

Термоэлектрические материалы с низкой теплопроводностью на основе соединений в системе PbSe – Bi₂Se₃

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

Проведен рентгенофазовый анализ (РФА) сплавов системы PbSe – Bi₂Se₃, а также измерены, коэффициент термо-ЭДС, электро- и теплопроводность при комнатной температуре и в интервале температур 80 – 350 К тройных слоистых соединений: Pb₅Bi₆Se₁₄, Pb₅Bi₁₂Se₂₃, Pb₅Bi₁₈Se₃₂ и сплавов твердых растворов на основе PbSe. Для тройных соединений характерна низкая решеточная теплопроводность, связанная с эффективным рассеянием фононов на потенциальных барьерах на границах между слоевыми фрагментами [(PbSe)₅] и [(Bi₂Se₃)₃], характерными для структуры этих соединений. В пределах области твердого раствора на основе PbSe построены концентрационные зависимости коэффициента термо-ЭДС, электро- и теплопроводности при 300 К. Выявлены две области составов сплавов, различающихся по термоэлектрическим свойствам и микротвердости. При небольшом содержании Bi₂Se₃ (до 5 – 7 мол.%) для этих сплавов характерна низкая решеточная теплопроводность и высокая микротвердость. При большем содержании Bi₂Se₃ (> 7 мол.%) характер свойств изменяется: решеточная теплопроводность возрастает, а микротвердость понижается. Предполагается, что это различие в свойствах связано с разными механизмами разупорядочения кристаллической решетки твердого раствора при изменении содержания Bi₂Se₃.

Ключевые слова: термоэлектрические свойства, система PbSe – Bi₂Se₃, кристаллическая структура, слоистые халькогениды, микротвердость, термоэлектрические материалы.

The alloys of PbSe – Bi₂Se₃ system have been investigated by X-ray diffraction and by measurements of Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity at 300 K and in the temperature range 80 – 350 K for ternary layered compounds: Pb₅Bi₆Se₁₄, Pb₅Bi₁₂Se₂₃, Pb₅Bi₁₈Se₃₂ and the alloys PbSe-based solid solution. The ternary compounds are characterized by low lattice thermal conductivity what is related to effective phonon scattering by the potential barriers at the boundaries between the [(PbSe)₅] and [(Bi₂Se₃)₃] layered slabs in the structures of these compounds. In the limits of PbSe-based solid solutions, the concentration dependencies of Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity have been constructed at 300 K. Two ranges of the compositions have been revealed in the limits of PbSe-based solid solutions which are different for the thermoelectric properties and microhardness. Low lattice thermal conductivity and high microhardness values are characteristic for small concentration of Bi₂Se₃ compound (less than 7 mol %). At the high Bi₂Se₃ content (> 7 mol %), the character of the properties is changed: lattice thermal conductivity increases and microhardness decreases. It is suggested that the difference in the properties is related to the different mechanism of disorder of the solid solution crystal structure at changing Bi₂Se₃ content.

Keywords: thermoelectric properties, PbSe-Bi₂Se₃ system, crystal structure, layered chalcogenides, microhardness, thermoelectric materials.

Введение

Современный интерес к халькогенидным системам, образованным соединениями с кубической структурой типа NaCl, с одной стороны, и соеди-

нениями со структурой типа тетрадимита, с другой, связан с поиском новых тройных и четверных халькогенидов со сложными кристаллическими решетками и низкой решеточной теплопроводностью. В основе этого поиска лежит развитие принципа построения

гомологических рядов слоистых соединений, которые характерны для большого числа халькогенидных систем, а также использование этих принципов для предсказания состава и структуры новых соединений, перспективных для использования в термоэлектрических устройствах [1]. Сплавы квазибинарной системы $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ представляют интерес для получения новых среднетемпературных термоэлектрических материалов с низкой решеточной теплопроводностью.

Диаграмма состояния системы $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ впервые изучена в работе [2] методами термического и микроструктурного анализов. В системе были обнаружены три тетрадимитоподобных соединения, образующиеся по перитектическим реакциям. По аналогии с другими тетрадимитоподобными халькогенидами этим соединениям были приспаны следующие составы: $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Se}_9$, PbBi_2Se_4 и PbBi_4Se_7 при соотношении компонентов PbSe и Bi_2Se_3 , равном 3:2, 1:1 и 1:2, соответственно. С помощью микроструктурного анализа и дифференциально-термического анализа (ДТА) установлено существование довольно широкой области твердых растворов на основе PbSe : до 20 мол. % Bi_2Se_3 при 993 К и около 10 мол. % Bi_2Se_3 при 770 К.

В литературе имеются противоречивые данные относительно кристаллической структуры и состава соединений, образующихся в системе $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$.

В работах [3–5] представлены результаты электронографического исследования тонких пленок соединений $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ и PbBi_2Se_4 , полученных напылением на подогретые сколы NaCl с последующим отжигом при температуре 453–473 К в течение 1,5–7,0 ч. Соединение $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ получено в результате возгонки сплава с исходным составом PbBi_2Se_4 [3] и имеет гексагональную решетку с параметрами: $a = 0,422$ нм; $c = 1,642$ нм (пр. гр. $P3m1$). Соединение PbBi_2Se_4 получено в тонких пленках путем возгонки образца с исходным составом PbBi_4Te_7 . Соединение PbBi_2Se_4 имеет, согласно [4], ромбоэдрическую решетку с параметрами $a = 0,416$ нм; $c = 3,920$ нм (в гексагональной установке). Для соединения PbBi_4Te_7 в работе [5] рассчитаны параметры решетки ($a = 0,425$ нм; $c = 2,268$ нм) исходя из общей закономерности образования тетрадимитоподобных соединений с октаэдрической координацией.

