ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С. 325-329

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 3, № 2 (2002) P.325-329

УДК 539.2

Р.Я. Михайльонка

Термоелектричні властивості сплавів на основі телуридів свинцю, германію, вісмуту і сурми

Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника.
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76000

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 $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$-$Ge_yPb_{1-y}Te$ від складу $0,0 \le x \le 1,0$, $0,2 \le y \le 0,9$. Визначено сплави із оптимальними значеннями $\alpha^2\sigma$ і Z.

Ключові слова: телуриди свинцю, германію, сурми, вісмуту; термоелектрична ефективність; термоелектрична добротність.

Стаття поступила до редакції 17.03.2002; прийнята до друку 23.04.2002

1. Телуриди сурми і вісмуту (Sb_2Te_3, Bi_2Te_3) є базовим матеріалом для термоелектричних перетворювачів, що функціонують в області низьких температур (100-600 К) [1,2]. Вони характеризуються значними значеннями коефіцієнта термо-е.р.с. і термоелектричної добротності. Телуриди свинцю і германію відносяться до середньотемпературних (600-950 К) термоелектричних матеріалів. Їх термоелектричні параметри дещо нижчі, ніж для телуридів сурми і вісмуту [3,4]. Тому важливою задачею є подальший пошук матеріалів із покращеними термоелектричними характеристиками. Одним із шляхів розв'язання цієї задачі є створення складних сплавів, які б володіли великими значеннями коефіцієнта термо-е.р.с. (α) і питомої електропровідності (σ) та незначним коефіцієнтом теплопровідності (χ), що і забезпечує оптимальні величини термоелектричної добротності ($Z = \alpha^2\sigma/\chi$).

2. Телуриди вісмуту Bi_2Te_3 і сурми Sb_2Te_3 – плавляться із відкритим максимумом при 858 К і 895 К відповідно і утворюють евтектику із телуром [5]. Володіють ромбоедричною граткою типу тетраділіту, в основі якої лежить дев'ятишарова упаковка атомів халькогену, при цьому дві третини октаедричних порожнин займають атоми вісмуту чи сурми [5]. Просторова група кристалічної структури R3m- D_3^5d, параметр елементарної комірки – $a = 4,38$ Å, $c = 30,4$ Å (Bi_2Te_3); $a = 4,25$ Å, $c = 30,2$ Å (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 – … Тут A – Bi, Sb; B – Te. Індекси 1 і 2 вказують на різне положення атомів у кристалічній гратці. 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 гратці і дефектів, що виникають при цьому: розміщення надстехіометричних атомів у міжвузлях – дефекти вкорінення (Bi, Sb – донори, Te – акцептор); вакансії (в аніонній підгратці – акцептори, у катіонній – донори); антиструктурні дефекти – атоми Bi(Sb) у вузлах підгратки телуру (акцептори) і, навпаки, атоми телуру у вузлах 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 ~ 0,40 еВ. Енергія утворень вакансій складає ~ 1 еВ [5].

Максимум термоелектричної добротності Bi_2Te_3 при 300 К складає $(2,4\text{-}2,6)\cdot10^{-3}$ K^{-1} – для n-типу і $(2,1\text{-}2,2)\cdot10^{-3}$ K^{-1} – для p-типу, для Sb_2Te_3 – $(3\text{-}4)\cdot10^{-3}$ K^{-1} [1].

Квазібінарна система Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 утворює неперервний ряд твердих розчинів із максимумом термоелектричної добротності для 60-70 мол.%

