

УДК 539.2

В.М. Кланічка, В.М. Шперун, Р.Я. Михайльонка, В.М. Бойчук, В.І. Потяк
**Термоелектричні властивості і кристалоквазіхімія де-
фектів твердих розчинів PbTe-SmTe**

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ 76000, Україна, e-mail: freik@pu.if.ua*

Досліджено залежність термоелектричних параметрів твердого розчину PbTe-SmTe від складу. Запропоновано кристалоквазіхімічний механізм утворення твердого розчину та зроблено аналіз його дефектної підсистеми.

Ключові слова: телурид свинцю, телурид самарію, термоелектрична добротність, дефекти.

Стаття поступила до редакції 21.12.2001; прийнята до друку 12.03.2002.

I. Вступ

Телурид свинцю відноситься до середньотемпературних термоелектричних матеріалів з шириною забороненої зони $\Delta\varepsilon = 0,32$ еВ при 300 К і кристалічною ґраткою типу NaCl з параметром $a = 6,45$ Å. Температура плавлення складає $T_{пл} = 1190$ К. Двостороння область гомогенності PbTe сприяє відхиленню від стехіометричного складу як у бік металу, так і у бік халькогену. У першому випадку переважаючими дефектами являються вакансії халькогену, які обумовлюють електронову провідність матеріалу. У другому випадку переважають вакансії металу і реалізується провідність р-типу [2].

Ефективність використання матеріалу визначається можливостями досягнення високих значень термоелектричних параметрів: α , σ і $\alpha^2\sigma$ [1], а також його стійкості як до теплових полів, так і до атмосферних газів. Одним із можливих шляхів покращення вказаних характеристик є введення гетеровалентних атомів заміщення при утворенні твердих розчинів [3].

За кристалохімічними параметрами до

PbTe дуже близькі телуриди рідкісноземельних металів, в даному випадку SmTe [4]. Телурид самарію кристалізується у структурі типу NaCl, $a = 6,59$ Å, $T_{пл} = 2253$ К [4, 5].

В роботі досліджено залежність термоелектричних параметрів і дефектної підсистеми твердих розчинів PbTe-SmTe від їх складу.

II. Методика експерименту і основні результати

Для проведення синтезу твердих розчинів SmTe в PbTe використовували: свинець – марки 000, самарій – 99,9 %, телур – 99,93 %. Синтез проводили у вакуумованих кварцевих ампулах, причому ампулу всередині покривали шаром піровуглецю. Вакуум складав $\sim 10^{-3}$ Па. Внаслідок великої хімічної активності рідкісноземельних елементів синтез проводили у дві стадії: спочатку сплавили у необхідних пропорціях Pb і Sm, а потім – отриманий сплав з телуром. Синтез проводили при 1400 К.

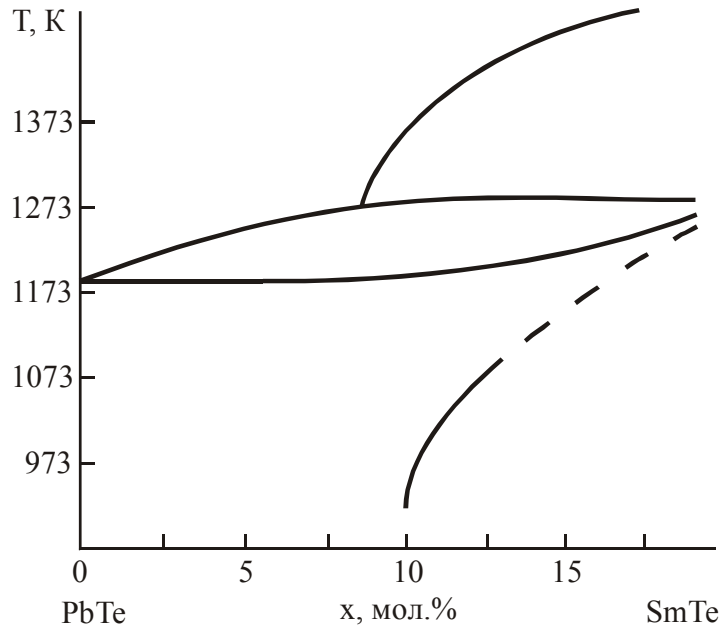


Рис. 1. Фазова діаграма рівноваги системи PbTe-SmTe.

