

Д.М. Фреїк¹, С.І. Мудрий², Ц.А. Криськов³, І.В. Горічок¹, Т.С. Люба¹,
О.С. Криницький¹, О.М. Матківський¹, Т.О. Семко¹.

Термоелектричні властивості легованого вісмутом плюмбум телуриду PbTe:Bi

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua

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

³Кам'янець-Подільський державний університет, вул. І.Огієнка, 61,
Кам'янець-Подільський, 32300, Україна, e-mail: fizkaf@ua.fm

Проведено рентгенографічні дослідження та вимірювання термоелектричних параметрів (коефіцієнта термо-ЕРС α і питомої електропровідності σ) легованого вісмутом плюмбум телуриду. Встановлена наявність текстури у досліджуваних матеріалах, ідентифіковано фазу $Pb_{1-x}Bi_x$, присутню у всіх легованих зразках незалежно від вмісту домішки. Показано, що введення вісму в кількості (0,1-0,3) ат. % сприяє зростанню термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ PbTe внаслідок збільшення як питомої електропровідності σ , так і коефіцієнта термо-ЕРС α у порівнянні з нелегованим матеріалом.

Ключові слова: термоелектрика, плюмбум телурид, легування.

Стаття постуила до редакції 20.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Плюмбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній області температур (500–850) К. Основні експлуатаційні властивості PbTe можна покращити шляхом модифікації хімічного складу, зокрема легуванням вісмутом [1-2]. Заміщуючи йони плюмбуму, бісмут, який у валентній оболонці має на один електрон більше у порівнянні з атомом матриці, віддає його у зону провідності, що зумовлює ріст концентрації вільних носіїв n та питомої електропровідності σ . Також, атоми бісмуту є активними центрами розсіювання фононів, що призводить до значного зниження теплопровідності матеріалу [1]. Окрім інших параметрів, механізм входження домішки Bi у кристалічну ґратку PbTe та її вплив на електрофізичні властивості матеріалу суттєвим чином може залежати і від способу підготовки дослідних зразків. У більшості відомих робіт, зокрема і [1-2], досліджувались монокристалічні або вирізані з полікристалічних злитків зразки. Проте, для термоелектричних перетворювачів переважно використовують термоелементи виготовлені металокерамічними методами. Тому у даній роботі досліджено

структурні і термоелектричні властивості зразків отриманих шляхом пресування порошкоподібного PbTe:Bi з концентрацією домішки в діапазоні (0,0-1,0) ат.% Bi.

I. Методика експерименту

Синтез плюмбум телуриду, бездомішкового та легованого вісмутом в кількості 0,1, 0,3, 1,0 ат.%, проводили методом сплавлення у кварцових ампулах вакуумованих до тиску $2 \cdot 10^{-4}$ Па. У якості вихідних компонентів використовували очищені Pb, Te 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.

Величину коефіцієнта Зеебека S і питому електропровідність σ визначали за стандартною методикою, детально описаною у роботі [3]. 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

Таблиця

Рентгенографічні дані легованого вісмутом п्लомбум телуриду			
№ зразка	Вміст домішки Bi, ат. %	Параметр елементарної комірки основної фази a, Å	Додаткові фази
13-1	0	6,4595(3)	-
13-2	0,1	6,4604(4)	Pb _{1-x} Bi _x
13-3	0,3	6,4600(4)	Pb _{1-x} Bi _x
13-4	1,0	6,4592(2)	Pb _{1-x} Bi _x

проводили двома хромель-алюмелевими 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.

Для рентгенівських досліджень перемелений матеріал 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 Гіньє методом на проходження (CuK_{α1}-випромінювання; увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; 2θ/ω-сканування, інтервал кутів 10,000 ≤ 2θ ≤ 125,185 з кроком 0,015°2θ; крок детектора 0,480 °2θ, час сканування в кроці 100-230 с, температура при зйомці T = (297,6±0,3) K, 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) [4] та NIST SRM 676 (Al₂O₃) [5].