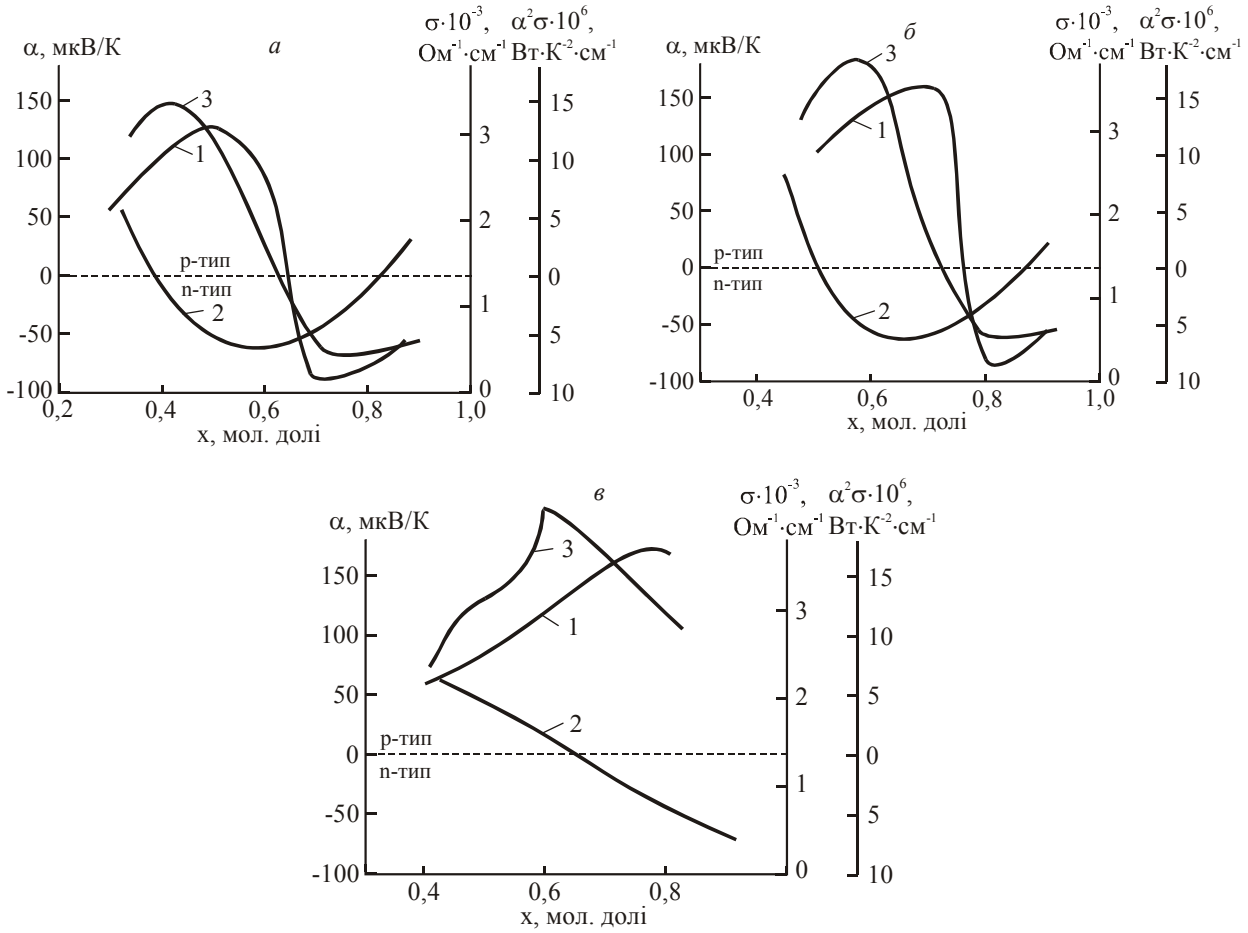

Рис. 1. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. (α – 1), питомої електропровідності (σ – 2) і питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$ – 3) складу 0,77 $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$+0,23 $Ge_yPb_{1-y}Te$ від x для y: *а* – 0,8; *б* – 0,9; *в* – 0,95.

Sb_2Te_3 ((3,0-3,3)·10^{-3} K^{-1}) [1].

3. Телурид свинцю плавиться конгруентно при температурі 1190 К і утворює із телуром евтектику при 85,5 ат.% Te із температурою плавлення 678 К. Кристалізується у структурі типу NaCl просторова група Fm3m-O_4^5 з параметром гратки *a* = 6,452 Å і відноситься до сполук із значною областю гомогенності – 49,994-50,013 ат.% Te при 1048 К. Має провідність n-типу при надлишку свинцю відносно стехіометричного складу і провідність p-типу при надлишку халькогену. Термоелектрична добротність при 300 К електронного PbTe складає 2·10^{-3} K^{-1}, а діркового – 1,4·10^{-3} K^{-1} [1,2].

