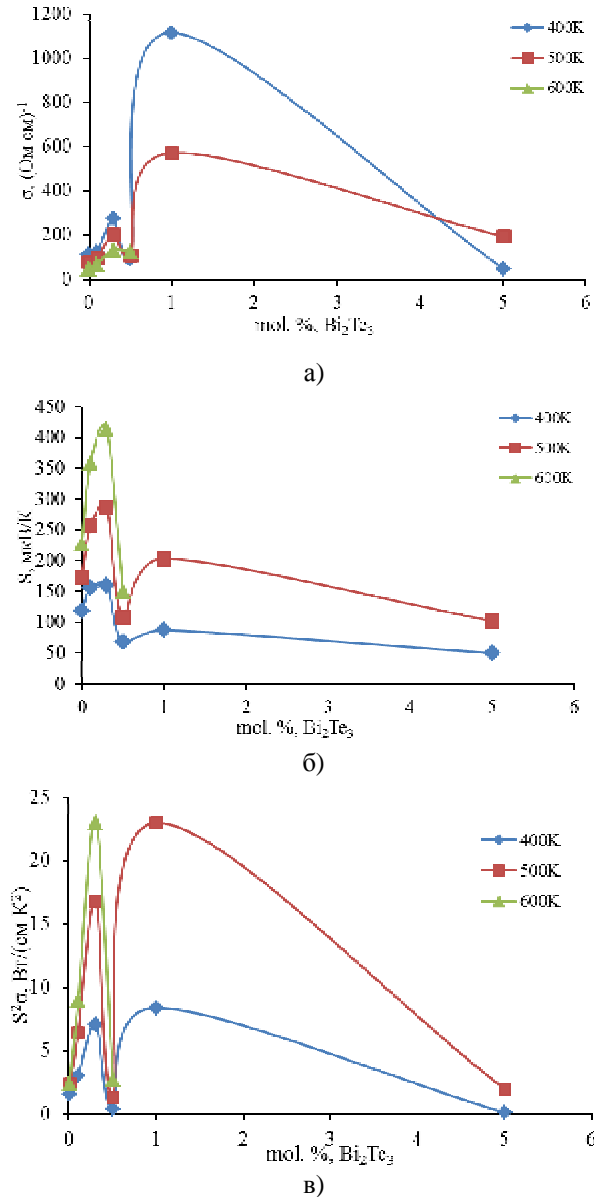


Рис.7. Залежність термоелектричних параметрів твердих розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ від хімічного складу за різних температур: а - питома електропровідність (σ); б - коефіцієнт Зеебека (S); в - питома термоелектрична потужність ($S^2\sigma$).

збільшення вмісту Bi_2Te_3 (більше 1 мол.%) зазначені характеристики для абсолютними значеннями зменшуються (рис.7).

2.2.2. Система $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$.

Результати проведених рентгенографічних досліджень синтезованих матеріалів системи $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ представлені на рис. 8 та рис. 9. Фазовий склад за вибраних технологічних умов синтезу відповідає стандартним характеристикам структури

для плумбум телуриду. На дифрактограмах як і для попередніх сплавів спостерігається відносно підсилення одних та послаблення інших інтенсивностей рефлексів у порівнянні з теоретичною дифрактограмою PbTe , що зумовлено орієнтаційним характером зерен при кристалізації розплаву (Рис. 8) [17]. Визначена залежність сталої

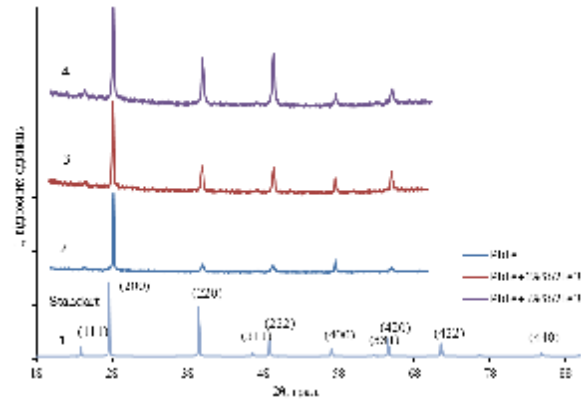


Рис. 8. Порівняльні дифрактограми синтезованих злитків (2 – PbTe , 3 – PbTe-1 мол.% Sb_2Te_3 , 4 – PbTe-5 мол.% Sb_2Te_3) із паспортними даними чистого PbTe (1).