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 експерименту

Результати проведених рентгенографічних досліджень синтезованих матеріалів представлені на рис. 1-4 та у таблиці. Бездомішковий п्लомбум телурид (зразок 13-1) характеризується наявністю однієї фази структурного типу NaCl з параметром елементарної гранецентрованої кубічної комірки a = 6.4595(3) Å та просторовою групою Fm-3m. Цей параметр елементарної комірки добре узгоджується із прецизійними структурними дослідженнями,

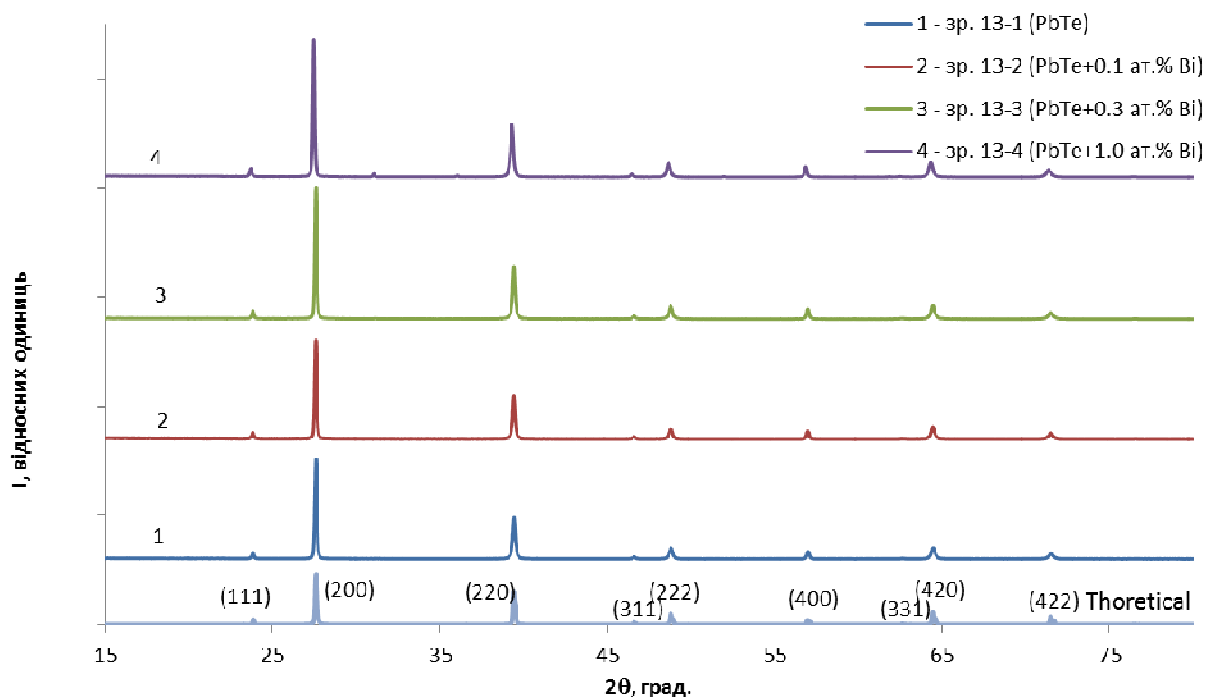


Рис. 1. Порівняльні дифрактограми бездомішкового та легованого вісмутом п्लомбум телуриду з теоретичною.

