

Термоэлектрические материалы на основе твердых растворов с анионным замещением в тройной взаимной системе Pb,Bi||Se,Te

В. С. Земсков, Л. Е. Шелимова, П. П. Константинов,
Е. С. Авилов, М. А. Кретьова, И. Ю. Нихезина

Проведены рентгенографические и металлографические исследования сплавов четверных твердых растворов с анионным замещением: $\text{PbBi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_4$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_6(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{11}$, $\text{PbBi}_4(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_7$, $\text{PbBi}_6(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{10}$ ($0 < x < 0,8$), представляющих интерес для применения в качестве термоэлектрических материалов. Исследованы зависимости коэффициента термо-ЭДС, электропроводности и теплопроводности твердых растворов от степени анионного замещения и температуры, а также их микротвёрдость при комнатной температуре. Установлено, что в тройной взаимной системе Pb,Bi||Se,Te существуют широкие области твердых растворов тригональной симметрии на основе тетрадимитоподобных соединений гомологического ряда $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$. Это позволяет варьировать в широких пределах термоэлектрические свойства и установить закономерности “состав – структура – свойство”. Построены зависимости указанных выше кинетических коэффициентов при температуре 300 К, а также и зависимости микротвёрдости от состава сплавов. Эти зависимости носят немонотонный характер. В районе составов, лежащих в интервале $x \sim 0,3 - 0,4$, наблюдается изменение характера концентрационных зависимостей. Исследование температурных зависимостей термоэлектрических свойств сплавов твердых растворов: $\text{PbBi}_6(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{10}$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_6(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{11}$ с длиннопериодическими кристаллическими структурами показало, что они характеризуются низкими значениями решеточной теплопроводности (κ_{ph}), сопоставимыми с κ_{ph} аморфных тел.

Ключевые слова: термоэлектрические свойства, кристаллическая структура, слоистые халькогениды, термоэлектрические материалы, свинец, висмут, теллур, селен.

The quaternary $\text{PbBi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_4$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_6(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{11}$, $\text{PbBi}_4(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_7$ and $\text{PbBi}_6(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{10}$ ($0 < x < 0.8$) solid solutions with anion substitution which present of interest as thermoelectric materials have been investigated by X-ray diffraction and metallography. Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivity of the solid solutions have been studied in dependence on the anion substitution degree and the temperature as well as their microhardness at room temperature. It is found that wide ranges of the solid solutions of trigonal symmetry exist in the ternary reciprocal Pb,Bi||Se,Te system based on the tetradymite-like compounds of the $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$ homologous series. It lets to vary the thermoelectric properties in the wide limits and establish the trends “composition – structure – property”. The dependencies on the composition of the alloys of mentioned-above kinetic coefficients and microhardness have been constructed at 300 K. It is found that these dependencies have non-monotonous character. Near the $x \sim 0.3 - 0.4$ composition range, the change of the concentration dependencies character takes place. The investigation of the temperature dependencies of thermoelectric properties for the $\text{PbBi}_6(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{10}$ and $\text{Pb}_2\text{Bi}_6(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{11}$ solid solutions with long-period structures shows that these alloys are characterized by low values of lattice thermal conductivity (κ_{ph}) comparable with (κ_{ph}) amorphous materials.

Keywords: thermoelectric properties, crystal structure, layered chalcogenides, thermoelectric materials, lead, bismuth, tellurium, selenium.

Введение

В настоящее время в термоэлектричестве активно развивается направление по поиску и изучению

новых сплавов на основе халькогенидов со сложными кристаллическими решетками, характеризующихся низкими значениями решеточной теплопроводности [1]. Величина теплопроводности является одним из

основных параметров, определяющим термоэлектрическую эффективность материала. В связи с перспективой использования слоистых тетрадимитоподобных соединений в термоэлектричестве актуальной является задача расширения круга исследований новых халькогенидных систем, образованных халькогенидами висмута со структурой типа тетрадимита и соединениями $A^{IV}B^{VI}$ со структурой типа NaCl. Сплавы квазибинарных систем $PbTe - Bi_2Te_3$ и $PbSe - Bi_2Se_3$ представляют интерес для получения новых среднетемпературных термоэлектрических материалов с низкой решеточной теплопроводностью [2].

Ранее в квазибинарной системе $PbTe - Bi_2Te_3$ [3], принадлежащей тройной взаимной системе, обнаружены пять тройных слоистых соединений тригональной симметрии, принадлежащих к гомологическому ряду $[PbTe]_m[Bi_2Te_3]_n$: $PbBi_2Te_4$, $Pb_2Bi_6Te_{11}$, $PbBi_4Te_7$, $PbBi_6Te_{10}$, $PbBi_8Te_{13}$. Кристаллографические данные для этих соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные рентгенографического исследования соединений $[PbTe]_m[Bi_2Te_3]_n$ [3]

Соединение	<i>n</i>	<i>m</i>	Пр. гр.	<i>N</i>	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>c/N</i>
Bi_2Te_3	1		<i>R3m</i>	15	0,43837(4)	3,0482(3)	0,2032
$PbBi_8Te_{13}$	4	1	<i>R3m</i>	66	0,4398*	13,289(3)	0,2013
$PbBi_6Te_{10}$	3	1	<i>R3m</i>	51	0,4406*	10,254(1)	0,2010
$PbBi_4Te_7$	2	1	<i>P3m1</i>	12	0,4426*	2,3892(1)	0,1991
$Pb_2Bi_6Te_{11}$	3	2	<i>R3m</i>	57	0,4419*	11,337(2)	0,1989
$PbBi_2Te_4$	1	1	<i>R3m</i>	21	0,44356(5)	4,177(1)	0,1988

*Значения параметра “*a*” для монокристаллических сколов рассчитаны по уравнению $a(x) \text{ нм} = 0,3985 + 0,0597x$, где *x* — катион-анионное соотношение (кат./ан.) [3].