Гомонізуючий відпал кристалів здійснювали при 970 K на протязі 500 год. Мікροструктурним і рентгенофазовим аналізом встановлено, що отримані сплави однорідні і однофазні до 10 мол.% SmTe в PbTe. За даними термічного аналізу із врахуванням результатів рентгенофазового і мікροструктурного методів, уточнена діаграма стану системи PbTe-SmTe (рис. 1). Зауважимо, що результати наших досліджень підтверджують дані роботи [5].

Термоелектричні параметри: питому електропровідність (σ), коефіцієнт Холла (R_H), термо-е.р.с. (α) і теплопровідність (χ)

визначали згідно методики [6].

У результаті проведених досліджень виявлено, що залежність σ від вмісту SmTe у телуриді свинцю має максимум, а коефіцієнт термо-е.р.с. має мінімум в області біля ~3 мол.% SmTe (рис. 2). Коефіцієнт теплопровідності зменшується (рис. 3). При цьому, якщо питома термоелектрична потужність має мінімальне значення в області концентрацій ~3 мол.% SmTe через мале значення термоелектрорушійної сили (рис. 2), то термоелектрична добротність ($Z = \alpha^2 \sigma / \chi$) і безрозмірна термоелектрична добротність (ZT) мають мінімум біля кон-

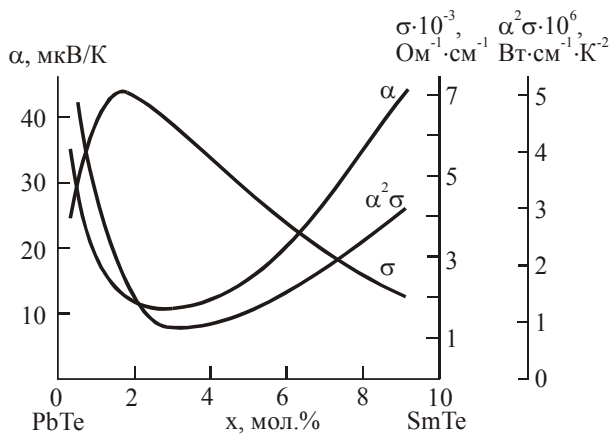


Рис. 2. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. (α), питомої електропровідності (σ) і питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2 \sigma$) твердих розчинів PbTe-SmTe від складу.

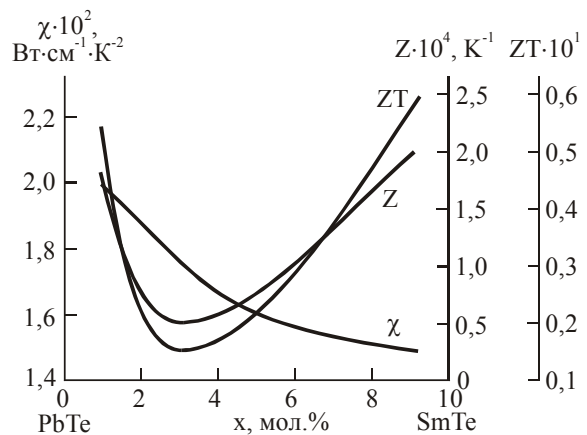


Рис. 3. Залежність коефіцієнта теплопровідності (χ), термоелектричної добротності (Z) і безрозмірної термоелектричної добротності (ZT) твердих розчинів PbTe-SmTe від складу при 300 K.

центраційної області ~ 3 мол.% SmTe.

Це обумовлено характером зміни коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 2 – крива α).

III. Кристалоквазіхімія дефектів

Для в'яснення природи твердого розчину $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SmTe})_x$ нами використано кристалоквазіхімічний підхід [7]. Структура типу NaCl характеризується октаедричним (O) і тетраедричним (T) оточенням атомів свинцю (самарію) і телуру [8]. Октаедричні і тетраедричні радіуси атомів свинцю, самарію і телуру складають $r_{\text{OPb}} = 1,62 \text{ \AA}$, $r_{\text{OSm}} = 1,65 \text{ \AA}$, $r_{\text{OTe}} = 1,64 \text{ \AA}$, $r_{\text{TPb}} = 1,46 \text{ \AA}$, $r_{\text{Tsm}} = 1,52 \text{ \AA}$, $r_{\text{TTe}} = 1,34 \text{ \AA}$, відповідно [9]. Крім того, для структури кухонної солі існують октаедричні (OP) і тетраедричні (TP) порожнини. При цьому OP – це вакансії телуру у катіонній (Pb) чи свинцю в аніонній (Te) підгратках відповідно ($r_{\text{OP}} = 3,25 \text{ \AA}$). Тетраедричні порожнини – незайняті місця у тетраедричному оточенні свинцю чи телуру ($r_{\text{TP}} = 2,81 \text{ \AA}$) [9]. Кристалоквазіхімічний метод опису