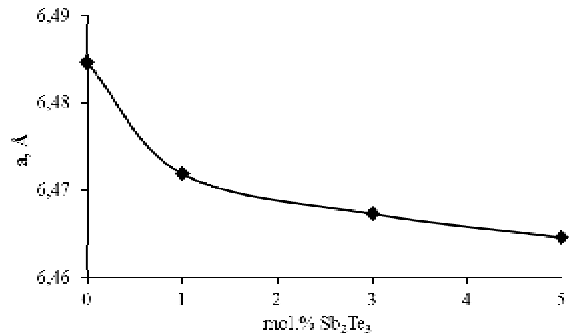


Рис. 9. Залежність сталої ґратки твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ від вмісту Sb_2Te_3 .

ґратки твердого розчину $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ від вмісту Sb_2Te_3 представлена на рис. 9. Монотонне зменшення величини a , та відсутність ділянок насичення, може бути підтвердженням того, що розчинність Sb_2Te_3 у PbTe становить не менше 5 мол.%. Більш швидка зміна сталої ґратки в діапазоні (0-1) мол.% може свідчити про різні механізми входження домішки у ґратку. Так, зокрема, заміщення йонами стибію Sb^{3+} ($r_{\text{іон}} = 0,90 \text{ \AA}$ [18]) йонів плумбуму Pb^{2+} ($r_{\text{іон}} = 1,26 \text{ \AA}$ [18]) може відбуватися з утворенням як катіонної вакансії $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$, так і міжвузлового атома телуру Te_i^0 .

Результати вимірювання питомої електропровідності та коефіцієнту Зеебека представлено на рис. 10. Якщо, для чистого PbTe підвищення температури призводить до росту величини σ і S , то додавання 1 мол.% Sb_2Te_3 зумовлює зменшення електропровідності і коефіцієнта Зеебека. Температурна залежність $S(T)$ є такою ж, як і для нелегованого PbTe , а $\sigma(T)$ – різкішою. При збільшенні вмісту Sb_2Te_3 до 3 мол.% коефіцієнт Зеебека залишається практично незмінним, а питома електропровідність зростає.

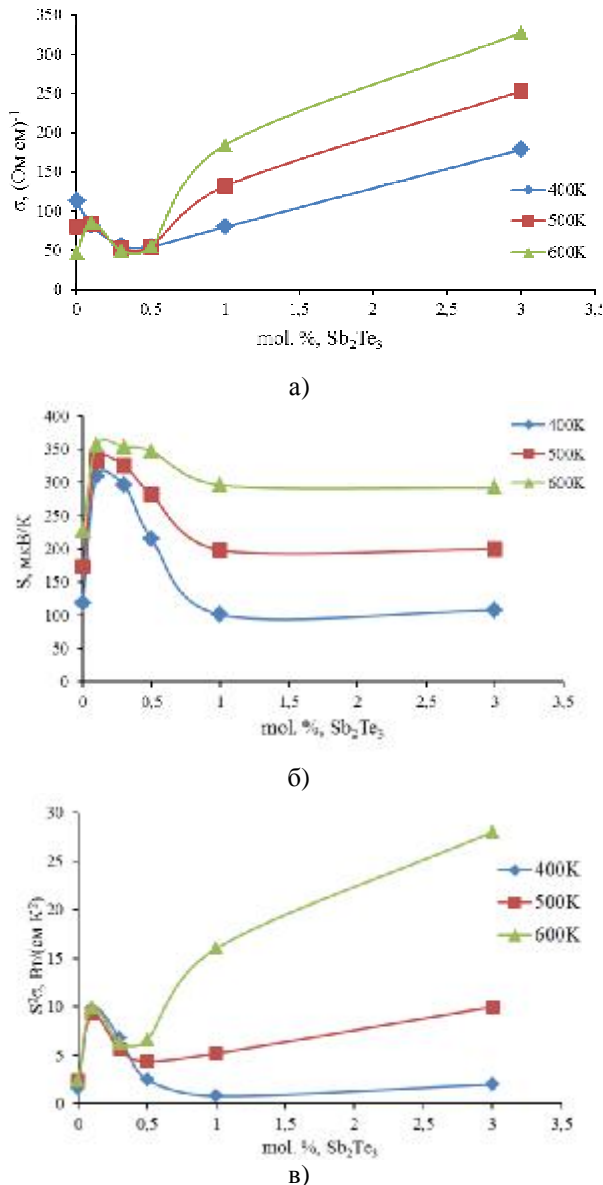


Рис. 10. Залежність термоелектричних параметрів твердих розчинів $PbTe-Sb_2Te_3$ від хімічного складу за різних температур: а - питома електропровідність (σ); б - коефіцієнт термо-ЕРС (S); в - питома термоелектрична потужність ($S^2\sigma$).