В табл. 1 даны параметры решетки в гексагональной установке, пространственная группа, число слоев в элементарной ячейке (*N*) и значение *c/N*. Соотношение *c/N* представляет собой среднее расстояние между двумя смежными атомными слоями. Обнаружены три длиннопериодичные (long-period structure) структуры: $PbBi_8Te_{13}$, $PbBi_6Te_{10}$ и $Pb_2Bi_6Te_{11}$. Соединения образованы семислойными (TeBiTePbTeBiTe) и пятислойными (TeBiTeBiTe) пакетами, упорядоченно чередующимися в направлении оси *c*. На рис. 1, в качестве примера, представлена схематическая проекция 1/3 части элементарной ячейки $PbBi_6Te_{10}$ на плоскость (1120). Структура образована двумя типами слоевых пакетов: пятислойными и семислойными, разделенными ван-дер-ваальсовыми щелями. В структуре $PbBi_6Te_{10}$ существуют два типа межпакетных промежутков: между пятислойными (0,366 нм) и между пятислойными и семислойными пакетами (0,362 нм). Особенности кристаллического строения указанных в табл. 1 тройных соединений

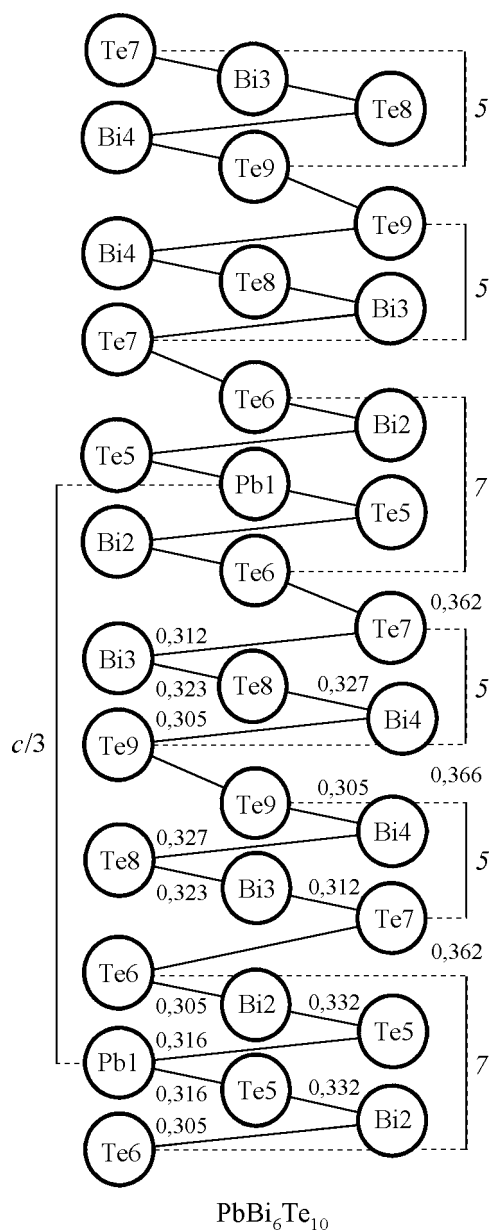


Рис. 1. Схематическая проекция 1/3 элементарной ячейки соединения $PbBi_6Te_{10}$ на плоскость (1120), цифрами 5 и 7 показаны пяти- и семислойные пакеты, межатомные расстояния даны в нм.

определяют такие структурно чувствительные характеристики материала как решеточную теплопроводность и микротвердость.

На примере соединения $PbBi_4Te_7$ в работе [4] показано, что анионное замещение в твердом растворе $PbBi_4(Te_{1-x}Se_x)_7$ ($0 < x < 0,2$) приводит к понижению его решеточной теплопроводности. Как показано выше, соединение $PbBi_4Te_7$ является одним из пяти соединений, существующих в системе $PbTe - Bi_2Te_3$ (табл. 1).

Цель работы — исследование термоэлектрических свойств твердых растворов с анионным замещением для всех соединений гомологического ряда.