В отличие от данных [3–5], в работах [1, 6] на основе рентгенографического исследования объемных кристаллов полагают, что соединения системы $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ относятся к более низкой симметрии. В работе [1] описывается гомологический ряд соединений в системе $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, которому соответствует обобщенная формула: $[(\text{PbSe})_5]_m[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]_n$

($m = 1$; $n = 1 - 3$). В этой работе приводятся формулы трех соединений, принадлежащих, к указанному гомологическому ряду: $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ($m = 1$, $n = 1$), $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ ($m = 1$, $n = 2$) и $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$ ($m = 1$, $n = 3$). Соединения имеют моноклинную решетку типа минерала каниззарита и образованы наложением друг на друга двух типов слоевых фрагментов: $[(\text{PbSe})_5]$ и $[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]$, которые упаковываются в направлении оси a кристаллической решетки.

В работе [6] даны результаты определения кристаллической структуры первого члена ряда гомологического ряда: $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ методом дифракции порошков с использованием синхротронного излучения. Согласно этой работе, решетка относится к моноклинной сингонии и характеризуется следующими параметрами: $a = 1,60096(2)$ нм, $b = 0,420148(4)$ нм, $c = 2,15689(3)$ нм, $\beta = 97,537(1)^\circ$ (пр. гр. $P2_1/m$). Определение заселенности позиций в структуре $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ показывает присутствие вакансий в катионной подрешетке, а также демонстрирует образование дефектов замещения типа Bi'_{Pb} и Pb'_{Bi} . В работе [7] методом дифракции порошков определены параметры моноклинных решеток соединений $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ и $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$:

$\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ $a = 1,5999(2)$ нм; $b = 0,4200(3)$ нм; $c = 2,1570(3)$ нм; $\beta = 97,54^\circ$;

$\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$ $a = 2,6415(9)$ нм; $b = 0,4199(5)$ нм; $c = 2,1542(5)$ нм; $\beta = 106,35(4)^\circ$.

Кроме перечисленных выше соединений, в литературе описано существование ряда соединений вблизи PbSe , а именно: $\text{Pb}_9\text{Bi}_4\text{Se}_{15}$ (U-фаза), $\text{Pb}_8\text{Bi}_6\text{Se}_{17}$ (V-фаза) и PbBi_2Se_4 (W-фаза) с орторомбическими структурами типа минералов: хейровскита, лиллианита и вейбуллита, соответственно. При этом состав соединениям приписывали по аналогии с соединениями в системе $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ [9–11].

Цель работы — уточнение фазовых равновесий в системе $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, и исследование термоэлектрических свойств тройных соединений, образующихся в этой системе, а также сплавов твердых растворов на основе PbSe .

Методика эксперимента

Для исследования системы $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ были синтезированы две серии образцов: сплавы, полученные направленной кристаллизацией расплавов (направленные кристаллы) [12], и отожженные поликристаллические образцы. В качестве исходных материалов использовали Pb , Bi и Se высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,99 %. Для уточнения фазовых равновесий в системе $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ поликристаллические образцы

сплавов PbSe – Bi₂Se₃ синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соответствующих соотношениях (табл. 1). Синтез проводили при температуре 1020 – 1190 К в зависимости от состава сплавов с последующим их охлаждением со скоростью 4 град./мин до 770 К. С этой температуры сплавы охлаждали на воздухе. Полученные образцы отжигали в течение 200 – 400 ч при 770 К, после чего закаливали в воду со льдом. Выбор сплавов для исследований проводили на основе фазовой диаграммы PbSe – Bi₂Se₃, построенной в работе [2], а также новых данных о составе соединений, полученных в работах [1, 6, 7].

Для уточнения предела растворимости Bi₂Se₃ в PbSe, а также вопроса о существовании соединений вблизи PbSe [8] выращивали направленные кристаллы слоистых соединений в системе PbSe – Bi₂Se₃ вертикальным методом Бриджмена в кварцевых ампулах с коническим дном. Скорость кристаллизации составляла 0,25 мм/мин, а градиент на фронте кристаллизации ~60 К/см. Были получены слитки длиной около 6 см и диаметром 0,7 – 0,8 см. Рентгеновский анализ сплавов PbSe – Bi₂Se₃ проводили с помощью автоматического дифрактометра ДРОН-УМ (графитовый монохроматор, CuK_α-излучение). Монокристаллические сколы для рентгеновского анализа выкалывали из поликристаллических слитков и “направленных” кристаллов вдоль плоскостей спайности (100) кристаллической решетки. Сплавы исследовали также методом металлографии и измерения микротвердости. Определение термоэлектрических и электрофизических свойств поликристаллических образцов твердых растворов на основе PbSe и “на-

правленных” кристаллов проводили при комнатной температуре и в широком интервале температур.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Фазовые равновесия в системе PbSe – Bi₂Se₃

Результаты рентгеновского анализа монокристаллических сколов и измерения микротвердости образцов системы PbSe – Bi₂Se₃

В табл. 1 представлены результаты рентгенографического исследования монокристаллических сколов, полученных путем скалывания поликристаллических слитков после их отжига при 770 К, а также результаты измерения микротвердости. РФА монокристаллических сколов позволил определить фазовый состав и идентифицировать тройные соединения посредством величины $a \cdot \sin\beta$ (табл. 1). Как показано в работе [7], величина $a \cdot \sin\beta$ представляет собой толщину слоевого пакета в направлении, перпендикулярном плоскости (100) кристаллической решетки. Для трех указанных выше соединений с моноклинными решетками определены следующие значения $a \cdot \sin\beta$: 1,5883 нм для Pb₅Bi₆Se₁₄, 2,5398 нм для Pb₅Bi₁₂Se₂₃, 3,4826 нм для Pb₅Bi₁₈Se₃₂. Представленные значения отвечают 8-, 13- и 18-слойным пакетам, соответственно, перпендикулярным плоскостям скола. На основе определения величины $a \cdot \sin\beta$ были идентифицированы фазовые поля в системе PbSe – Bi₂Se₃ при 770 К. На рис. 1 представлена компилятивная диаграмма состояния системы PbSe – Bi₂Se₃