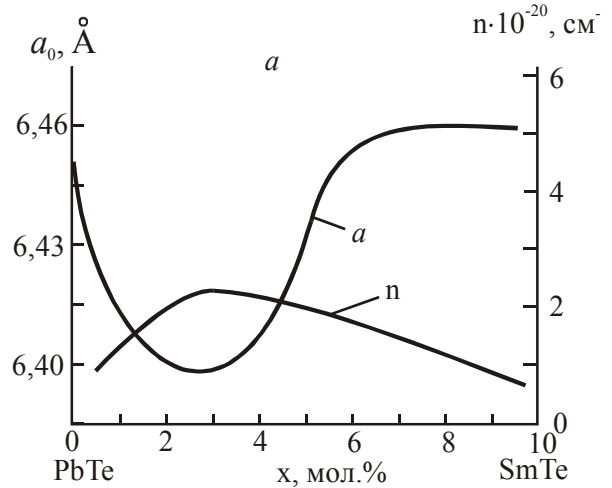
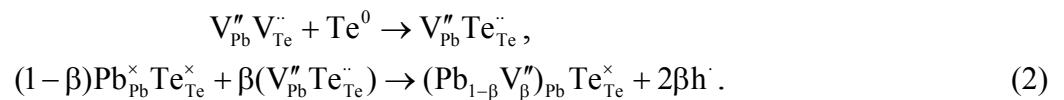
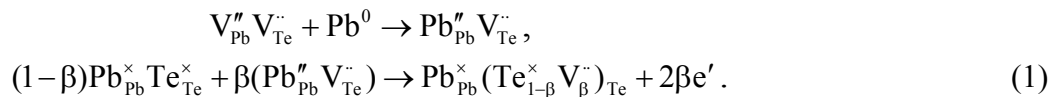


Рис. 4. Залежність параметра ґратки (a) і концентрації електронів (n) твердих розчинів PbTe-SmTe від складу.

процесів дефектоутворення полягає у накладанні кристалохімічного кластеру на основну матрицю. Кристалоквазіхімічне представлення телуриду свинцю n-типу (надлишок свинцю) і p-типу (надлишок телуру) отримуємо накладанням кристалохімічних складових на антиструктуру $V_{\text{Pb}}'' V_{\text{Te}}''$ сполуки PbTe відповідно:

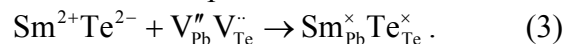


Тут V_{Pb}'' – двократно іонізована негативна вакансія свинцю (катіонна вакансія); V_{Te}'' – двократно іонізована позитивна вакансія телуру (аніонна вакансія); h' – концентрація дірок; e' – концентрація електронів; β – відхилення від стехіометрії.

Із співвідношення (1) видно, що електронна провідність телуриду свинцю пов'язана із зарядженими вакансіями в аніонній підгратці (V_{β}'')_{Te}, а діркова – із зарядженими вакансіями у катіонній підгратці (V_{β}'')_{Pb}. У нашому представленні вакансії телуру V_{Te}'' (свинцю V_{Pb}''), найбільш імовірно, є не що інше як октаедричні пустоти в оточенні свинцю (телуру).

Утворення твердого розчину з кристалоквазіхімічного погляду може відбуватися різними механізмами. Найбільш імовірними є такі два: заміщення атомами самарію октаедричних порожнин (вакансій свинцю) (I) та вкорінення атомів самарію у міжвузля, тобто тетраедричні порожнини (II). Проаналізуємо кристалоквазіхімічні реакції для цих механізмів.