Методика эксперимента

Поликристаллические образцы указанных выше сплавов синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соответствующих соотношениях. В качестве исходных материалов использовали Pb, Bi, Se и Te высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,99 %. Синтез сплавов $[PbTe]_m[Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3]_n$ проводили при температурах 1020 – 1190 К в зависимости от состава сплавов с последующим их охлаждением со скоростью 4 град./мин до 770 К. От этой температуры сплавы охлаждали на воздухе. Полученные образцы отжигали в течение 200 – 400 ч при 770 К, после чего закаливали в воду со льдом. Были проведены металлографические исследования сплавов, рентгенофазовый анализ (РФА) порошков — с помощью автоматического дифрактометра ДРОН-УМ (графитовый монохроматор, Cu K_{α} -излучение), измерены

микротвердость и термоэлектрические свойства. Исследовали Эффект Холла в интервале температур 77 – 850 К, а коэффициент термо-ЭДС, электро- и теплопроводность — 80 – 360 К.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты металлографического и рентгенографического исследований твердых растворов $[PbTe]_m[Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3]_n$

Микроструктурный анализ показал, что синтезированные сплавы имеют нерегулярную ламеллярную структуру, типичную для сильно слоистых соединений. Как микроструктурный, так и рентгеновский анализы показывают, что твердые растворы $[PbTe]_m[Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3]_n$ имеют значительную протяженность (по крайней мере, до значений $x = 0,7 - 0,8$). Твердые растворы кристаллизуются в той же структуре, что и исходные тройные соединения. Число слоев в элементарной ячейке (N) твердых растворов имеет следующие значения: $PbBi_2(Te_{1-x}Se_x)_4$ — $N = 21$, $Pb_2Bi_6(Te_{1-x}Se_x)_{11}$ — $N = 57$, $PbBi_4(Te_{1-x}Se_x)_7$ — $N = 12$ и $PbBi_6(Te_{1-x}Se_x)_{10}$ — $N = 51$. Твердый

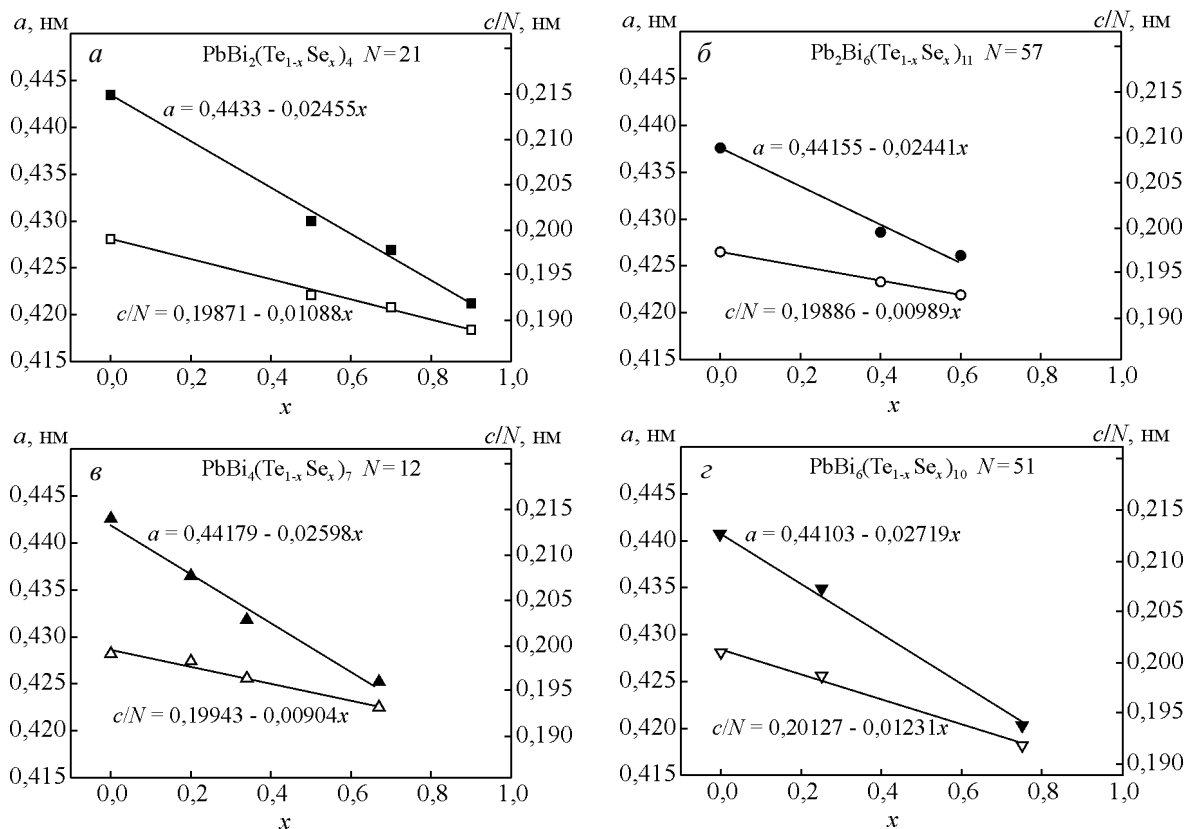


Рис. 2. Зависимости параметра решетки a и величины c/N (среднее расстояние между двумя смежными атомными слоями) от степени анионного замещения для сплавов: a — $PbBi_2(Te_{1-x}Se_x)_4$ с 21-слойной решеткой, $б$ — $Pb_2Bi_6(Te_{1-x}Se_x)_{11}$ с 57-слойной решеткой, $в$ — $PbBi_4(Te_{1-x}Se_x)_7$ с 12-слойной решеткой, z — $PbBi_6(Te_{1-x}Se_x)_{10}$ с 51-слойной решеткой.

раствор $\text{PbBi}_8(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{13}$ с 66-слойной решеткой не был зафиксирован. Для образования этой сложной длиннопериодичной структуры необходим более длительный гомогенизирующий отжиг. На рис. 2 приведены концентрационные зависимости параметра решетки a и соотношения c/N , которые описываются линейными уравнениями. Из рис. 2 видно, что параметры решетки уменьшаются с ростом содержания селена. Это связано с меньшими размерами атомов Se по сравнению с атомами Te (ковалентные октаэдрические радиусы Te и Se равны: $R_{\text{Te}} = 0,156$ нм, $R_{\text{Se}} = 0,140$ нм [5], соответственно).