Таблица 1

Результаты рентгенографического исследования и измерения микротвердости отожженных при 770 К поликристаллических образцов системы PbSe – Bi₂Se₃

Содержание PbSe, мол. %	Фазовый состав при 770 К	Толщина слоевого пакета, $a \cdot \sin\beta$, нм	Параметр решетки PbSe, a , нм	Микротвердость, H , МПа
100	PbSe	0,6147	585(25)	
85,71	PbSe + Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄	1,5845	0,6100(7)	1880(60)
81,82 (U)	PbSe + Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄	1,5865(5)	0,6090(1)	1270(18)
75,0	PbSe + Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄	1,5865(5)	0,6089(2)	1715(40)
72,73 (V)	PbSe + Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄	1,5866(4)	0,6077(2)	1510(33)
66,67	Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄	1,5866(6)		640(33)
62,5	Pb₅Bi₆Se₁₄ (kI)	1,5883(1)		700(22)
60,0	Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄ + Pb ₅ Bi ₁₂ Se ₂₃	1,5852(5)		626(10)
		2,5377(5)		
50,0 (W)	Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄ + Pb ₅ Bi ₁₂ Se ₂₃	1,5883(1)		565(13)
		2,5398(2)		
45,45	Pb₅Bi₁₂Se₂₃ (kII)	2,5358(7)		558(19)
35,71	Pb₅Bi₁₈Se₃₂ (kIII)	3,4826(2)		556(28)
20,0	Pb ₅ Bi ₁₈ Se ₃₂ + Bi ₂ Se ₃	3,4826(2)		625(22)
		2,870(1)		560(30)

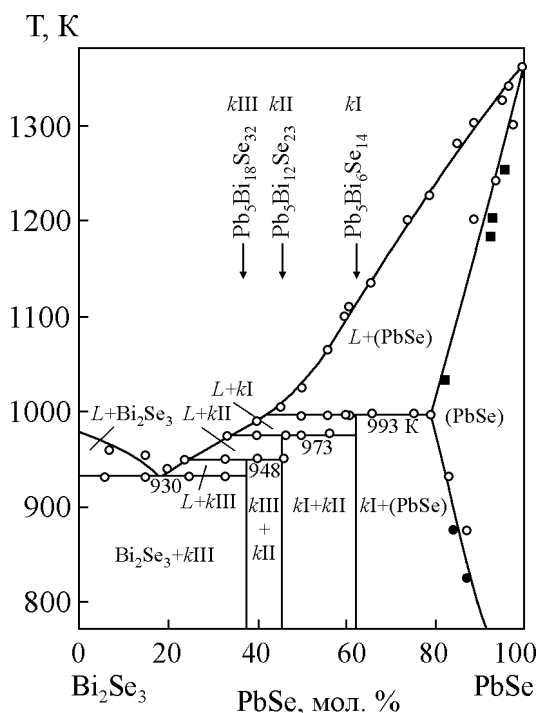


Рис. 1. Диаграмма состояния квазибинарной системы PbSe – Bi₂Se₃: 1 – данные ДТА [2]; 2 – двухфазные сплавы по данным микроструктурного анализа [2]; 3 – результаты кристаллохимического расчета растворимости Bi₂Se₃ в PbSe [12]. Обозначения kI, kII и kIII отвечают, соответственно, соединениям Pb₅Bi₆Se₁₄, Pb₅Bi₁₂Se₂₃ и Pb₅Bi₁₈Se₃₂.

[2, 8, 12]. Обозначения kI, kII и kIII отвечают, соответственно, соединениям Pb₅Bi₆Se₁₄, Pb₅Bi₁₂Se₂₃ и Pb₅Bi₁₈Se₃₂, образующимся по перитектическим реакциям при 993, 973 и 948 К, соответственно.

В области составов 85,7 – 62,5 мол.% PbSe при 770 К наблюдаются две фазы: твердый раствор на основе PbSe и тройное соединение kI. В области составов 62,5 – 45,45 мол.% PbSe существует двухфазная область (kI + kII), а в области составов 45,45 – 35,71 мол.% PbSe — двухфазная область (kII + kIII). В сплаве с содержанием 20 мол.% PbSe, кроме соединения kIII, обнаружено присутствие рентгеновских отражений соединения Bi₂Se₃.

Следует отметить, что на дифрактограммах отсутствуют рентгеновские отражения, соответствующие фазам U, V и W [8] с орторомбической структурой типа минералов хейровскита, лилианита и вейбуллита, соответственно. Таким образом, в противоположность системе PbS – Bi₂S₃ [8] в сплавах системы PbSe – Bi₂Se₃ эти фазы не обнаружены.

В табл. 1 представлены результаты измерения микротвердости отожженных поликристаллических образцов. Сплавы твердого раствора на основе PbSe характеризуются существенно более высокими зна-

чениями микротвердости по сравнению с микротвердостью чистого соединения PbSe. Объяснение этого явления лежит в особенностях строения твердого раствора на основе PbSe, связанных с различием в валентностях атомов Pb и Bi. При замещении атомов Pb атомами Bi образуются катионные вакансии по схеме: $3\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Bi}^{3+} + \text{вакансия}$. Образование катионных вакансий способствует созданию локальных полей упругих деформаций, что приводит к росту микротвердости. Кроме того, росту микротвердости способствуют напряжения, возникающие в кристаллической решетке из-за различия в размерах атомов Pb и Bi (ковалентные октаэдрические радиусы Pb и Bi равны 0,162 нм и 0,172 нм [13], соответственно).

