

УДК 537.322; 537.633
PACS 72.20.Pa.; 72.20.Mu.

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ PbTe-Sb₂Te₃

О. Бондаренко, О. Водоріз, О. Рогачова

*Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”, вул.Фрунзе 21, Харків,
61002
bondarenko-sasha@bk.ru*

Проведено дослідження залежностей коефіцієнта Холла R_H та коефіцієнта Зеебека S від складу твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ (0 - 6 мол.% Sb₂Te₃) за кімнатної температури. Встановлено, що при введенні Sb₂Te₃ у телурид свинцю при концентрації ~ 0.15 мол.% Sb₂Te₃ відбувається зміна типу провідності з діркового на електронний, в інтервалі складів 0.25 - 1 мол.% Sb₂Te₃ R_H та S зменшуються і після цього перестають змінюватися при подальшому зростанні концентрації Sb₂Te₃. Проаналізовано можливі механізми дефектоутворення, що призводять до наявних концентраційних залежностей S та R_H .

Ключові слова: тверді розчини PbTe-Sb₂Te₃, склад, коефіцієнт Холла, концентрація носіїв заряду, коефіцієнт Зеебека.

В останній час серед різних напрямків енергетики все більше уваги приділяється дослідженням в області термоелектричного (ТЕ) перетворення енергії. Однією з головних задач термоелектрики є збільшення ТЕ-добротності матеріалів $ZT = S^2\sigma/\lambda$ (S - коефіцієнт Зеебека, σ - електропровідність, λ - теплопровідність).

Телурид свинцю та тверді розчини на його основі відносяться до числа перспективних середньотемпературних ТЕ-матеріалів, що використовуються при виготовленні термогенераторів [1,2]. Легування телуриду свинцю домішкою Sb₂Te₃ призводить до зниження теплопровідності [5,7-10,12] і це стимулює детальніше вивчення кінетичних властивостей і механізмів дефектоутворення у напівпровідникових твердих розчинах PbTe-Sb₂Te₃.

Дослідження впливу домішки сурми на властивості PbTe проводилося у роботах [3-12], але автори приділяли увагу або потрійним сполукам, що утворюються в системі PbTe-Sb₂Te₃ [11,12], тобто великим концентраціям Sb, або дуже малим концентраціям домішки (від 0.3 до 1 мол.% Sb₂Te₃) [5,7-10]. Інтервал складів 0 - 5 мол.% Sb₂Te₃ досліджувався у роботі [3], але електрична дія домішки та концентраційні залежності ТЕ-властивостей детально не вивчалися.

Введення у PbTe домішки у вигляді Sb₂Te₃ не повинно викликати зміну концентрації носіїв заряду, оскільки домішка є нейтральною сполукою. Однак у роботі [3] показано, що концентрація носіїв заряду зростає в інтервалі концентрацій 0.5 - 1.5

мол.% Sb_2Te_3 , але вплив домішки досліджувався з великим кроком за концентрацією. Тому цікаво детальніше дослідити вплив домішки Sb_2Te_3 на концентрацію носіїв заряду.

Мета даної роботи - дослідження впливу домішки сурми, що вводиться у вигляді сполуки Sb_2Te_3 , на концентрацію носіїв заряду n та коефіцієнт Зеебека S телуриду свинцю.

Синтез сплавів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ в інтервалі концентрацій 0 - 6 мол.% Sb_2Te_3 нами проводився з високочистих елементів - свинцю, сурми та телуру. Зразки виготовлялися методом прямого сплавлення вихідних компонентів, після чого їх завантажували у кварцові ампули та вакуумували до $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па. Після синтезу зразки піддавались термічній обробці - гомогенізуючий відпал протягом 260 годин за температури 770 К із наступним охолодженням печі до кімнатної температури. Коефіцієнт Холла R_H визначався методом постійного струму та постійного магнітного поля (індукція $B = 1$ Тл, $I = 100$ мА), а коефіцієнт Зеебека S - компенсаційним методом відносно міді. Похибка вимірювань не перевищувала $\pm 5\%$.

Вихідний стехіометричний PbTe мав такі параметри: концентрація дірок $p = 3.3 \cdot 10^{17}$ см^{-3} , коефіцієнт Зеебека $S = 250$ мкВ·К $^{-1}$.