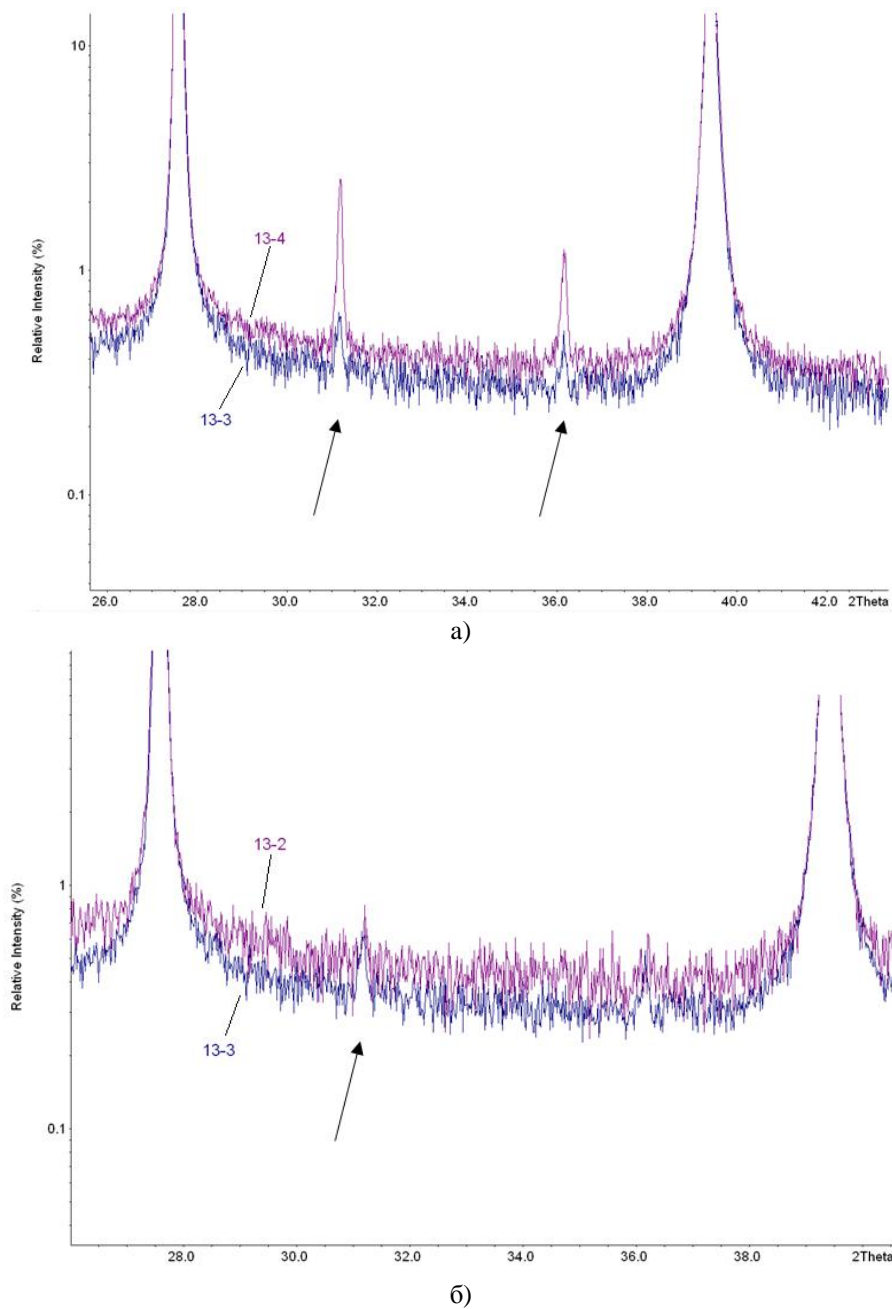


Рис. 2. Порівняння експериментальних дифрактограм зразків 13-3 і 13-4 (а) та 13-3 і 13-2 (б). Стрілкою відзначено рефлекси від фази $Pb_{1-x}Bi_x$ (структурний тип Cu , просторова група $Fm-3m$). Для кращої візуалізації вісь ординат представлена у логарифмічному масштабі.

виконаними нейтронографічно, на зразках $PbTe$ чистотою вихідних речовин > 99.999 ат. % [6].

