

УДК 539.2.

## Термоелектричні властивості і кристалохімія дефектної підсистеми твердих розчинів на основі PbS

Б.К.Остафійчук, Р.І.Запужляк, В.М.Шперун, І.М.Іванишин,  
Р.Я.Михайльонка, М.В.Пиц

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті ім. В. Стефаника.  
Івано-Франківськ. 76000. Україна.*

Досліджено залежність питомої електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта термоерс ( $\alpha$ ) і питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) твердих розчинів PbS – Tl, PbS – TlS та PbS – Tl<sub>2</sub>S від складу. Запропоновано кристалоквазіхімічний опис дефектної підсистеми основної метриці твердих розчинів. Визначено склади, що характеризуються максимальними значеннями термоелектричних параметрів.

**Ключеві слова:** сульфід свинцю, термоелектрика, кристалоквазіхімія, дефекти.

*Стаття постуила до редакції 1.03.2000; прийнята до друку 4.05.2000.*

### I. Вступ

Сполуки  $A^{IV}B^{VI}$  – перспективні напівпровідникові матеріали для створення термоелектричних пристроїв, які працюють в інтервалі температур від кімнатної до 800-900 K [1]. Ефективність використання термоелектричного матеріалу в першу чергу визначається можливістю досягнення високих значень основних термоелектричних параметрів: коефіцієнта термоерс –  $\alpha$ , питомої електропровідності –  $\sigma$ , питомої термоелектричної потужності –  $\alpha^2\sigma$ , а також термоелектричної добротності –  $Z = \alpha^2\sigma/\chi$ , де  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності [2]. Одним із можливих шляхів підвищення  $Z$  матеріалів є введення ізовалентних атомів заміщення при утворення твердих розчинів [3]. При цьому можна досягнути як збільшення  $\alpha(\sigma)$ , так і суттєвого зменшення коефіцієнта теплопровідності  $\chi$  за рахунок зростання розсіювання фононів [4].

В даній статті досліджено залежність термоелектричних властивостей твердих розчинів на основі сульфиду свинцю (PbS –

Tl, PbS – TlS, PbS – Tl<sub>2</sub>S) від складу.

Методами кристалоквазіхімії описано дефектний стан кристалів.

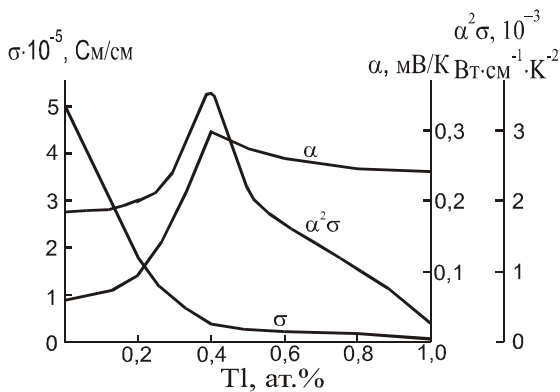
### II. Експеримент і результати

Зразки для дослідження синтезували із окремих елементів високого ступеня чистоти (не нижче 99,999 % основного компонента) у вакуумованих ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$  Па) кварцевих ампулах. Після чого зразки піддавалися гомогенізуючому відпалу при температурах перетектик відповідних розрізів на протязі 500 год. із наступним гартуванням у крижаній воді [5].

Фазовий аналіз зразків проводили методами диференціального термічного аналізу, рентгенографії. Термоелектричні параметри визначали компенсційним методом у постійних електричних і магнітних полях.

Встановлено, що у системі PbS – Tl область гомогенності складає 0,2-0,5 мол.% Tl в інтервалі температур 300 – 700 К відповідно. При цьому питома електропровідність дещо змінюється, а коефіцієнт термоерс має тенденцію до зростання із збільшенням вмісту талію (рис.1). Максимум термоелектричної потужності спостерігається біля границі області розчинності (рис.1).

Для системи PbS – TlS існування



**Рис.1.** Залежність питомої електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта термо-е.р.с. ( $\alpha$ ) та питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) системи PbS – Tl від складу.

гомогенної області залежить від температури і складає 5-8 мол.% TlS при 300-500 К відповідно. Збільшення вмісту TlS веде до зростання коефіцієнта термо-е.р.с., питомої електропровідності та питомої термоелектричної потужності (рис.2).