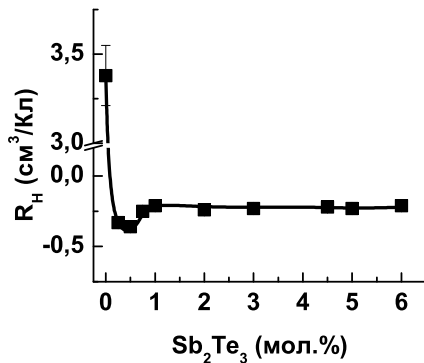


Рис. 1: Залежність коефіцієнта Холла R_H від вмісту Sb_2Te_3 у твердих розчинах $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ за кімнатної температури.

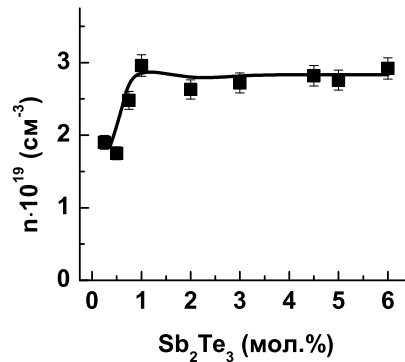


Рис. 2: Залежність концентрації електронів n від вмісту Sb_2Te_3 в n -області твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ за кімнатної температури.

На рис.1 представлена залежність коефіцієнта Холла твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ від складу. При концентрації $\sim 0,15$ мол.% Sb_2Te_3 тип носіїв заряду змінюється з діркового на електронний, на ділянці 0,25 - 1 мол.% Sb_2Te_3 коефіцієнт Холла знижується, після чого при подальшому зростанні концентрації Sb_2Te_3 зберігає практично постійне значення.

За даними вимірювань ефекту Холла була розрахована концентрація носіїв заряду. Оскільки досліджувані зразки вироджені і в них переважає один тип носіїв заряду (n -тип), то концентрація носіїв розраховується за формулою [2]

$$n = \frac{1}{e \cdot R_H}, \quad (1)$$

де e - заряд електрона, R_H - коефіцієнт Холла.

Залежність концентрації носіїв заряду від вмісту легуючої домішки зображена на рис.2. Видно, що в інтервалі складів 0.25 - 1 мол.% Sb_2Te_3 спостерігається збільшення концентрації носіїв заряду, після чого n зберігає постійне значення.

Введення домішки у вигляді сполуки Sb_2Te_3 в телурид свинцю можна розглядати як два процеси: 1) заміщення атомів свинцю атомами сурми; 2) введення надлишкових атомів телуру. В ідеальному випадку, коли атоми сурми добудовують катіонну підгратку, а атоми телуру - аніонну і атоми сурми проявляють таку ж саму валентність, як і в сполуці Sb_2Te_3 , при заміщенні кожний атом сурми додає один електрон до зони провідності, виступаючи донором. Атом телуру, добудовуючи аніонну підгратку, створює вакансію у катіонній підгратці. Із цих міркувань випливає, що вздовж розрізу $PbTe-Sb_2Te_3$ повинна реалізовуватися схема заміщення:



де V_{Pb} - нейтральна вакансія, що утворюється у катіонній підгратці, і повинна відбуватися компенсація заряду. Отже, концентрація носіїв заряду при введенні легуючої домішки не повинна змінюватися.

Аналіз графіка залежності концентрації носіїв заряду від вмісту легуючої домішки показав, що на ділянці 0.5 - 1 мол.% Sb_2Te_3 ідеальна схема заміщення (2) не реалізується і на один атом сурми припадає $\sim 0,08$ носіїв заряду, що свідчить про складніший механізм дефектоутворення.

Можна припустити, що при малих концентраціях легуючої домішки зростання концентрації носіїв заряду пов'язано з такими факторами: 1) атоми телуру частково займають вакансії, які утворюються у катіонній підгратці; 2) атоми сурми заміщують атоми свинцю не у вузлах решітки, а вкорінюються у міжвузловини та проявляють при цьому максимально можливу валентність +5.

При подальшому збільшенні концентрації легуючої домішки (більше ніж ~ 1 мол.%) зростає ймовірність міжіонної взаємодії, що може призводити до утворення електронейтральних комплексів типу Sb_2Te_3 і після ~ 1 мол.% Sb_2Te_3 концентрація носіїв заряду n перестає змінюватися зі збільшенням концентрації домішки.