Таким чином, з аналізу отриманих залежностей можна стверджувати, що концентраційна залежність $S(Sb_2Te_3)$ виходить на насичення при вмісті домішки більше 1 мол.% (рис. 10, б), а $\sigma(Sb_2Te_3)$ при концентрації $\sim 0,5$ мол.% має мінімум. Різке зростання питомої термоелектричної потужності $S^2\sigma$ від складу, особливо при високих температурах (600 K) (рис. 10, в) зумовлене як величиною коефіцієнта Зеебека (~ 330 мкВ/К), так і зміною питомої електропровідності від $50 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$ до $320 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$ (рис. 10, а).

III. Аналіз результатів дослідження

Деякі з відзначених особливостей поведінки термоелектричних параметрів можна пояснити

специфікою формування дефектної підсистеми твердих розчинів. Так зокрема у роботі [19] запропоновано механізми утворення твердих розчинів: заміщення йонами бісмуту (стибію) позицій п्लомбуму з утворенням катіонних вакансій (механізм I) та заміщення Ві (Sb) позицій Pb з утворенням міжвузлового телуру (механізм II). При цьому встановлено [19], що у випадку реалізації механізму I (заміщення позицій п्लомбуму і утворення катіонних вакансій) має місце незначне зменшення концентрації основних носіїв з ростом частки Bi_2Te_3 (Sb_2Te_3). При реалізації механізму II (заміщення позицій п्लомбуму і утворення міжвузлового телуру) у $n-PbTe-Bi_2Te_3$ (Sb_2Te_3) холлівська концентрація носіїв струму помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки.

Особливості, що спостерігаються у зміні концентрації носіїв заряду, пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами. Так, для механізму I у кристалах $n-PbTe-Bi_2Te_3$ (Sb_2Te_3) найбільший внесок у провідність дають йонізовані атоми бісмуту (стибію) на місці п्लомбуму Bi_{Pb}^+ (Sb_{Pb}^+), двозарядні катіонні вакансії, концентрація яких помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки та двозарядні аніонні вакансії V_{Te}^{2+} , концентрація яких зі зміною складу твердого розчину змінюється незначно. Концентрації ж однозарядних катіонних вакансій V_{Pb}^- та міжвузлового п्लомбуму Pb_i^{2+} значно менші. Для механізму II у кристалах $n-PbTe-Bi_2Te_3$ (Sb_2Te_3) найбільший внесок у провідність дають домішкові дефекти Bi_{Pb}^+ (Sb_{Pb}^+), а також аніонні вакансії V_{Te}^{2+} . При цьому якщо концентрація перших різко зростає, то других - змінюється незначно зі збільшенням вмісту Bi_2Te_3 (Sb_2Te_3) у твердому розчині. Концентрація інших дефектів $V_{Pb}^{2-}, V_{Pb}^-, Pb_i^{2+}$ є значно меншою. Міжвузловий телур Te_i^0 має високу концентрацію, яка зростає з ростом вмісту Bi_2Te_3 (Sb_2Te_3).

Маючи на увазі представлені вище механізми утворення твердих розчинів та їх дефектну підсистему отримані експериментальні залежності питомої електропровідності та коефіцієнта Зеебека свідчать про значний донорний ефект при утворенні твердих розчинів. Так зокрема, спостережуваний ріст питомої електропровідності для $PbTe-Bi_2Te_3$ до 1 мол.% Bi_2Te_3 (рис. 7,а), та до 3 мол.% Sb_2Te_3 твердого розчину $PbTe-Sb_2Te_3$ найімовірніше зумовлений ростом концентрації вільних електронів, утворених внаслідок заміщення атомів п्लомбуму атомами вісмуту чи стибію відповідно. Тобто утворення твердих розчинів відбувається згідно механізму I. Це підтверджується значним зменшенням параметра ґратки твердих розчинів для відзначених концентраційних інтервалів (рис. 10). Проте такий результат не узгоджується з даними щодо параметра ґратки твердого розчину $PbTe-Bi_2Te_3$ концентрацій Bi_2Te_3 більше 2 мол.% (рис. б). Вище цієї концентрації домінуючий механізм