Аналіз дифрактограм легованих зразків дозволяє зробити висновок про наявність у них включень іншої фази – $Pb_{1-x}Bi_x$ (структурний тип Cu , просторова група $Fm-3m$) (рис. 2). Проте, зважаючи на точність рентгенівського фазового аналізу, яка становить зазвичай $\sim 3-5$ %, а у випадку для речовин із високосиметричною ґраткою (кубічна, тетрагональна, гексагональна сингонії) із малими параметрами елементарної комірки – від 1 %) однозначно стверджувати про наявність додаткової фази можна лише у зразку 13-4, для якого вміст фази $Pb_{1-x}Bi_x$ становить $\approx 1,4$ мас. %. Параметр елементарної комірки цієї фази у зразку 13-4

становить $4,9626(5)$ Å. Для чистого Pb (чистота $99,999$ %) параметр $a = 4.951$ Å [6], а для фази $Pb_{0,85}Bi_{0,15}$, згідно [7], $a = 4.9650$ Å. Тобто, у нашому випадку для фази $Pb_{1-x}Bi_x$, параметр a має проміжне значення, і склад фази, ймовірно, $\epsilon \approx Pb_{0,9}Bi_{0,1}$.

Важливо зазначити те, що, як і для інших досліджуваних нами матеріалів на основі $PbTe$ [8], синтезованих за аналогічною методикою, на дифрактограмах спостерігається відносно підсилення одних та послаблення інших інтенсивностей рефлексів у порівнянні з теоретичною дифрактограмою $PbTe$. Найбільш чітко це проявляється у зміні співвідношення піків дифракційного відбивання $I(200)/I(220)$ (рис. 3).

При порівнянні параметрів елементарної комірки

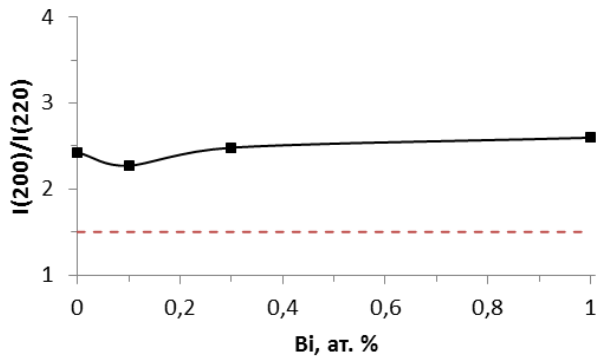


Рис. 3. Відношення інтенсивностей лінії дифракційного відбивання $I(200)/I(220)$. Штрихова лінія відповідає відношенню інтенсивностей $I(200)/I(220)$ для теоретичної дифрактограми.

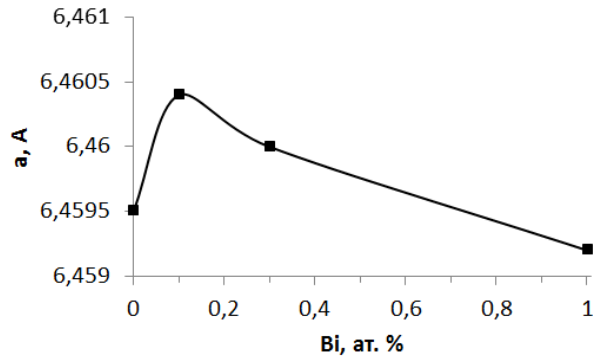
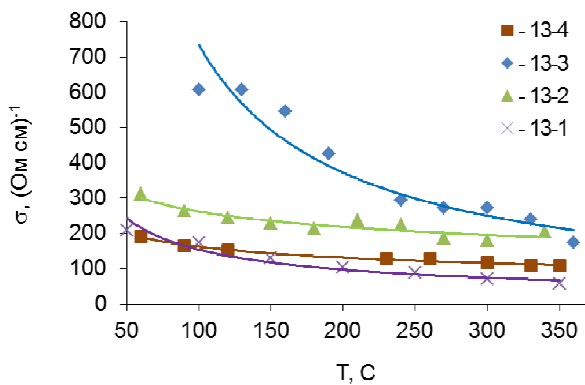


Рис. 4. Залежність параметра елементарної комірки (а) досліджуваних зразків PbTe:Bi від вмісту домішки Bi.