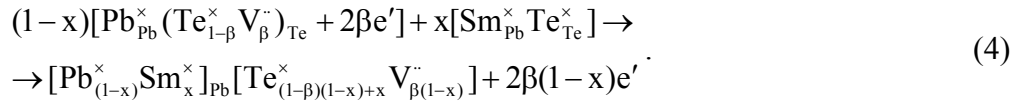
3.1. Механізм заміщення (I). Суперпозиція кристалохімічного складу легуючої сполуки ($\text{Sm}^{2+}\text{Te}^{2-}$) на антиструктуру основної матриці ($V_{\text{Pb}}'' V_{\text{Te}}''$) утворює кристалохімічний кластер:



Кристалоквазіхімічне рівняння, яке

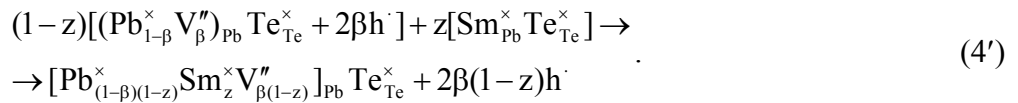
описує накладання цього кластера на кристалохімічне представлення основної мат-

риці n-типу буде мати вигляд:



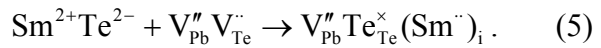
В цьому випадку (I) має місце пряме заміщення Sm октаедричних порожнин Pb і зменшення аніонних вакансій і, як наслідок, зменшення концентрації основних но-

сіїв. При накладанні легуючого кластера на кристалохімічне представлення основної матриці p-типу одержимо відповідно:

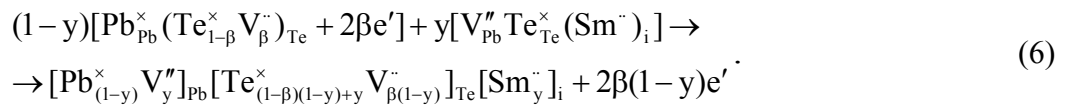


Таким чином, у підгратці металу крім прямого заміщення самарієм свинцю, зменшується число вакансій. Останнє і обумовлює зменшення концентрації дірок.

3.2. Механізм вкорінення (II). Легуючий кластер буде мати вигляд:



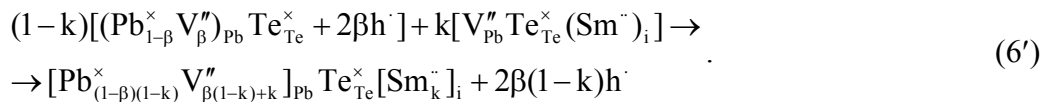
Кристалоквазіхімічна реакція утворення дефектів у твердому розчині PbTe-SmTe n-типу запишеться як:



При цьому механізмі утворення твердих розчинів, мають місце: зростання кількості катіонних та зменшення аніонних вакансій, які, в свою чергу призводять до

зменшення концентрації електронів, а також, вкорінення самарію у тетраедричні порожнини, який є акцептором.

У випадку матеріалу p-типу:



Згідно (6'), внаслідок перерозподілу вакансій у катіонній підгратці, концентрація дірок зменшується.

IV. Обговорення результатів

Характер зміни термоелектричних параметрів від складу (рис. 3, 4) говорить про два різних механізми утворення твердих розчинів PbTe-SmTe. Додаткові дослідження по вимірюванні сталої ґратки (рис. 4 –

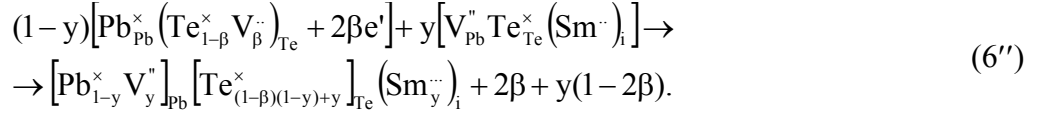
крива а) і холлівської концентрації носіїв струму (рис. 4 – крива п) підтверджують цю думку.

Зростання концентрації носіїв струму і зменшення параметра ґратки твердого розчину до ~ 3 мол.% SmTe не вкладаються у рамки кристалоквазіхімічних представлень рівняннями для n-типу провідності основної матриці (4), (6). Такі зміни характеристик (рис. 2-4) можна пояснити таким чином. У вільному стані атоми самарію мають конфігурацію валентних електронів

$4f^6 6s^2$. У сполуці SmTe атоми самарію двічі іонізовані з електронною конфігурацією $4f^4 6s^2$. У твердому розчині PbTe-SmTe вони стають тричі іонізованими (Sm^{3+}) із конфігурацією валентних електронів

$4f^3 6s^2$. Це можливо при механізмі вкорінення (II).