Концентрационные зависимости термоэлектрических свойств и микротвердости сплавов твердых растворов $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3]_n$

В табл. 2 представлены результаты определения концентрации носителей заряда (n), коэффициента термо-ЭДС (α), электропроводности (σ), подвижности носителей заряда (μ), решеточной теплопроводности сплавов (κ_{ph}) и микротвердости (H) сплавов $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3]_n$ в сравнении с исходными соединениями $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$. Приведены данные для соединения Bi_2Te_3 , синтезированного в настоящей работе по той же методике, что и сплавы с анионным замещением. Все сплавы, за исключением Bi_2Te_3 , имеют n -тип проводимости.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости для твердых растворов с анионным замещением В целом, характер изменения термо-ЭДС в функции от x подобен для всех указанных сплавов твердых растворов. Из рис. 3а, что анионное замещение приводит к немонотонному изменению коэффициента термо-ЭДС. При небольшом содержании Se ($0 < x < 0,3 - 0,4$) наблюдается рост α , что кор-

релирует с происходящим при этом уменьшением концентрации электронов (табл. 2). Уменьшение концентрации электронов при изовалентном анионном замещении может быть связано с уменьшением степени отклонения от стехиометрии при введении селена. При дальнейшем росте x наблюдается падение коэффициента термо-ЭДС хотя концентрация электронов при этом практически не меняется (табл. 2). Концентрационные зависимости электропроводности также носят аномальный характер (рис. 3б). При небольшом содержании селена наблюдается уменьшение электропроводности, а при значительной его концентрации — рост σ . Такой аномальный характер концентрационных зависимостей кинетических коэффициентов может быть связан с изменением энергетического спектра электронов вблизи $x > 0,3 - 0,4$ в исследованных полупроводниках с различной степенью вырождения. О различной степени вырождения в сплавах твердых растворов свидетельствуют различные значения концентрации носителей заряда в этих сплавах. Низкие значения подвижности электронов и коэффициента термо-ЭДС говорят о сильном вырождении газа свободных носителей.

На рис. 3в представлены концентрационные зависимости решеточной теплопроводности. Как и в случае термо-ЭДС и электропроводности, эти зависимости носят немонотонный характер. При небольшом содержании Se ($x < 0,3 - 0,4$) наблюдается уменьшение решеточной теплопроводности, а при $x > 0,3 - 0,4$ имеет место рост κ_{ph} с увеличением содержания Se. Анализируя возможные механизмы, ответственные за наблюдаемые аномалии решеточной теплопроводности, следует отметить, что целый ряд факторов обуславливает низкие значения κ_{ph} в исходных тетрадимитоподобных соединениях [6]. К таким факторам относятся: присутствие тяжелых атомов (Pb, Bi) в структурах соединений; эффективное рассея-

Таблица 2

Термоэлектрические свойства и микротвердость сплавов четверных твердых растворов $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3]_n$ в сравнении с тройными соединениями $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$

Состав твердых растворов	$n \cdot 10^{-20}$, см ⁻³	α , мкВ/К	σ , См/см	μ , см ² /(В·с)	$\kappa_{ph} \cdot 10^3$, Вт/(см·К)	H , МПа
Bi_2Te_3 ($N = 15$)	—	+75	440	—	12.8	460 [7]
$\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ ($N = 51$)	2,2	-47	870	25	7,2	685
$\text{PbBi}_6(\text{Te}_{0,75}\text{Se}_{0,25})_{10}$	1,24	-73	455	26	6,7	590
$\text{PbBi}_6(\text{Te}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{10}$	1,26	-33	715	32	7,0	670
PbBi_4Te_7 ($N = 12$)	2,4	-66	1070	45	6,0	777
$\text{PbBi}_4(\text{Te}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_7$	1,6	-65	940	35	6,3	640
$\text{PbBi}_4(\text{Te}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_7$	—	-41	928	—	7,9	590
$\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{Te}_{11}$ ($N = 57$)	1,55	-60	960	46	5,95	700
$\text{Pb}_2\text{Bi}_6(\text{Te}_{0,6}\text{Se}_{0,4})_{11}$	1,4	-59	610	49	4,5	540
$\text{Pb}_2\text{Bi}_6(\text{Te}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_{11}$	1,5	-44	680	42	5,9	490
PbBi_2Te_4 ($N = 21$)	2,0	-56	775	24	6,3	650
$\text{PbBi}_2(\text{Te}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_4$	1,7	-64	700	31	5,2	540
$\text{PbBi}_2(\text{Te}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_4$	1,4	-45	790	46	5,1	560
$\text{PbBi}_2(\text{Te}_{0,3}\text{Se}_{0,7})_4$	—	-30	907	—	6,6	540