Телурид германію кристалізується із надлишком телуру до 2,5 ат.% і має дві модифікації – низькотемпературну ромбоедричну і кубічну типу NaCl – високотемпературну із параметром гратки *a*=5,96 Å. Температура фазового переходу складає 623 К. Внаслідок високої концентрації дірок (9·10^{20} $см^{-3}$) термоелектрична добротність незначна 0,9·10^{-3} K^{-1} [1].

Телуриди свинцю і германію утворюють неперервний ряд твердих розчинів, стійких в області температур 973-823 К. При нижчих температурах має місце розклад твердих розчинів із утворенням суміші двох фаз: обмеженого твердого розчину на основі GeTe і обмеженого твердого розчину на основі PbTe. При 773 К розчинність GeTe у PbTe складає 20 мол.%, розчинність PbTe у GeTe – 8 мол.%. При зменшенні температури розчинність зменшується і при 573 К складає ~ 6 мол.% GeTe у PbTe і ~ 3 мол.% PbTe у GeTe.

У квазібінарних системах Bi_2Te_3-GeTe, Sb_2Te_3-PbTe евтектиками $A_2^V Te_3$- $B^{IV}A_4^V Te_7$ відповідає сплав, який містить 77 мол.% $A_2^V Te_3$. Система Sb_2Te_3-PbTe простого евтектичного типу або із сполукою $Pb_2Sb_6Te_{11}$, що утворюють евтектику Sb_2Te_3-$Pb_2Sb_6Te_{11}$. У системі Bi_2Te_3-Sb_2Te_3-GeTe існує евтектика $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$-$Ge(Bi_xSb_{1-x})_4Te_7$ [7].

Сплав 0,95 GeTe+0,05 Bi_2Te_3 при 700-800 К досягає термоелектричної добротності (1,6--1,7)·10^{-3} K^{-1} [1].

4. Мета роботи – виконати аналіз термоелектричних властивостей складних сплавів на основі телуридів вісмуту і сурми із високими термоелектричними властивостями в області низьких температур та термічно стійкими телуридами свинцю і германію в області середніх температур.