дефектоутворення, ймовірно є іншим: реалізується механізм II (заміщення бісмутом катіонних вузлів із утворенням міжвузлового телуру). Зменшення електропровідності при цьому (рис.7, а), ймовірно, зумовлене зменшенням рухливості носіїв. Так при не дуже високих значеннях n , згідно [20], переважаючими механізмами розсіювання є розсіювання на акустичних та оптичних поляризаційних фононах. Ріст концентрації носіїв зумовлює їх додаткове розсіювання на оптичних деформаційних фононах [20] та електрон-електронне розсіювання [21], що значно зменшує рухливість носіїв, а тому й електропровідність матеріалу. Можна припустити, що за таких концентрацій домішки може проявлятися й розсіювання на йонізованих дефектах, проте, згідно [22], домінування такого механізму повинне призводити до росту коефіцієнта Зеебека, чого не спостерігається експериментально (рис.7, б). Але варто зазначити, що такий ріст однозначно спостерігався б у випадку параболічної зони [22], а оскільки непараболічність PbTe є суттєвою, то ріст величини S при розсіюванні на йонізованій домішці може й не спостерігатися.

Висновки

1. Проведено синтез і досліджено фазовий склад, структуру і термоелектричні властивості твердих розчинів PbTe-Bi₂Te₃, PbTe-Sb₂Te₃.
2. Немонотонні зміни питомої електропровідності та коефіцієнта Зеебека до 1 мол.% Bi₂Te₃ при збільшенні вмісту Bi₂Te₃ можуть бути пояснені ростом концентрації вільних електронів із одночасним зменшенням їх рухливості.
3. Зміни питомої електропровідності до 3 мол.% Sb₂Te₃ при збільшенні вмісту Sb₂Te₃ можуть бути пояснені ростом концентрації вільних електронів утворених внаслідок заміщення атомів

плюмбуму атомами стибію.

4. Запропоновано кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів PbTe-Bi₂Te₃, PbTe-Sb₂Te₃. Показано, що для твердих розчинів PbTe-Bi₂Te₃ до 1 мол.% Bi₂Te₃ та PbTe-Sb₂Te₃ до 3 мол.% Sb₂Te₃ домінують заміщення вузлів у структурі PbTe йонами вісмуту Bi_{pb}⁺ і стибію Sb_{pb}⁺ відповідно.

5. Оптимальні значення для твердого розчину PbTe-Bi₂Te₃ при вмісті 0,3 моль. % Bi₂Te₃ із такими значеннями $S = 413$ (мкВ/К), $\sigma = 134$ (1/Ом см), $S^2\sigma = 23$ (Вт/см К²), а для PbTe-Sb₂Te₃ при вмісті 0,1 моль. % Sb₂Te₃ є $S = 356$ (мкВ/К), $\sigma = 85$ (1/Ом см), $S^2\sigma = 10$ (Вт/см К²).

Робота виконана згідно наукових проектів МОН України (реєстраційний номер 0113U000185, та відділу публічної дипломатії НАТО згідно програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536)

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;

Горічок І.В. – к.х.н., старший науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;

Криницький О.С. – аспірант кафедри технічної діагностики і моніторингу;

Матеїк Г.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Криськов Ц.А. – кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри;