Свойства тройных соединений в системе PbSe – Bi₂Se₃

Микроструктурный анализ показал, что тройные соединения kI, kII и kIII имеют нерегулярную ламиллярную структуру, характерную для сильно слоистых соединений. На этих ламелях различной ориентации измеряли микротвердость. Как видно из табл. 1, микротвердость соединений kI, kII и kIII уменьшается при увеличении содержания Bi₂Se₃. Низкие значения микротвердости бинарных соединений Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ со структурой тетрадимита обычно связывают с наличием слабых ван-де-ваальсовых связей между пятислойными пакетами. Уменьшение микротвердости тройных соединений при увеличении содержания Bi₂Se₃ может быть связано с увеличением вклада ван-дер-ваальсовых связей в последовательности соединений Pb₅Bi₆Te₁₄ – Pb₅Bi₁₂Se₂₃ – Pb₅Bi₁₈Se₃₂.

Термоэлектрические свойства тройных соединений

В табл. 2 представлены концентрация носителей заряда (*n*), коэффициент термо-ЭДС (α), электропроводность (σ), холловская подвижность носителей заряда (μ_x) и решеточная теплопроводность (κ_{ph}) тройных соединений при 300 К. Соединения имеют *n*-тип проводимости и довольно высокую концентрацию электронов, которая растет при увеличении содержания Bi₂Se₃. Такая высокая концентрация электронов и сравнительно низкая по сравнению с бинарными компонентами холловская подвижность электронов, по-видимому, связаны с высокой концентрацией точечных дефектов кристаллической решетки, обусловленных отклонением от стехиометрии. В работе [6] даны результаты определения

Таблица 2

Термоэлектрические свойства соединений гомологического ряда $[(\text{PbSe})_5]_m[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]_n$ при 300 К

Соединение	$n \cdot 10^{-20}$, см ⁻³	$-\alpha$, мкВ/К	σ , См/см	μ_x , см ² /(В·с)	$\kappa_{ph} \cdot 10^3$, Вт/(см·К)
Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄	0,86	28	454	33	7,2
Pb ₅ Bi ₁₂ Se ₂₃	1,15	27	375	20	5,9
Pb ₅ Bi ₁₈ Se ₃₂	1,19	52	256	14	4,9

кристаллической решетки соединения Pb₅Bi₆Se₁₄ методом дифракции порошков с использованием синхротронного излучения. Определение заселенности позиций в структуре Pb₅Bi₆Se₁₄, согласно [6], показывает присутствие вакансий в катионной подрешетке, а также демонстрирует образование дефектов замещения типа Bi'_{Pb} и Pb'_{Bi} . Принимая во внимание n -тип проводимости тройных соединений, можно сделать заключение, что донорными дефектами, ответственными за n -тип проводимости, наиболее вероятно, являются дефекты замещения Bi'_{Pb} .

Как видно из табл. 2, тройные соединения характеризуются существенно более низкими значениями решеточной теплопроводности по сравнению с κ_{ph} бинарных компонентов ($\kappa_{ph} = 15,5 \cdot 10^{-3}$ Вт/(см·К) для Bi₂Se₃ и $\kappa_{ph} = 13,6 \cdot 10^{-3}$ Вт/(см·К) для PbSe). Низкие значения κ_{ph} могут быть связаны с эффективным рассеянием фононов на потенциальных барьерах на границах между слоевыми фрагментами $[(\text{PbSe})_5]$ и $[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]$. Следует отметить, что сопряжение этих слоевых фрагментов сопровождается сильной деформацией, приводящей к искажениям решетки вблизи фрагментов и понижающей κ_{ph} .

Структура и свойства “направленных” кристаллов

Результаты рентгенографического исследования “направленных” кристаллов, полученных методом Бриджмена

В табл. 3 представлены составы шихты, из которых выращивали кристаллы методом Бриджмена, периоды кубической решетки (a) PbSe в первой затвердевшей части слитка и результаты кристаллохимического расчета растворимости Bi₂Se₃ в PbSe. В качестве шихты при выращивании направленных кристаллов использовали четыре состава, соответствующих возможным соединениям U, V, W из работ [8, 9]. РФА порошков проводили взятием проб из конической части слитков (первой затвердевшей части), из середины и конечной их части. Во всех четырех случаях первой закристаллизовавшейся фазой является твердый раствор на основе PbSe с

Таблица 3

Результаты определения периода решетки PbSe в первой затвердевшей части слитков и результаты кристаллохимического расчета растворимости Bi₂Se₃ в PbSe

Состав шихты	Период решетки PbSe, a , нм	Предел растворимости Bi ₂ Se ₃ в PbSe, мол.%	Температура Ликвидус, T , К [2]
Pb ₉ Bi ₄ Se ₁₅ (U) [8]	0,61046	4,0	1250
Pb ₃ Bi ₂ Se ₆ [9]	0,6077	6,8	1200
Pb ₈ Bi ₆ Se ₁₇ (V) [8]	0,6072	7,25	1180
PbBi ₂ Se ₄ (W) [8]	0,5990	17,9	1030

кубической решеткой типа NaCl. Определен параметр a кубической решетки в зависимости от состава шихты. Растворимость Bi₂Se₃ в PbSe определена на основе этих данных путем кристаллохимического