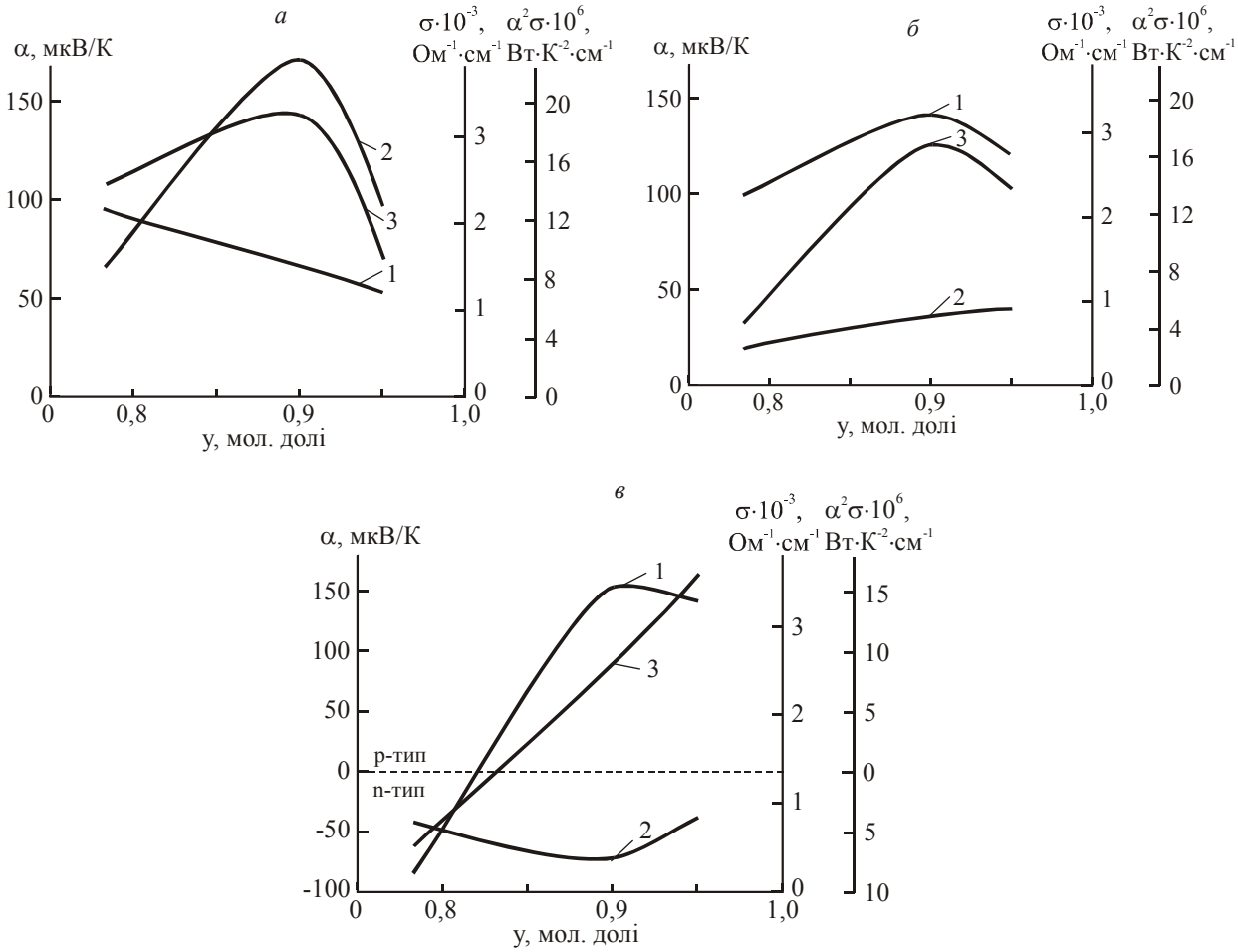

Рис. 2. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. (α – 1), питомої електропровідності (σ – 2) і питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$ – 3) складу 0,77 $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$+0,23 $Ge_yPb_{1-y}Te$ від у для х: *а* – 0,4; *б* – 0,6; *в* – 0,7.

Сплави 0,77 $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$+0,23 $Ge_yPb_{1-y}Te$ складу $0,0 \le x \le 1,0$; $0,2 \le x \le 0,9$ сплавляли із окремих компонентів – вісмут, сурма, свинець, германій та телур високого класу чистоти у вакуумованих кварцових ампулах, згідно методики [7]. Після гомогенізації при температурах, вищих на 100 К від температури евтектики на протязі 1-3 год., сплави гартувалися на повітрі. Для одержання зразків з осьовою орієнтацією кристалітів проводилася зонна перекристалізація із швидкістю 0,5-1,0 мм/хв., один-три проходи.

Отримані таким чином кристали досліджувалися рентгенографічно. Термоелектричні параметри визначалися за методикою [8].

6. Результати експериментальних досліджень термоелектричних параметрів кристалів наведено на рис. 1-4. Загальною закономірністю слід вважати те, що при малому вмісті вісмуту $0,0 \le x \le 0,6$ зразки переважно характеризуються електронною провідністю (рис. 1, а,б). Збагачення сплавів на вісмут ($x > 0,6$) веде до конверсії типу провідності з n- на p-тип. Зауважимо, що збільшення вмісту германію зміщує реалізацію n-p-переходу на бік великих значень х. Так, зокрема, якщо при $y = 0,78$ конверсія типу провідності має місце при $x = 0,6$, то уже при $y = 0,9$ $x = 0,72$ (рис. 1, а,б). При великому вмісті германію $0,95 \le x \le 1,0$ сплави завжди мають p-тип провідності (рис. 1, в). Крім того, якщо при збільшенні х має місце початкове зростання коефіцієнта термо-е.р.с. (α) (рис. 1-криві 1) і зменшення питомої електропровідності (σ) (рис. 1-криві 2), то подальше зменшення позитивної і зростання негативної термо-е.р.с. веде до зростання σ (рис. 1-криві 1,2). У зв'язку із такою складною зміною α і σ від вмісту вісмуту, пік на концентраційній залежності питомої термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ завжди зміщений у бік менших значень х, по відношенню до максимального значення коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 1-криві 1-3).