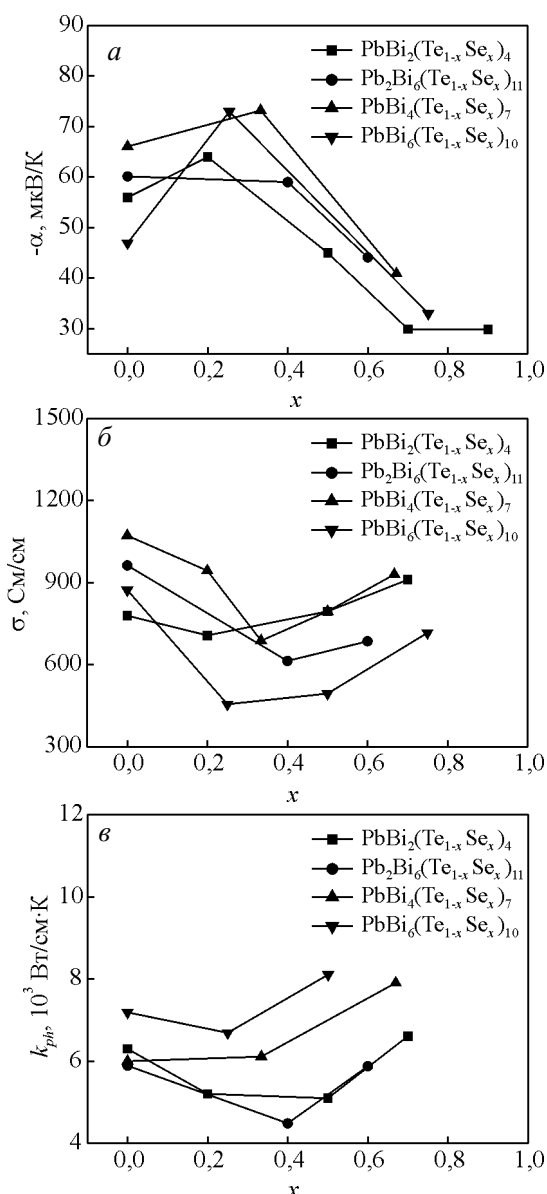


Рис. 3. Концентрационные зависимости: *a* – коэффициента термо-ЭДС, *б* – электропроводности, *в* – решеточной теплопроводности для сплавов твердых растворов $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3]_n$ при 300 К.

ние фононов на потенциальных барьерах на границах между семислойными и пятислойными пакетами; разупорядочение кристаллических решеток из-за присутствия высокой концентрации точечных дефектов, а также напряжения кристаллической решетки, возникающие при сопряжении слоевых фрагментов. В твердых растворах $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3]_n$ в области составов $0 < x < 0,4$, наряду с перечисленными факторами, важную роль, играет рассеяние фононов на флуктуациях атомных масс и напряжениях кристаллических решеток при образовании дефектов

замещения, то есть при замене в анионной подрешетке атомов Те меньшими по размеру атомами Se. Наблюдающийся рост решеточной теплопроводности при значительной концентрации атомов Se ($x > 0,3 - 0,4$) может быть связан с уменьшением концентрации тяжелых атомов Те по сравнению с концентрацией более легких атомов Se.

Из полученных данных (табл. 2) можно выявить некоторые закономерности изменения микротвердости по мере усложнения состава сплавов. Сравнение микротвердости поликристаллического Bi_2Te_3 (460 МПа) [7] с микротвердостью соединений гомологического ряда $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$ показывает, что микротвердость бинарного соединения Bi_2Te_3 существенно ниже микротвердости соединений $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$. Это связано с различием кристаллического строения Bi_2Te_3 , с одной стороны, и соединений $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$, с другой. Как известно, структура Bi_2Te_3 образована пятислойными пакетами, разделенными ван-дер-ваальсовыми щелями.

Из-за слабости ван-дер-ваальсовых взаимодействий возникают большие межатомные расстояния Те – Те в Bi_2Te_3 (0,372 нм). Слабые ван-дер-ваальсовы силы, действующие между квинтетами, обуславливают низкие значения микротвердости [7]. Слоистая структура соединений гомологического ряда $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$ образована двумя типами слоевых пакетов, а именно, семислойными и пяти-слойными, упорядоченно чередующимися в направлении тригональной оси *c*. Это свидетельствует об усилении межпакетного взаимодействия в структурах соединений $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$. В результате, наблюдается рост микротвердости тройных соединений по сравнению с микротвердостью Bi_2Te_3 .

Сравнение микротвердости соединений $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$ с микротвердостью сплавов $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3]_n$ с одинаковой слойностью показывает, что сплавы с анионным замещением характеризуются более низкими значениями микротвердости по сравнению со значениями для соединений $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_n$. При образовании сплавов твердых растворов $[\text{PbTe}]_m[\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3]_n$ в анионную подрешетку вносятся существенные искажения в связи с различием атомных масс и размеров атомов Те и Se. Эти кардинальные искажения кристаллической решетки в Те-каркасе приводят к заметному уменьшению микротвердости.

Таким образом, концентрационные зависимости кинетических коэффициентов носят немонотонный характер. В области составов $0 < x < (0,3 - 0,4)$ наблюдается рост термо-ЭДС, падение электропроводности и теплопроводности, а также микротвердости. В области составов ($x > 0,3 - 0,4$) характер

межатомного взаимодействия изменяется. Это сопровождается падением коэффициента термо-ЭДС, а также ростом электро- и теплопроводности.