Така поведінка концентрації носіїв заряду від вмісту сполуки Sb_2Te_3 у твердих розчинах $PbTe-Sb_2Te_3$ підтверджується також і з вимірів коефіцієнта Зеєбека (рис.3). На рис. 3 наведена залежність коефіцієнта Зеєбека від вмісту Sb_2Te_3 . В інтервалі концентрацій 0.25 - 1 мол.% Sb_2Te_3 відбувається зменшення значень S і, надалі, після 1 мол.% Sb_2Te_3 коефіцієнт Зеєбека перестає змінюватись. У випадку сильного виродження зв'язок між коефіцієнтом Зеєбека та концентрацією носіїв заряду виражається формулою [2]

$$S = \left(r + \frac{3}{2}\right) \cdot \frac{2 \cdot \pi^{2/3} \cdot k^2 \cdot T \cdot m^*}{3^{5/3} \cdot e \cdot \hbar^2 \cdot n^{2/3}}, \quad (3)$$

де r - коефіцієнт, що відповідає за механізм розсіювання, m^* - ефективна маса електронів, n - їхня концентрація. Із формули (3) видно, що S зменшується зі збільшенням концентрації.

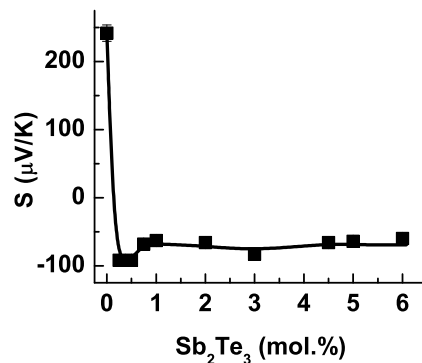


Рис. 3: Залежність коефіцієнта Зеебека S від вмісту Sb_2Te_3 у твердих розчинах $PbTe-Sb_2Te_3$ за кімнатної температури.

Висновки

Аналіз концентраційних залежностей коефіцієнта Холла та коефіцієнта Зеебека твердих розчинів $PbTe-Sb_2Te_3$ в інтервалі концентрацій 0 - 6 мол.% Sb_2Te_3 дозволяє зробити такі висновки:

- 1) при концентрації ~ 0.15 мол.% Sb_2Te_3 відбувається зміна типу провідності носіїв заряду;
- 2) в інтервалі концентрацій 0.25 - 1 мол.% Sb_2Te_3 відбувається зростання концентрації електронів, що імовірно пов'язано зі складнішими процесами дефектоутворення, ніж просте заміщення у катіонній підґратці;
- 3) після ~ 1 мол.% Sb_2Te_3 концентрація носіїв заряду перестає змінюватися, що може пояснюватися утворенням електронейтральних комплексів типу Sb_2Te_3 ;
- 4) отримані результати слід враховувати при використанні твердих розчинів $PbTe-Sb_2Te_3$ при виготовленні термогенераторів.

Список використаної літератури

1. Rowe D.M. CRC Handbook of Thermoelectrics / D.M. Rowe. - Florida : Boca Raton, 1995. - 701 p.
2. Равич Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$ и PbS / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. - М. : Наука, 1968. - 383 с.
3. Рогачева Е.И. Область гомогенности монотеллурида свинца в системе $Pb-Sb-Te$ / Е.И. Рогачева, С.А. Лаптев // Известия АН СССР: Неорганические материалы. - 1984. - Вып.8. - С. 1347 - 1349.
4. Межиловська Л.И. Точкові дефекти і механізми утворення твердих розчинів $PbTe-Sb_2Te_3$ / Л.И. Межиловська, В.М. Бойчук, О.В. Ткачик // Фізика і Хімія Твердого Тіла. - 2005. - Вип.6. - С. 114 - 119.