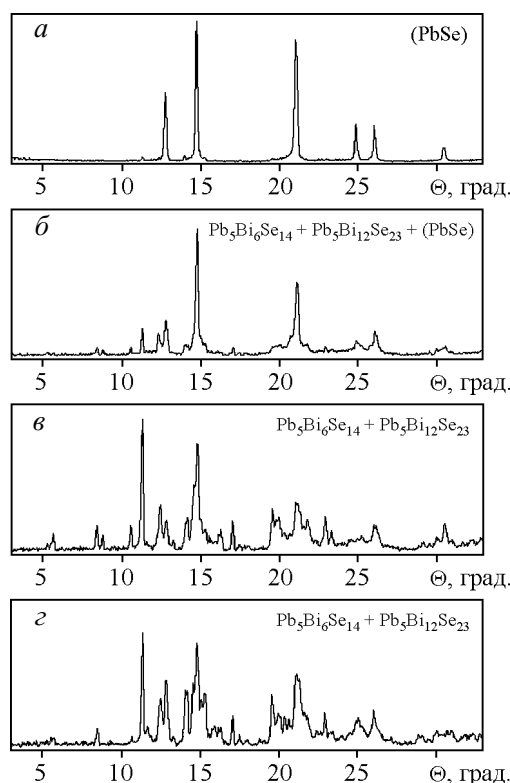


Рис. 2. Дифрактограммы порошков, полученных на расстоянии: a – 1,5, $б$ – 2,5, $в$ – 3,5, $г$ – 5,0 см от начала слитка, выращенного методом Бриджмена из шихты состава Pb₃Bi₂Se₆.

Результаты определения методом РФА фазового состава по длине слитка, выращенного методом Бриджмена из шихты состава $Pb_3Bi_2Se_6$

Расстояние от начала слитка, см	Фазовый состав	Параметры решетки			
		a, нм	b, нм	c, нм	β , град.
1,5	твердый раствор на основе PbSe	0,6077			
2,5	$Pb_5Bi_6Se_{14} + Pb_5Bi_{12}Se_{23} + (PbSe)$	1,5996(4)	0,4200(7)	2,1576(7)	97,36(2)
		2,637(2)	0,4202(11)	2,1522(11)	106,40(5)
3,5	$Pb_5Bi_6Se_{14} + Pb_5Bi_{12}Se_{23}$	0,6070(3)			
		1,600(8)	0,4200(8)	2,1557(8)	97,45(5)
5,0	$Pb_5Bi_6Se_{14} + Pb_5Bi_{12}Se_{23}$	2,6371(10)	0,4199(5)	106,39(5)	
		1,5998(4)	0,4201(4)	2,1564(6)	97,61(3)
		2,6426(4)	0,4198(2)	2,1542(2)	106,37(2)

расчета исходя из сложения соответствующих объемов элементарных ячеек PbSe и Bi_2Se_3 с равным числом ионов селена.

Результаты расчета растворимости Bi_2Se_3 в PbSe находятся в хорошем согласии с данными [2] определения солидуса вблизи PbSe методом ДТА и подтверждают наличие широкой области твердых растворов на основе PbSe (не менее 20 мол. % Bi_2Se_3). Рентгеновский анализ по длине слитков показал, что при дальнейшей кристаллизации наблюдается образование тройных соединений $Pb_5Bi_6Se_{14}$ и $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$. Фазы со структурами типа минералов хейровскита, лиллианита и вейбуллита, найденные в системе PbS – Bi_2S_3 [8 – 11], в системе PbSe – Bi_2Se_3 не обнаружены.

На примере слитка, выращенного из шихты $Pb_3Bi_2Se_6$, можно проследить изменение дифракционной картины по мере направленной кристаллизации расплава. На рис. 2 представлены четыре дифрактограммы порошков, полученных на расстоянии 1,5, 2,5, 3,5 и 5,0 см от начала слитка и соответствующих рис. 2а–г (табл. 4). Дифрактограмма на рис. 2а соответствует кубической структуре типа NaCl, характерной для твердого раствора на основе PbSe. Дифрактограмма на рис. 2б демонстрирует присутствие, кроме линий PbSe, дополнительных отражений. Индексирование дифрактограмм рис. 2в, г показывает присутствие рентгеновских отражений соединений $Pb_5Bi_6Se_{14}$ и $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ с моноклинными решетками. В табл. 4 представлены параметры моноклинных решеток, хорошо согласующиеся с данными РФА монокристаллических сколов. Присутствие рентгеновских отражений соединений $Pb_5Bi_6Se_{14}$, $Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ в середине и в конечной части слитка указывает на протекание в процессе направленной кристаллизации следующих перитектических реакций: $L + (PbSe) \leftrightarrow Pb_5Bi_6Se_{14}$ и $L + Pb_5Bi_6Se_{14} \leftrightarrow Pb_5Bi_{12}Se_{23}$ в соответствии с уточненной диаграммой состояния, представленной на рис. 1.

Свойства сплавов твердых растворов на основе PbSe в системе $PbSe-Bi_2Se_3$, полученных методом Бриджмена

Температурные зависимости термоэлектрических свойств сплавов твердых растворов на основе PbSe

На рис. 3 – 6 представлены температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС, электропроводности, общей теплопроводности и решеточной составляющей теплопроводности для однофазных сплавов твердого раствора на основе PbSe, вырезанных из первой затвердевшей части слитков, состав которых определен путем кристаллохимического расчета (табл. 3). Исследованные сплавы относятся к категории сильно легированных полупроводников [15] и характеризуются высокой степенью разупорядочения. Как видно из рис. 3, 4, коэффициент термо-ЭДС возрастает, а электропроводность падает с температурой для сплавов всех четырех составов с различным содержанием Bi_2Se_3 . Представленные на рис. 5 температурные зависимости общей тепло-

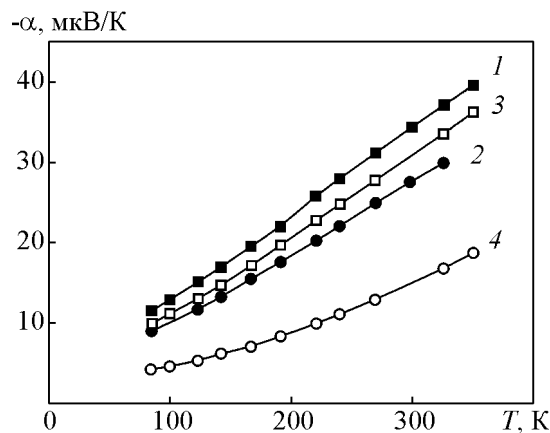


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС для сплавов твердого раствора на основе PbSe: 1 – 4,0 мол.% Bi_2Se_3 ; 2 – 6,8 мол.% Bi_2Se_3 ; 3 – 7,25 мол.% Bi_2Se_3 ; 4 – 17,9 мол.% Bi_2Se_3 .