Температурные зависимости термоэлектрических свойств в интервале температур 80 – 360 К

Результаты исследования сплавов с длиннопериодичной структурой

Сплавы $PbBi_6(Te_{1-x}Se_x)_{10}$ с 51-слойной структурой

На рис. 4 представлены температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС (рис. 4а), электропроводности (рис. 4б) и решеточной теплопроводности (рис. 4в) для сплавов с одинаковым катион-анионным соотношением. Исследованы сплавы следующих составов: $PbBi_6Te_{10}$ ($x = 0$), $PbBi_6(Te_{0,75}Se_{0,25})_{10}$ ($x = 0,25$) и $PbBi_6(Te_{0,25}Se_{0,75})_{10}$ ($x = 0,75$) с концентрацией электронов n : $2,2 \cdot 10^{20}$, $1,24 \cdot 10^{20}$ и $1,26 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (300 К), соответственно. Сокращение концентрации электронов может быть связано с уменьшением степени отклонения от стехиометрии. Коэффициент термо-ЭДС растет, а электропроводность падает с увеличением температуры. Значения α для образца состава $x = 0,25$ превышают соответствующие значения α сплавов с $x = 0$ и $0,75$ во всем исследованном интервале температур, что согласуется с немонотонным характером зависимостей $\alpha = f(x)$ при 300 К (рис. 3а).

На рис. 4в представлены температурные зависимости решеточной теплопроводности. Температурные зависимости $\kappa_{ph} = T^{-n}$ в области температур 100 – 200 К выражаются следующим уравнением: $\kappa_{ph} \sim T^{-0,7}$, что близко к теоретической зависимости $\kappa_{ph} \sim T^{-1}$. В области температур 200 – 350 К решеточная теплопроводность слабо зависит от температуры из-за сильного рассеяния фононов на дефектах замещения кристаллической решетки твердого раствора. Из полученных данных следует, что сплав с $x = 0,25$, лежащий по составу в области $0 < x < 0,3 - 0,4$, характеризуется более высокими значениями коэффициента термо-ЭДС и более низкими значениями электро- и теплопроводности по сравнению с соответствующими значениями для исходного соединения $PbBi_6Te_{10}$. Сплав с $x = 0,75$, лежащий по составу в интервале $x > 0,3 - 0,4$, характеризуется низкими значениями α и решеточной теплопроводности. Кривая $\sigma = f(T)$ для образца с $x = 0,75$ лежит между соответствующими кривыми $\sigma = f(T)$ для сплавов с $x = 0$ и $x = 0,75$ в интервале температур 100 – 300 К. Однако, при $T = 300$ К кривая $\sigma = f(T)$ пересекает соответствующую кривую для исходного $PbBi_6Te_{10}$

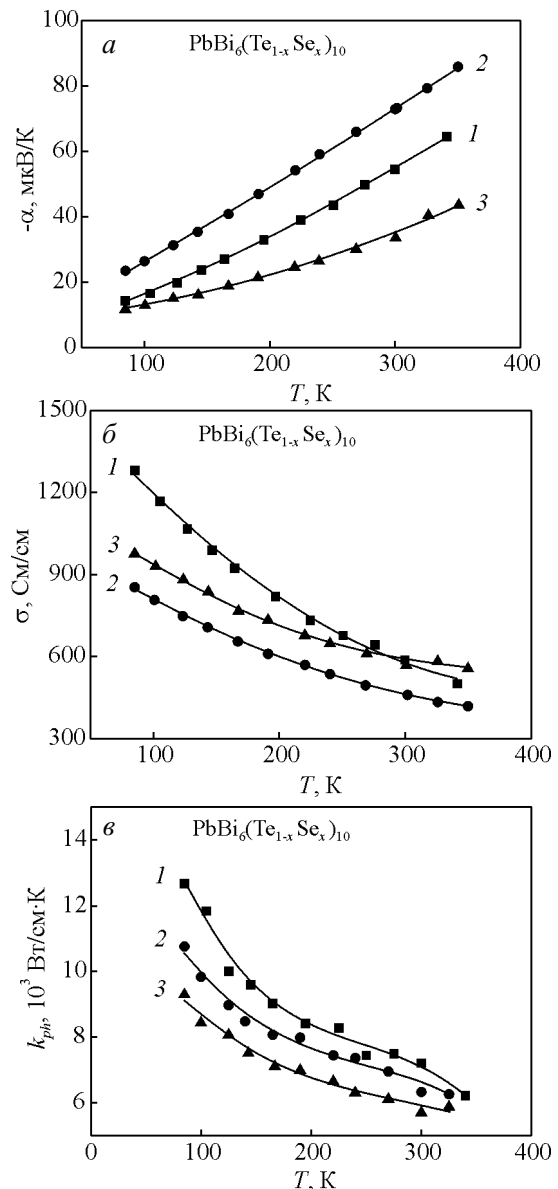


Рис. 4. Температурные зависимости: а – коэффициента термо-ЭДС, б – электропроводности, в – решеточной теплопроводности для сплавов $PbBi_6(Te_{1-x}Se_x)_{10}$. 1 – $x = 0$ – $PbBi_6Te_{10}$; 2 – $x = 0,25$; 3 – $x = 0,75$.

соединения и при $T > 300$ К проходит несколько выше этой кривой. Можно предположить, что за повышение электропроводности в этой области составов ответственно изменение энергетического спектра электронов при встраивании атомов селена в решетку тройных соединений.