У цьому випадку кристалоквазіхімічні рівняння для матеріалу n-типу будуть мати вигляд:



Видно, що при цьому у кристалічній ґратці будуть утворюватися нові незв'язані електрони ($2\beta + y(1-2\beta) \gg 2\beta$, $\beta \ll y$ [1,6]), які і будуть обумовлювати зростання їх концентрації. Це спостерігається на експерименті при малому вмісті легуючої домішки (рис. 4 – крива n). Додаткове зростання вакансій у підґратці металу при цьому механізмі утворення твердого розчину, по відношенню до базового матеріалу (1), обумовлює спостережуване зменшення параметра ґратки (рис. 4 – крива a). Можливість потрійної іонізації атомів самарію у твердому розчині і їх розміщення у тетраедричних порожнинах телуру кристалічної ґратки PbTe підтверджується і тим, що іонний радіус Sm^{3+} є меншим від Sm^{2+} , 1,47 Å і 1,65 Å, відповідно.

Збільшення вмісту самарію у PbTe веде до зміни механізму утворення твердого розчину. Найбільш імовірно, що він реалізується за схемою, що описується кристалоквазіхімічним рівнянням (6), згідно якого концентрація вільних електронів кристалічної ґратки зменшується ($2\beta(1-y) < 2\beta$), а параметр ґратки буде зростати через більший іонний радіус двовалентного самарію порівняно з трьохвалентним.

Кристалоквазіхімічні підходи добре погоджуються із міркуваннями авторів [5], що ґрунтуються на аналізі енергетичних співставлень. Так, згідно [5] 4f-рівні атомів Sm розміщені поблизу дна зони провідності. При збільшенні концентрації самарію у

твердому розчині PbTe-SmTe має місце поглиблення їх енергетичних рівнів. Збільшення енергії активації цих рівнів приводять до зменшення концентрації електронів (рис. 4 – крива n).

V. Висновки

1. Запропонований кристалоквазіхімічний механізм утворення твердих розчинів PbTe-SmTe.

2. Показано, що для області складів до ~ 3 мол.% SmTe трьохвалентні атоми самарію, за рахунок іонізації 4f-рівня, розміщуються у тетраедричних порожнинах телуру кристалічної ґратки телуру свинцю. Це обумовлює збільшення концентрації носіїв струму в електронному матеріалі і зменшення параметра ґратки.

3. У твердих розчинах PbTe-SmTe із вмістом самарію більше 3 мол.% атоми самарію у тетрапозиціях оточення телуру структури PbTe – двовалентні. При цьому концентрація електронів зменшується, а параметр ґратки зростає.

В.М. Кланічка – к.ф.-м.н., доцент, декан фізико-математичного факультету;

В.М. Шперун – к.ф.-м.н. науковий співробітник;

Р.Я. Михайльонка – аспірант;

В.М. Бойчук – аспірант;

В.І. Потяк – студент.

- [1] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плай, Івано-Франківськ, 163 с (2000).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ (2000).

- [3] Л.И. Анатычук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. Наукова думка, К. (1979).
- [4] Е.И. Ярембаш, А.А. Елисеев. Халькогениды редкоземельных элементов: Наука, М. 208 с. (1975).
- [5] Р.С. Ерофеев, О.В. Соломатникова. Исследование влияния добавок SmTe на физико-химические и электрические свойства PbTe // *Неорганические материалы*, **10**(3), сс. 423-426 (1974).
- [6] В.А. Семенюк, В.А. Бевз, А.В. Тармашов. Метод измерения термоэлектрических параметров полупроводниковых материалов в широком интервале температур // *Инженерно-физический журнал*, **47**(6), сс. 977-983 (1982).
- [7] С.С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).
- [8] Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, І.М. Іванишин. Термоелектричні властивості і дефектна підсистема твердих розчинів PbTe-Eu₂Te₃ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 637-642 (2001).
- [9] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, **21**(4), сс. 752-758 (1976).

V.M. Klanichka, V.M. Shperun, R.Ya. Mykhailonka, V.M. Boychuk, V.I. Potjak

Thermoelectric Properties and Crystal Quasi-Chemistry of PbTe-SmTe Solid Solution Defects

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

The dependence of thermoelectric parameters from composite of solid solution PbTe-SmTe is investigated. Is proposed crystal quasi-chemical mechanism formation of solid solution, its defect subsystem analyses making.