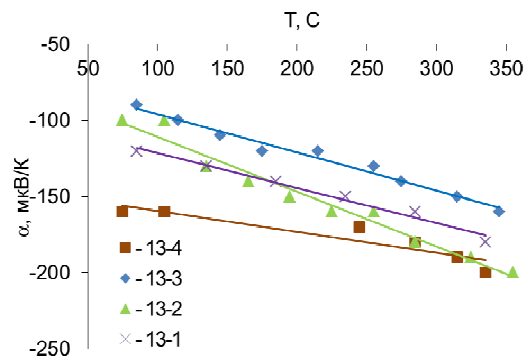
основної фази для зразків з різною концентрацією Bi, спостерігається деякий ріст величини a (рис. 4) при вмісті вісму 0,1 ат.%, та наступне її зменшення при збільшенні вмісту домішки.

Результати вимірювання електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС представлено на рис.5, а та рис. 5, б, а розраховану на їх основі термоелектричну потужність – на рис. 5, в. Всі зразки володіли п-типом провідності. Питома електропровідність зростає від значень $\sigma \approx 100$ (Ом·см)⁻¹ для бездомішкового до $\sigma \approx 600$ (Ом·см)⁻¹ для легованого 0,3 ат. % Bi плумбум телуриду. Коефіцієнт термо-ЕРС для зразка з 0,1 ат.% Bi залишається практично таким, як і у нелегованому матеріалі, тоді як при

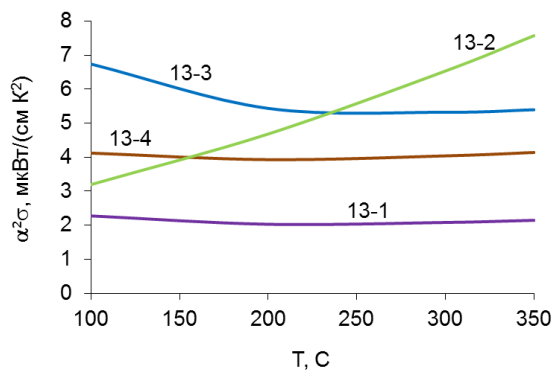
вмісті домішки 0,3 ат. % Bi величина α зменшується, а при 1,0 ат.% Bi – збільшується у порівнянні з нелегованим матеріалом. Аналізуючи термоелектричну потужність досліджуваних зразків, видно, що до температури 200 °С найвищою вона є для зразка 13-3 і зумовлено це високим значенням питомої електропровідності в даному температурному інтервалі. З підвищенням температури σ для даного зразка зменшується, і найвищою термоелектричною потужністю при $T > 250$ °С, за рахунок високого значення коефіцієнту термо-ЕРС, володіє зразок 13-2, з вмістом домішки 0,1 ат. % Bi.



а)



б)



в)

Рис. 5. Температурна залежність питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ (в) PbTe:Bi. Вміст Bi, ат. %: 0 – х, 0,1 – ▲, 0,3 – ◆, 1,0 – ■.