Сплавы $Pb_2Bi_6(Te_{1-x}Se_x)_{11}$ с 57-слойной решеткой

На рис. 5 представлены температурные зависимости термоэлектрических свойств сплавов следующих составов: $Pb_2Bi_6Te_{11}$ ($x = 0$), $Pb_2Bi_6(Te_{0,6}Se_{0,4})_{11}$

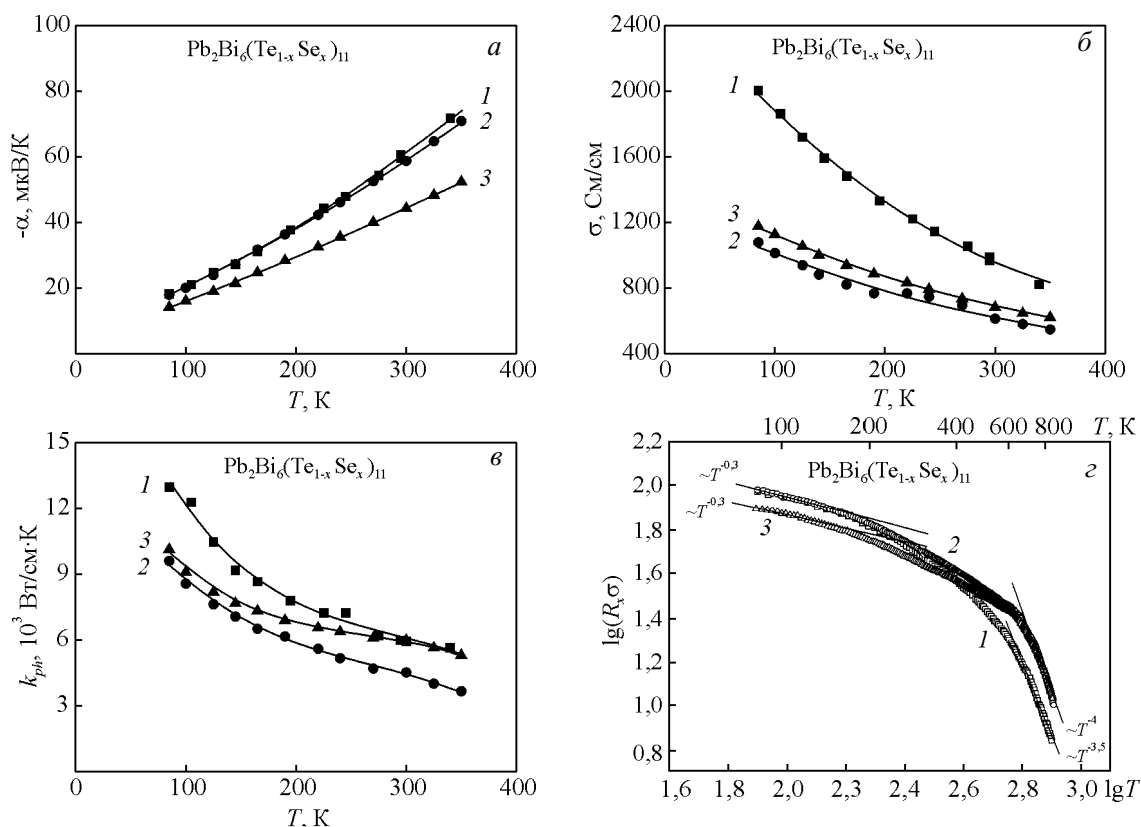


Рис. 5. Температурные зависимости: а – коэффициента термо-ЭДС, б – электропроводности, в – решеточной теплопроводности, г – подвижности электронов в двойных логарифмических координатах для сплавов $Pb_2Bi_6(Te_{1-x}Se_x)_{11}$. 1 – $x = 0$ – $Pb_2Bi_6Te_{11}$; 2 – $x = 0,4$; 3 – $x = 0,6$.

($x = 0,4$) и $Pb_2Bi_6(Te_{0,4}Se_{0,6})_{11}$ ($x = 0,6$). Концентрация электронов n для этих сплавов имеет следующие значения: $1,55 \cdot 10^{20}$, $1,4 \cdot 10^{20}$ и $1,5 \cdot 10^{20}$ см⁻³, соответственно. Коэффициент термо-ЭДС (рис. 5а) возрастает, а электропроводность (рис. 5б) падает с увеличением температуры. Значения α для сплавов с содержанием $x = 0$ и $x = 0,4$ очень близки по величине. Этот результат согласуется с данными табл. 2, из которой следует, что значения концентрации электронов для этих сплавов практически совпадают.

На рис. 5в представлены температурные зависимости решеточной теплопроводности для трех исследованных образцов. Сплавы характеризуются низкими значениями κ_{ph} , сопоставимыми с теплопроводностью аморфных тел. Температурные зависимости холловской подвижности электронов в двойных логарифмических координатах приведены на рис. 5г. Наивысшие значения холловской подвижности электронов характерны для сплава с $x = 0,4$. Температурные зависимости подвижности электронов выражаются степенной функцией: $\mu \sim T^{-n}$, при этом показатель степени n сильно зависит от температуры. В области 77 – 200 К степенная зависимость выражается следующим соотношением: $\mu \sim T^{-0,3}$. Для

этой области можно предположить смешанный механизм рассеяния носителей заряда: на точечных дефектах кристаллической решетки и акустических фононах. При $T > 200$ К зависимость подвижности электронов от температуры становится более сильной. Вклад рассеяния носителей заряда акустическими фононами возрастает по мере роста температуры. Вблизи 550 К наблюдается резкое увеличение показателя степени n , связанное с развитием собственной проводимости.