Мудрий С.І. – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] E.P. Sabo Thermoelectricity №4., p. 49–57, (2000).
- [2] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zaphulyak, Thermoelectricity lead telluride and its analogues. – Ivano-Frankivsk, Plau. (2000).
- [3] D.M. Freik, Ch.A Krisko, I.V. Gorichok, L.V. Lyba, O.S. Krunutsky, O.M. Rachkovsky Thermoelectricity №2, p.44-52, (2013).
- [4] D.M. Freik, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzeu, Y. Lisyuk, V.P. Koznyuk, A.P. Koznyuk. Physics and Chemistry of Solid State, **13**(1), p. 220-223, (2012).
- [5] D.M. Freik, R.O. Dzumedzey, I.V. Horichok, L.I. Nykyruy, S. Mudry. Physics and Chemistry of Solid State, **14**(2), p. 390-394, (2013).
- [6] P. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, G. Zou, Journal of Alloys and Compounds 420, p. 233–236, (2006).
- [7] Y.M. Blanter, M.I. Kaganov, A.V. Pantsulaya, A.A. Varlamov Phys. Rep. 245, p.160–257, (1994).
- [8] K.F Hsu., S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis,. M.G. Kanatzidis, Science 303, p.818–821, (2004).
- [9] K. Kishimoto, K. Yamamoto, T. Koyanagi, Jpn. J. Appl. Phys. 42, p.501–508, (2003)
- [10] T. Ikeda, S.M. Haile, V.A. Ravi, H. Azizgolshani, F. Gascoin, G.J. Snyder, Acta Materialia, **55**, p. 1227–1239 (2007).
- [11] N.H. Abricosova, E.I. Elagina, M.A. Popov, Izv. USSR Academy of Inorganic. materials, 1 (12), p. 2151-2154 (1965).
- [12] L.E. Shelimova, O.G. Karpinski, T.E. Svechnikova, E.S. Avilov, M.A. Kretova, V.S. Zemskov, Inorganic materials, 40 (12), p. 1440-1447, (2004).

- [13] E.I. Rogacheva, S.A. Laptev, *Izv. USSR Academy of Inorganic. materials*, 20 (8), p. 1347-1349, (1984).
- [14] T. Su, P. Zhu, H. Ma, G. Ren, J. Guo, Y. Imai, X. Jia, *Journal of Alloys and Compounds* 422, p. 328–331, (2006).
- [15] P. Zhu, Y. Imal, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, G. Zou, *Journal of Physics Condensed Mater* **17**, pp. 7319-7326, (2005).
- [16] P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X.-P. Jia, G.-T. Zou. *Chin. Phys. Lett.*, **22** (8), pp. 2103-2105 (2005).
- [17] D.M. Freik, I.V. Gorichok, N.I. Dykun, Yu.V. Lysyuk. *Journal of Thermoelectricity*, 2, p.42-49 (2011).
- [18] B.I. Boltaks, *Diffusion and Point Defects in Semiconductors –* (Nauka, Leningrad, p. 384.1972).
- [19] D.M. Freik, Ts.A. Krisko, I.V. Gorichok, T.S. Lyba, L.V. Turovska, O.S. Krunutcky, O.M. Matkivsky, I.P. Jaremij, V.I. Makovushun, *Physics and chemistry of solid state V. 14, № 3*, p. 572-576, (2013)
- [20] D.M. Zayachuk, *Physics and technique semiconductors*. 31(2), 217, (1997).
- [21] B.J. Moyzhes, Y.I. Ravitch, *Physics and technique semiconductors*. 1(2), 188 (1967).
- [22] L.I. Anatichek, *Thermal and thermoelectric devices*, (Naukova Dumka, Kiev, 1979).

D.M. Freik¹, I.V. Gorichok¹, O.S Krunutcky², G.D. Mateik, Ts.A. Kryskov³,
S.I. Mudryy⁴

Thermoelectric Material Solid Solutions PbTe-Bi₂Te₃, PbTe-Sb₂Te₃: Technology, Properties

¹*Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57,
Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua*

²*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str.,
Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine e-mail: oleksandr.krynytsky@gmail.com*

³*Kamenetz-Podolsk State University, 32300, Kamenets str. I. Ohienko, 61, e-mail: fizkaf@ua.fm*

⁴*Lvivskyy National University named after Ivan Franko 79005, Lviv, vul. Cyril and Methodius, 8.*

The results of a comprehensive study of the phase composition, structure and thermoelectric properties of solid solutions PbTe-Bi₂Te₃, PbTe-Sb₂Te₃ based Lead Telluride. Established their dependence on the chemical composition and temperature for a given synthesis conditions and their alloys following annealing and preparing models and size fractions of components. The mechanisms of doping and defined physicochemical and technological conditions for the formation of material with predetermined optimal thermoelectric parameters.

Keywords: lead telluride, thermoelectricity, solid solutions, technology, defects.