III. Аналіз отриманих результатів дослідження

Відносна зміна співвідношень інтенсивностей лінії дифракційного відбивання у досліджуваних матеріалах з різним вмістом домішки (рис. 1) може бути пояснена наявністю орієнтаційної напрямленості кристалітів утворених в процесі кристалізації розплаву, і яка не була повністю зруйнована в процесі підготовки порошку для аналізу [8]. Можливим поясненням немонотонної концентраційної залежності сталої ґратки є різні механізми входження домішкових атомів бісмуту у кристалічну ґратку плюмбум телуриду при різних рівнях легування. Якщо припустити, що n-тип отриманого бездомішкового PbTe, зумовлений вакансіями телуру, то введення до 0,1 ат.% домішки призводить до їх заповнення атомами бісмуту, що і спричинює ріст параметра елементарної комірки. При концентрації рівній 0,1 ат.% Ві всі вакансії телуру заповнюються домішковими атомами, що і зумовлює максимальне значення параметра a . При концентраціях бісмуту $> 0,1$ ат.% – добудовується вже як катіонна, так і аніонна підґратки в яких вакансії в значних концентраціях відсутні, а деяке зменшення величини параметра елементарної комірки зумовлено тим, що сума іонних радіусів Bi^{3+} ($r_{ion} = 1,20$ А) та Bi^{3-} ($r_{ion} = 2,13$ А) є, хоч і не суттєво, та все ж дещо меншою ніж сума іонних радіусів Pb^{2+} ($r_{ion} = 1,26$ А) та Te^{2-} ($r_{ion} = 2,10$ А) [9].

Варто зазначити, що за умови реалізації передбаченого механізму входження домішки у кристалічну ґратку плюмбум телуриду, розташування атома бісмуту у вакантному аніонному вузлі зумовлюватиме зменшення холлівської концентрації носіїв на одиницю. Проте, через високу діелектричну проникність, ефективність розсіювання носіїв зарядженими центрами у PbTe є меншою у порівнянні з деформаціями ґратки зумовленими точковими дефектами. Тобто, при однакових концентраціях вакансії телуру, які відносно сильно деформують ґратку, значно активніше розсіюють носії аніж йони домішки, деформації ґратки в околі яких повинні б бути меншими. Таке твердження частково підтверджується результатами роботи [10], у якій показано, що кулонівський потенціал вакансії телуру значно менше впливає на рухливість носіїв ніж його короткодюча складова. Отже, можна припустити, що зменшення концентрації носіїв компенсується ростом їх рухливості, що й призводить до росту електропровідності у зразку з 0,1 ат % Ві у порівнянні з нелегованим матеріалом. Також, можливо, саме зменшення концентрації носіїв є і причиною деякого росту величини α для зразка 13-2 у порівнянні зі зразком 13-1.

При вмісті домішки близько 1 ат.% велика концентрація йонів бісмуту у обох підґратках зумовлює значне зростання ролі механізму розсіювання на йонізованих домішках внаслідок значного збільшення кількості розсіюючих центрів, що і є причиною зменшення електропровідності

зразка 13-4.

Також варто зазначити, що у випадку реалізації іншого можливого механізму входження домішки у кристалічну ґратку плюмбум телуриду, а саме добудови катіонної підґратки, повинна б утворюватись значна кількість вакансій телуру, що зумовлюватиме зменшення параметра ґратки з ростом кількості введеного вісмуту, а, отже, пояснити наявність максимуму величини α на рис. 3 буде складно.

Зважаючи на наявність у досліджуваних матеріалах додаткової фази, важливим питанням є визначення її впливу на термоелектричні властивості зразків. Причиною утворення включень $Pb_{1-x}Bi_x$ може бути наявність у синтезованому матеріалі надстехіометричного свинцю, що у нелегованому PbTe і зумовлює виникнення значної кількості вакансій телуру. У одній з наших попередніх робіт встановлено [11], що додаткові фази, які утворюються в синтезованих злитках, у пресованому та відпаленому зразку можуть вже не проявлятися. Тому, перед тим як притягувати факт наявності включень $Pb_{1-x}Bi_x$ до пояснення отриманих залежностей, варто провести рентгенографічні дослідження саме тих зразків на яких проводили вимірювання, тим більше, що якихось аномальних числових значень величин α чи β , які могли б бути зумовлені наявністю додаткової фази, не виявлено.

Висновки

1. Проведено рентгенографічні дослідження та вимірювання термоелектричних параметрів легovanого вісмутом плюмбум телуриду у діапазоні концентрацій домішки 0,0-1,0 ат.% Ві.