Исследование термоэлектрических свойств сплавов с 57-слойной структурой показало, что оптимальным сочетанием сравнительно высокой холловской подвижности электронов ($\mu = 49$ см²/(В·с)) и низкой решеточной теплопроводности ($\kappa_{ph} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ Вт/(см·К)) характеризуется сплав состава $Pb_2Bi_6(Te_{0,6}Se_{0,4})_{11}$.

Заключение

Показано, что в тройной взаимной системе Pb, Bi || Se, Te существуют широкие области твердых растворов тригональной симметрии на основе тетрадимитоподобных соединений гомологического

ряда $[PbTe]_m[Bi_2Te_3]_n$. Проведены рентгенографическое и металлографическое исследования сплавов твердых растворов с анионным замещением: $PbBi_2(Te_{1-x}Se_x)_4$, $Pb_2Bi_6(Te_{1-x}Se_x)_{11}$, $PbBi_4(Te_{1-x}Se_x)_7$ и $PbBi_6(Te_{1-x}Se_x)_{10}$ ($0 < x < 0,8$), а также измерены микротвердость, коэффициент термо-ЭДС, электро- и теплопроводность в зависимости от степени анионного замещения и температуры. Установлено, что характер изменения свойств сплавов этого твердого раствора в зависимости от x не является монотонным. Разупорядочение кристаллической структуры твердых растворов на основе соединений $[PbTe]_m[Bi_2Te_3]_n$ (возможно, вследствие отклонения от стехиометрии), приводит к вырождению электронного газа и изменению электронной структуры.

Сплавы твердых растворов $[PbTe]_m[Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3]_n$ перспективны для получения термоэлектрических материалов n -типа проводимости с низкой решеточной теплопроводностью. При этом, наибольший интерес представляют собой сплавы, лежащие по составу в области $0 < x < (0,3 - 0,4)$, из-за низких значений решеточной теплопроводности. При большей концентрации встроенных атомов селена наблюдается рост κ_{ph} , что связано с уменьшением концентрации тяжелых атомов Te при замещении их более легкими атомами селена. Исследование концентрационных и температурных зависимостей термоэлектрических свойств сплавов твердых растворов $Pb_2Bi_6(Te_{1-x}Se_x)_{11}$ ($N=57$) и $PbBi_6(Te_{1-x}Se_x)_{10}$ ($N=51$) показало, что твердые растворы с длиннопериодичными структурами характеризуются низкой решеточной теплопроводностью, сопоставимой с теплопроводностью аморфных тел.

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-03-00422-а.

Авторы благодарят Г.У. Лубмана за помощь в проведении РФА.

Литература

1. Kanatzidis M.G. Structural evolution and phase homologies for “design” and prediction of solid-state compounds. *Accounts of Chemical Research*, 2005, v. 38, no. 4, p. 361 – 370.
2. Chung D.-Y., Lane M.A., Ireland J.R. et al. Compositional and structural modifications in ternary Bi chalcogenides and their thermoelectric properties. *Mat. Res. Soc. Symp.*, 2000, v. 626, p. Z7.4.1. – Z7.4.6.
3. Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Авиллов Е.С., Кретова М.А., Земсков В.С. Рентгенографическое исследование смешанослойных соединений в системе PbTe-Bi₂Te₃. *Неорганические материалы*, 2002, т. 38, № 1, с. 24 – 32.
4. Шелимова Л.Е., Константинов П.П., Карпинский О.Г. и др. Термоэлектрические свойства твердых растворов с анионным замещением на основе слоистого соединения PbBi₄Te₇. *Неорганические материалы*, 2004, т. 40, № 11, с. 1307 – 1313.
5. Семилетов С.А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы. *Кристаллография*, 1976, т. 21, № 4, с. 752 – 757.
6. Земсков В.С., Шелимова Л.Е., Константинов П.П. и др. Термоэлектрические материалы с низкой теплопроводностью на основе соединений в системе PbSe – Bi₂Se₃. *Перспективные материалы*, 2011, № 3, с. 5 – 14.
7. Коржув М.А., Чижевская С.Н., Свечникова Т.Е. и др. Механические свойства моно- и поликристаллов Bi₂Te₃ и Bi₂Te_{2,85}Se_{0,15}, легированных медью. *Неорганические материалы*, 1992, т. 28, № 7, с. 1383 – 1388.

Статья поступила в редакцию 28.02.2012 г.

Земсков Виктор Сергеевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник. Специалист в области процессов роста кристаллов и полупроводникового материаловедения. E-mail: zemskov@imet.ac.ru.

Шелимова Людмила Евгеньевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), доктор химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области полупроводникового материаловедения. E-mail: shelimov@imet.ac.ru.

Константинов Петр Павлович — Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики полупроводников и термоэлектричества.

Авиллов Евгений Семенович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области полупроводникового материаловедения. E-mail: avilov@imet.ac.ru

Кретова Марина Анатольевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), научный сотрудник. Специалист в области полупроводникового материаловедения. E-mail: kretova@imet.ac.ru.

Нихезина Ирина Юрьевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), научный сотрудник. Специалист в области полупроводникового материаловедения. E-mail: nihezina@imet.ac.ru