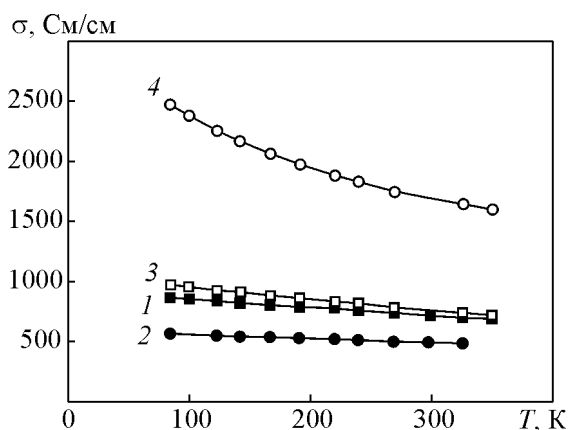


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности для сплавов твердого раствора на основе PbSe, обозначения составов соответствуют рис. 3.

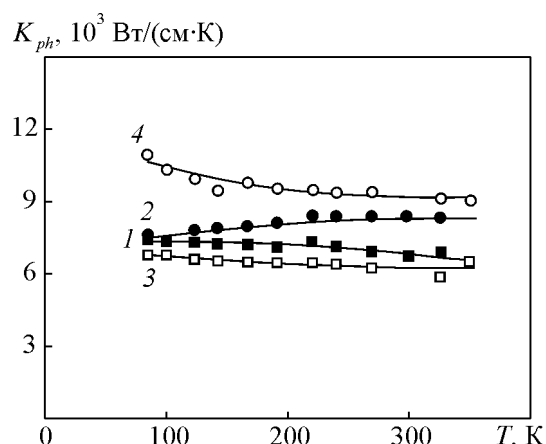


Рис. 6. Температурные зависимости решеточной теплопроводности для сплавов твердого раствора на основе PbSe, обозначения составов соответствуют рис. 3.

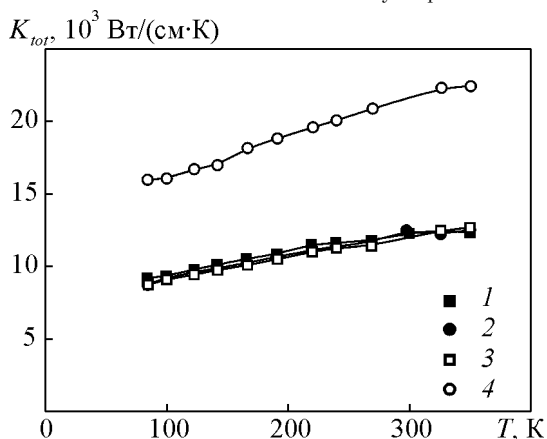


Рис. 5. Температурные зависимости общей теплопроводности для сплавов твердого раствора на основе PbSe, обозначения составов соответствуют рис. 3.

проводности демонстрируют небольшое увеличение теплопроводности с ростом температуры, характерное для аморфных тел. Решеточная теплопроводность слабо зависит от температуры (рис. 6), как это обычно наблюдается для сильно легированных полупроводников. Следует отметить, что сплав с содержанием 17,9 мол. % Bi_2Se_3 по своим свойствам резко отличается от сплавов, лежащих в области составов 4 – 7 мол.% Bi_2Se_3 . Этот сплав характеризуется низкими значениями коэффициента термо-ЭДС и,

следовательно, высокой концентрацией электронов, а также высокой электро- и теплопроводностью во всем исследованном интервале температур.

Концентрационные зависимости термоэлектрических свойств и микротвердости сплавов твердых растворов на основе PbSe

В табл. 5 представлены результаты измерения термоэлектрических свойств и микротвердости при 300 К. На рис. 7 – 9 приведены концентрационные зависимости термоэлектрических свойств сплавов твердых растворов на основе PbSe при температуре 300 К. Для построения этих зависимостей использованы данные справочника [14] для чистого PbSe при 300 К, а также данные рис. 3 – 6 настоящей работы. Как видно из рис. 7 – 9, на концентрационных зависимостях в области 5 – 7 мол. % Bi_2Se_3 наблюдаются аномалии в изменении термоэлектрических свойств. Вблизи этого состава наблюдается излом на зависимости коэффициента термо-ЭДС от состава (рис. 7), а также минимум на кривых зависимостей электропроводности (рис. 8) от содержания Bi_2Se_3 . На концентрационных зависимостях общей κ_{tot} и решеточной κ_{ph} теплопроводности (рис. 9), также наблюдаются ярко выраженные аномалии.