При сталому значенні х (склад низькотемпературного матеріалу $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$) і зміні долі середньотемпературного матеріалу $Ge_yPb_{1-y}Te$ ($0,75 \le y \le 0,95$) для $0,4 \le x \le 0,5$ має місце зменшення коефіцієнта термо-е.р.с. (α) (рис. 2, *а,б*-криві 1). Електропровідність (σ) і термоелектрична потужність ($\alpha^2\sigma$) спочатку зростають, і після досягнень максимальних значень, дещо зменшуються (рис. 2, *а,б*-криві 2,3). Для сплавів, збагачених на

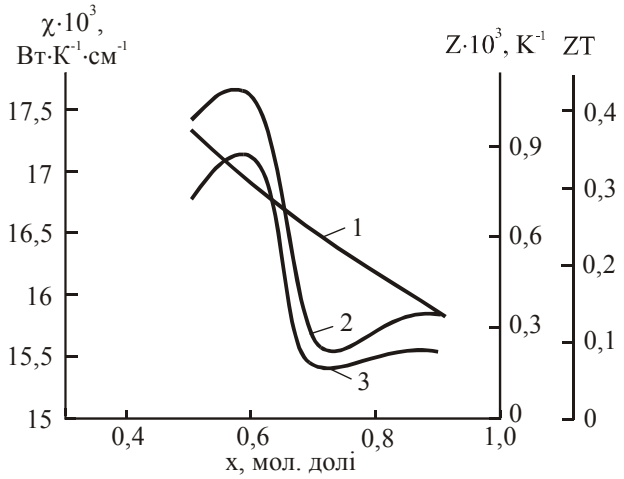

Рис. 3. Залежність коефіцієнта теплопровідності (χ – 1), термоелектричної добротності (Z – 2) і безрозмірної термоелектричної добротності (ZT –3) сплаву 0,77 $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$+0,23 $Ge_{0,9}Pb_{0,1}Te$ від складу x.

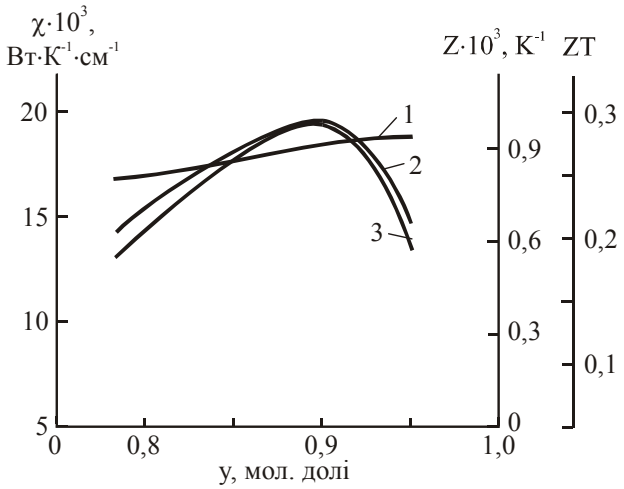

Рис. 4. Залежність коефіцієнта теплопровідності (χ – 1), термоелектричної добротності (Z – 2) і безрозмірної термоелектричної добротності (ZT –3) сплаву 0,77 $(Bi_{0,5}Sb_{0,5})_2Te_3$+0,23 $Ge_yPb_{1-y}Te$ від складу y.

вісмут (x ≥ 0,7), коефіцієнт термо-е.р.с. змінюється у протилежному напрямі: із збільшенням мольної долі GeTe зростає із характерним максимумом (рис. 2, *в*-крива 1). При цьому питома електропровідність спадає із легким мінімумом (рис. 2, *в*-крива 2), а термоелектрична потужність має тенденцію до різкого зростання (рис. 2, *в*-крива 3).