5. *Zhu P.W.* High thermoelectrical properties of PbTe doped with Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ / P.W. Zhu, Yo. Imai, Yu. Isoda // *Chin. Phys. Lett.* - 2005. - Vol.22. - P. 2103 - 2105.
6. *Абрикосов Н.Х.* Исследование системы PbTe-Sb₂Te₃ / Н.Х. Абрикосов, Е.И. Елагина, М.А. Попова // *Известия АН СССР: Неорганические материалы.* - 1965. - Вып.1. - С. 2151 - 2154.
7. *Zhu P.W.* Enhanced thermoelectric properties of PbTe alloyed with Sb₂Te₃ / P.W. Zhu, Yo. Isoda, Yu. Isoda, Yo. Shinohara, X. Jia, G. Zou // *J. Phys.: Condes. Matter.* - 2005. - Vol.17. - P. 7319 - 7326.
8. *Фреїк Д.М.* Точкові дефекти, механізми утворення і термоелектричні властивості твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ / Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук // *Фізика і Хімія Твердого Тіла.* - 2011. - Вип.12. - С. 985 - 994.
9. *Su T.* Electrical transport and thermoelectric properties of PbTe doped with Sb₂Te₃ prepared by high-pressure and high-temperature / T. Su, P.W. Zhu, H. Ma, G. Ren // *Journal of Alloys and Compaunds.* - 2006. - Vol.422. - P. 328 - 331.
10. *Zhu P.W.* Composition-dependent thermoelectric properties of PbTe doped with Sb₂Te₃ / P.W. Zhu, Yo. Imai, Yu. Isoda, Yo. Shinohara, X.P. Jia, G. Zou // *Materials Transactions.* - 2005. - Vol.46. - P. 1810 - 1813.
11. *Shelimova L.E.* Synthesis and structure of layered compounds in the PbTe-Bi₂Te₃ and PbTe-Sb₂Te₃ system / L.E. Shelimova, O.G. Karpinskii, T.E. Svechnikova, E.S. Avilov, M.A. Kretova, V.S. Zemskov // *Inorganic Materials.* - 2004. - Vol.40. - P. 1264 - 1270.
12. *Фреїк Д.М.* Термоелектричні властивості шаруватих структур у системах PbTe-Bi(Sb)₂Te₃ / Д.М. Фреїк, Н.І. Дикун, В.М., Бойчук, Р.І. Залухляк // *Фізика і Хімія Твердого Тіла.* - 2009. - Вип.10. - С. 872 - 876.

Стаття надійшла до редакції 30.05.2012
прийнята до друку 17.10.2012

THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF PbTe-Sb₂Te₃ SOLID SOLUTIONS

A. Bondarenko, O. Vodorez, E. Rogacheva

*National Technical University "Kharkov Politechnic Institute"
Frunze St. 21, Kharkov, 61002
bondarenko-sasha@bk.ru*

The concentration dependences of Hall coefficient R_H and Seebeck coefficient S for PbTe-Sb₂Te₃ solid solutions (0 - 6 mol.% Sb₂Te₃) at room temperature were investigated. It was established that the process of lead telluride doping with Sb₂Te₃ led to a change in the sign of charge carrier from positive to negative. It was shown that at low dopant concentrations (up to 1 mol.% Sb₂Te₃), the charge carrier concentration n increased and after ~ 1 mol.% Sb₂Te₃, n did not change. The mechanisms of defect formation which may lead to the observed phenomena were analyzed.

Key words: PbTe-Sb₂Te₃ solid solutions, composition, Hall coefficient, charge carrier concentration, Seebeck coefficient

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ PbTe-Sb₂Te₃

A. Бондаренко, О. Водорез, Е. Рогачева

*Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт",
ул. Фрунзе 21, Харьков, 61002
bondarenko-sasha@bk.ru*

Выполнены исследования зависимостей коэффициента Холла R_H и коэффициента Зеебека S от состава твердых растворов PbTe-Sb₂Te₃ (0 - 6 мол.% Sb₂Te₃) при комнатной температуре. Установлено, что при введении Sb₂Te₃ в теллурид свинца при концентрации ~ 0.15 мол.% Sb₂Te₃ происходит смена типа проводимости с дырочного на электронный, в интервале составов 0.25 - 1 мол.% Sb₂Te₃ R_H и S уменьшаются и после этого перестают изменяться при дальнейшем увеличении концентрации Sb₂Te₃. Проанализированы возможные механизмы дефектообразования, которые приводят к полученным концентрационным зависимостям S и R_H .

Ключевые слова: твердые растворы PbTe-Sb₂Te₃, состав, коэффициент Холла, концентрация носителей заряда, коэффициент Зеебека.