Таблица 5

Термоэлектрические свойства и микротвердость при 300 К сплавов твердых растворов на основе PbSe с кубической решеткой типа NaCl

Содержание Bi_2Se_3 , мол.%	$-\alpha$, мкВ/К	σ , См/см	$\kappa_{tot} \cdot 10^3$, Вт/(см·К)	$\kappa_{ph} \cdot 10^3$, Вт/(см·К)	H, МПа
0 [14]	160	370	16,3	13,8	585(25)
4,0	34	720	12,0	6,8	1680(30)
6,8	28	500	12,0	8,4	1730(20)
7,25	31	765	10,9	5,3	960(30)
17,9	15	1587	21,7	10,2	960(12)

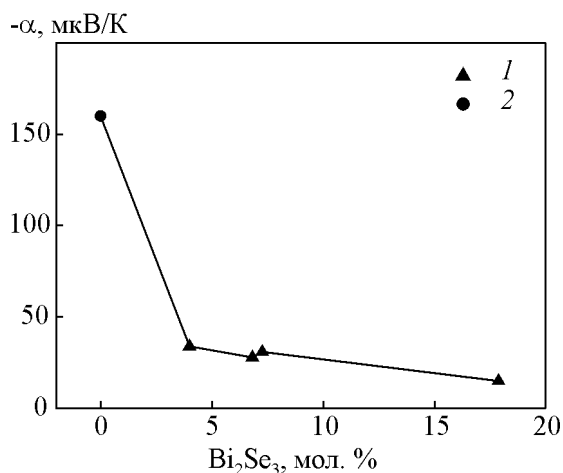


Рис. 7. Концентрационные зависимости коэффициента термо-ЭДС для области твердого раствора на основе PbSe при 300 К: 1 – данные настоящей работы; 2 – данные работы [14] для чистого PbSe.

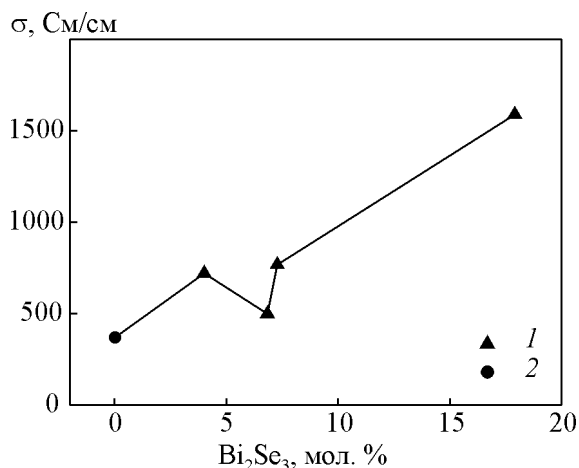


Рис. 8. Концентрационные зависимости электропроводности для области твердого раствора на основе PbSe при 300 К. Обозначения те же, что и на рис. 7.

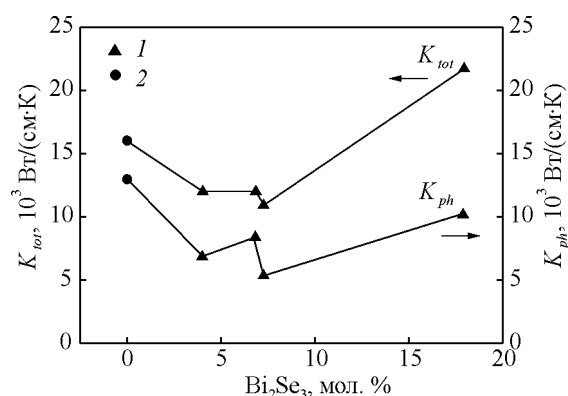


Рис. 9. Концентрационные зависимости общей и решеточной теплопроводности для области твердого раствора на основе PbSe при 300 К. Обозначения те же, что и на рис. 7.

Немонотонное изменение микротвердости при увеличении содержания Bi₂Se₃ отмечали в сплавах твердого раствора на основе PbSe (табл. 5). В области составов 4,0–6,8 мол.% Bi₂Se₃ наблюдаются высокие значения микротвердости. При содержании ≥ 7 мол.% Bi₂Se₃, микротвердость заметно уменьшается. Полученные данные показывают, что характер разупорядочения кристаллической решетки твердого раствора на основе PbSe зависит от содержания Bi₂Se₃.

По-видимому, существуют два механизма вхождения Bi₂Se₃ в решетку PbSe. При небольшом содержании Bi₂Se₃ (до 5,0–7,0 мол. %) образуются катионные вакансии по следующей схеме замещения: $3 \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow 2 \text{Bi}^{3+} + \text{вакансия}$. Для этих сплавов характерна низкая решеточная теплопроводность, что связано с флуктуациями атомных масс и напряжений при замещении атомов свинца атомами висмута, а также с образованием катионных вакансий из-за различия валентностей атомов Pb и Bi. Образование этих вакансий способствует созданию локальных полей упругих деформаций, что приводит к росту микротвердости.

Второй механизм вхождения Bi₂Se₃ в решетку PbSe реализуется при высоком содержании Bi₂Se₃ и сопровождается ростом электро- и теплопроводности, а также понижением микротвердости сплавов. Такое изменение термоэлектрических свойств может быть связано с образованием комплексов и заполнением образовавшихся ранее катионных вакансий. Анализируя природу возможных комплексов в сильнолегированном твердом растворе на основе PbSe, следует отметить, что существует тесная связь между образованием комплексов и особенностями структуры и свойств кристаллов полупроводников [15]. В работе [15] изучена природа комплексов в кристаллах Ge и Si, легированных электроактивными примесями, с использованием масс-спектрального анализа. Было показано, что комплексы в парогазовой фазе в значительной мере отражают реальную структуру комплексов в исследуемом кристалле. Масс-спектральное исследование показало, что выход комплексов зависит от концентрации легирующей примеси в кристалле. В свете работы [15] представляло интерес рассмотрение масс-спектрометрических данных для Bi₂Se₃ с целью выявления возможных молекулярных форм, в которых может находиться это соединение в твердом растворе на основе PbSe [16]. Ниже приведены формы газообразных молекул, полученных в [16] с помощью масс-спектрального анализа при температурах 633–778 К. В парогазовой фазе над твердым Bi₂Se₃ обнаружены следующие формы молекул Bi, Bi₂, BiSe и Se₂. Если предположить, что такие комплексы молекулярного типа существуют в твердой фазе, то уменьшение микротвердости,