Зауважимо, що якщо збільшення вісмуту у сплаві обумовлює зменшення коефіцієнта теплопровідності (χ) (рис. 3-крива 1), то телуриду германію – до його зростання (рис. 4-крива 1). Термоелектрична добротність (Z) визначається як складом низькотемпературної фази $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ (рис. 3-крива 2), так і кількістю середньотемпературної $Ge_yPb_{1-x}Te$ (рис. 4-крива 2), із чіткими максимумами. Згідно розрахунків, оптимальними термоелектричними параметрами, за заданих умов синтезу, володіє сплав складу x = 0,6, y = 0,9 (Z = $1,11\cdot10^{-3}$ K^{-1}).

В таблиці наведена порівняльна характеристика термоелектричних параметрів досліджуваних матеріалів.

Таблиця

Основні термоелектричні параметри сполук $A_2^VB_3^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ та твердих розчинів на їх основі при 300 К [1,5,7,9]

Сполука	Ширина забороненої зони ΔE_g, еВ	Питома електро-провідність σ, $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$	Коефіцієнт термо-е.р.с. α, мкВ/К	Питома термоелектрична потужність $\alpha^2\sigma\cdot10^6$, $Вт\cdot К^{-2}\cdot см^{-1}$	Коефіцієнт теплопровідності $\chi\cdot10^3$, $Вт\cdot К^{-1}\cdot см^{-1}$	Термо-електрична добротність $Z\cdot10^3$, K^{-1}
Sb_2Te_3	0,19	2000-4000	+89	15,8-31,7	47	3-4 (p)
Bi_2Te_3	0,13-0,16	500	+240 -(120-240)	28,8 12,2-39,2	17,5 15-29	2,1-2,2 (p) 2,4-2,6 (n)
PbTe	0,316	130-430 200-500	150-180 -(110-220)	2,8-14,0 6,0-9,7	23 27	1,4 (p) 2,0 (n)
GeTe	0,33±0,07	1000-2000	40-55	3,0-5,0	95	0,9 (p)
$Ge_{0,95}Pb_{0,05}Te$	–	3000	+27,7	2,3	48,9	0,05 (p)
77,7$(Bi_{0,55}Sb_{0,45})_2Te_3$ +22,3$Ge_{0,9}Pb_{0,1}Te$	–	860-1780	+(111-157)	21,2-22,0	15,1-19,8	1,1-1,4 (p)

Автор висловлює щиру вдячність професору ***Фреїку Дмитру Михайловичу***, за постановку задачі дослідження та обговорення їх результатів.

Р.Я. Михайльонка *– аспірант кафедри фізики твердого тіла.*

[1] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые соединения, их получения и свойства*. Наука, М. (1967).

[2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$*. Наука, М. (1975).
[3] *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. Наука, М. (1975).
[4] *Твердые растворы в полупроводниковых системах: Справочник*. Наука, М. (1978).
[5] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник*. Наукова думка, К. (1979).
[6] Е.К. Иорданишвили. *Термоэлектрические источники питания*. Советское радио, М. (1968).
[7] В.В. Леонов, Е.Н. Чунарёв. Исследование свойств сплавов системы Bi_2Te_3-Sb_2Te_3-GeTe-PbTe // *Неорганические материалы*, **16**(12), сс. 2133-2135 (1980).
[8] В.А. Семенюк, В.А. Бевз, А.В. Гармашов. Метод измерения термоэлектрических параметров полупроводниковых материалов в широком интервале температур // *Инженерно-физический журнал*, **47**(6), сс. 977-983 (1984).
[9] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина. Исследование свойств сплавов в процессе распада твердого раствора GeTe-PbTe. // *Неорганические материалы*, **17**(3), сс. 544-545 (1981).

R.Ya. Mykhailonka

Thermoelectrial Properties of the Compounds, Bases on Lead, Germanium Bismuth and Stibium

Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University
Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

Is investigated the dependence of specific electrical conductivity (σ), efficient of thermoelectromotive (α), specific thermal electric power ($\alpha^2\sigma$), and efficients of thermal conductivity (χ) and thermal electric quality ($Z=\alpha^2\sigma/\chi$) of the compounds $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$-$Ge_yPb_{1-y}Te$ from composition $0,0 \le x \le 1,0$, $0,2 \le y \le 0,9$. Is received the compounds with optimum data of $\alpha^2\sigma$ і Z.