2. Встановлена немонотонність зміни параметра ґратки зі збільшенням вмісту атомів стибію, яку пояснено відмінними механізмами входження домішки у кристалічну ґратку PbTe: до концентрації 0,1 ат.% Ві відбувається заповнення атомами бісмуту вакансій телуру, а при вищих концентраціях – одночасна добудова аніонної та катіонної підґраток.

3. Оптимальними параметрами для використання в якості матеріалу n- віток середньо температурних термоелектричних перетворювачів володіють зразки плюмбум телуриду з концентрацією 0,1 ат.% Ві, термоелектрична потужність яких при температурі ≈ 350 °С становить $\alpha^2\sigma \approx 8$ мкВт/(К²см).

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

<p>Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;</p> <p>Мудрий С.І. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів;</p> <p>Криськов Ц.А. – кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики Кам'янець-Подільського державного університету;</p> <p>Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший</p>	<p>науковий співробітник, старший науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;</p> <p>Люба Т.С. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;</p> <p>Криницький О.С. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;</p> <p>Матківський О.М. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;</p> <p>Семко Т.О. – студент.</p>
--	---

- [1] L.D. Borisova. Phys. stat. sol. (a), 53, K19 (1979).
- [2] T.A.Christakudi, G.Ch.Christakudis, L.D.Borisova. Bulgarian Journal of Physics, 16(1), 63 (1989).
- [3] D.M. Freik, Th.A Kryskov, I.V. Gorichok, T.S. Lyba, O.S. Krynythy, O.M.Rachkowski. Journal of Thermoelectricity, 2, 44 (2013).
- [4] National Institute of Standards and Technology, SRM 640b: Silicon Powder 2 θ /d-Spacing Standard for X-ray Diffraction (U.S. Department of Commerce, Gaithersburg, MD, 1987).
- [5] 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).
- [6] N.Bouad, L. Chapon, R.M. Marin Ayrat, F.B. Vigneron, J.C. Tédenac. J. Solid State Chem., 173, 189 (2003).
- [7] G.C. Che, M. Ellner. Acta Metall. Sin. Engl. Ed. (Ser. B), 5, 221 (1992).
- [8] D.M. Freik, I.V. Gorichok, N.I. Dykun, Yu.V. Lysyuk. Journal of Thermoelectricity, 2, 42 (2011).
- [9] B.I. Boltaks. Diffusion and point defects in semiconductors. (Nayka, Leningrad, 1972).
- [10] D.M. Zayachuk. Physics and technics semiconductors, 31(2), 217 (1997).
- [11] Д.М. Фреїк, С.І. Мудрий, І.В. Горічок, О.С. Криницький, О.М. Матківський, Т.С. Люба, Т.О. Семко. Фізика і хімія твердого тіла, 14(4), 831 (2013).

D.M. Freik¹, S.I. Mudryy², Ts.A. Kryskov³, I.V. Gorichok¹, T.S. Luba¹,
O.S. Krynytsky¹, O.M. Matkivsky¹

Thermoelectric Properties of Bismuth Doped Lead Telluride PbTe:Bi

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

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

³Kamyanets-Podilsky Nationality University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilskiy, 32300, Ukraine, E-mail: fizkaf@ua.fm

X-ray research was established with measurement of thermoelectric parameters (Seebeck coefficient α and specific conductivity σ) of lead telluride doped by bismuth. Textures' presence in researched materials was witnessed; the phase of Pb_{1-x}Bi_x was identified and present in all doped samples irrespectively from the impurity content. This research demonstrates that introduction of bismuth in amounts (0,1-0,3) at. % promotes the growth of thermoelectric power $\alpha^2\sigma$ of PbTe, due to increasing of Seebeck coefficient α and the electrical conductivity σ in comparison with undoped material.

Keywords: thermoelectricity, lead telluride, doping.