коэффициента термо-ЭДС, рост электро- и теплопроводности при высоком содержании Bi_2Se_3 можно связать с заполнением катионных вакансий атомами Bi с образованием дефектов типа Bi'''_{V} . Образование комплексов BiSe приводит к смещению с квазибинарного разреза $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ в сторону разреза $\text{PbSe} - \text{BiSe}$. При этом образуются дефекты замещения донорного типа $\text{Bi}^{\bullet}_{\text{Pb}}$. Комплексы типа Se_2 мало вероятны, так как введение Se должно было бы изменить тип проводимости с *n*- на *p*-тип, однако, тип проводимости не менялся во всей исследованной концентрационной области. Таким образом, концентрационные зависимости термоэлектрических свойств определяются различным характером разупорядочения кристаллической решетки твердого раствора на основе PbSe при небольшой концентрации Bi_2Se_3 и при значительной его концентрации, находящейся, однако, в пределах области твердого раствора.

Заключение

Методами РФА, измерения термоэлектрических свойств и микротвердости исследованы тройные соединения с моноклинными решетками, принадлежащие к гомологическому ряду $[(\text{PbSe})_5]_m[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]_n$, а также сплавы твердых растворов с кубической решеткой типа NaCl на основе PbSe. Показано, что важную роль в понижении решеточной теплопроводности в соединениях $[(\text{PbSe})_5]_m[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]_n$ играет эффективное рассеяние фононов на потенциальных барьерах на границах между слоевыми фрагментами: $[(\text{PbSe})_5]$ и $[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]$, а также на точечных дефектах донорного типа. Напряжения кристаллической решетки, возникающие при сопряжении слоевых фрагментов $[(\text{PbSe})_5]$ и $[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]$ в структуре соединений $[(\text{PbSe})_5]_m[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]_n$, приводят к искажениям решетки вблизи границ этих фрагментов и также способствуют понижению κ_{ph} .

Показано, что термоэлектрические свойства сплавов твердых растворов на основе PbSe с кубической решеткой сильно зависят от содержания Bi_2Se_3 . На концентрационных зависимостях термоэлектрических свойств обнаружены аномалии вблизи 5 – 7 мол.% Bi_2Se_3 . По-видимому, существуют два механизма вхождения Bi_2Se_3 в решетку твердого раствора и его влияния на такие структурно чувствительные свойства, как микротвердость и решеточную теплопроводность. Первый механизм работает при небольшом содержании Bi_2Se_3 и приводит к образованию катионных вакансий, а второй механизм проявляется при приближении к границе области твердых растворов на основе PbSe и связан с образованием комплексов.

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. Елагина Е.И. Исследование системы $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$. Труды 4-го совещания по полупроводниковым материалам. Сб. Вопросы металлургии и физики полупроводников. М.: Изд. АН СССР, 1961, с. 153 – 158.
3. Агаев К.А., Талыбов А.Г., Семилетов С.А. Электронографическое исследование структуры $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$. *Кристаллография*, 1966, т. 11, № 5, с. 736 – 740.
4. Агаев К.А., Семилетов С.А., Электронографическое исследование структуры PbBi_2Se_4 . *Кристаллография*, 1968, т. 13, № 2, с. 258 – 260.
5. Имамов Р.М., Семилетов С.А., Пинскер З.Г. Некоторые вопросы кристаллохимии полупроводников с октаэдрической и смешанной координацией атомов. *Кристаллография*, 1970, т. 15, № 2, с. 287 – 293.
6. Zhang Y., Wilkinson A.P., Lee P.L. et al. Determining metal ion distributions using resonant scattering at very high-energy K-edges: Bi/Pb in $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$. *J. of Applied Crystallography*, 2005, v. 38, p. 433 – 441.
7. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Земсков В.С. Рентгенографическое исследование тройных слоистых соединений в системе $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$. *Неорган. материалы*, 2008, т. 44, № 9, с. 1046 – 1050.
8. Liu H., Chang L.L.Y. Lead and Bismuth Chalcogenide Systems. *Amer. Miner.*, 1994, v. 79, p. 1159 – 1166.
9. Takagi J., Takeuchi Y. The Crystal Structure of Lillianite. *Acta Crystallog. B*, 1972, v. 28, no. 2, p. 649 – 651.
10. Takeuchi Y., Takagi J. The structure of Heyrovskiyite ($6 \text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$). *Proc. Japan Acad.* 1974, v. 50, no. 1, p. 76 – 79.
11. Takeuchi Y., Takagi J. The Role of Twinning on Composition in the $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ Series. *Proc. Japan Acad.*, 1974, v. 50, no. 10, p. 843 – 847.
12. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П. и др. Состав и свойства соединений системы $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$. *Неорган. материалы*, 2010, т. 46, № 2, с. 158 – 164.
13. Семилетов С.А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы. *Кристаллография*, 1976, т. 21, № 4, с. 752 – 757.
14. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник под ред. акад. А.В.Новоселовой. М.: Наука, 1979, 338 с.
15. Фистуль В.И. Сильно легированные полупроводники. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1967, 416 с.
16. Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука, 1977, 112 с.

Земсков Виктор Сергеевич — Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, 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, 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, Санкт-Петербург, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики полупроводников и термоэлектричества.

Авилов Евгений Семенович — Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, 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, 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, научный сотрудник. Специалист в области полупроводникового материаловедения E-mail: nihezina@imet.ac.ru.