Тверді розчини у системі PbS – Tl<sub>2</sub>S займають незначну долю розрізу: 0,5-0,8 мол.% Tl<sub>2</sub>S при 300-700 К відповідно. Питома електропровідність для цієї області зменшується на порядок, а коефіцієнт термоерс і питома термоелектрична

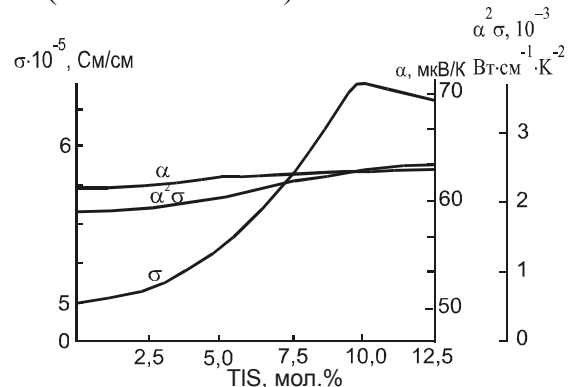
потужність зростають і характеризуються явно вираженим максимумом біля границі області гомогенності (рис.3).

### III. Кристалоквазіхімія дефектів

Метод кристалоквазіхімічного підходу полягає у суперпозиції кристалохімічного складу із основною матрицею [6,7].

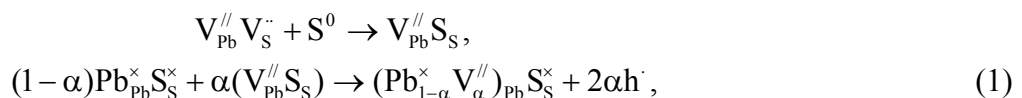
#### 3.1. Нестехіометричний сульфід свинцю

Кристалоквазіхімічний склад сульфїду свинцю отримуємо накладанням кристалохімічного складу на антиструктуру основної матриці  $V_{Pb}^{//} V_S^{..}$ , де  $V_{Pb}^{//}$  – двократноіонізована негативна вакансія свинцю (катіонна вакансія),  $V_S^{..}$  – двократноіонізована позитивна вакансія сірки (аніонна вакансія).



**Рис. 2.** Залежність питомої електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта термо-е.р.с. ( $\alpha$ ) та питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) системи PbS– TlS від складу

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного PbS з надлишком сірки (p-PbS) у границях області гомогенності записується за допомогою таких рівнянь:



тут  $\alpha$  – відхилення від стехіометрії.

Як бачимо, збагачений сіркою PbS містить у катіонній підгратці значну кількість власних дефектів – заряджених вакансій свинцю і дірок.

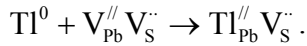
#### 3.2. Дефектоутворення при утворенні

твердих розчинів.

Розглянемо як впливає утворення твердих розчинів на основі PbS на процеси дефектоутворення та зміну термоелектричних параметрів матеріалу.

##### 3.2.1. Тверді розчини PbS – Tl. Накладання

легуючого елемента на антиструктуру приведе до утворення кластера згідно схеми:



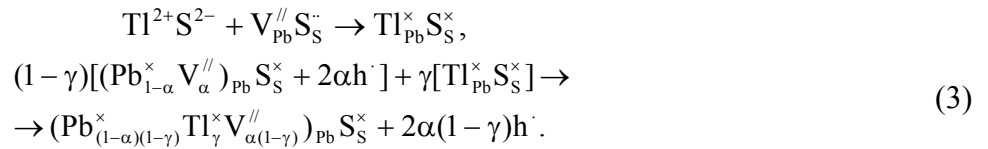
Суперпозиція цього кластера із основною матрицею (у розрахунку на 1 моль) описується співвідношеннями:

$$(1 - \beta)[(Pb_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{//})_{Pb} S_S^{\times} + 2\alpha h^{\cdot}] + \beta[Tl_{Pb}^{//} V_S^{\cdot\cdot}] \rightarrow (Pb_{(1-\alpha)(1-\beta)}^{\times} Tl_{\beta}^{\times} V_{\alpha(1-\beta)}^{//})_{Pb} (S_{1-\beta}^{\times} V_{\beta}^{\cdot\cdot})_S + 2\alpha(1 - \beta)h^{\cdot} + 2\beta e^{\cdot} \quad (2)$$

Тут  $\beta$ -мольна доля талію. Як видно із (2) легування чистим талієм р-PbS веде до зменшення кількості катіонних вакансій і концентрації дірок, що і є причиною зменшення питомої електропровідності  $\sigma$  і зростання коефіцієнта термоерс  $\alpha$  (рис.1).

Крім того легування талієм обумовлює генерування аніонних вакансій (2).

3.2.2. *Тверді розчини PbS – TlS.* При легуванні сульфідом талію процеси дефектоутворення можна описати:

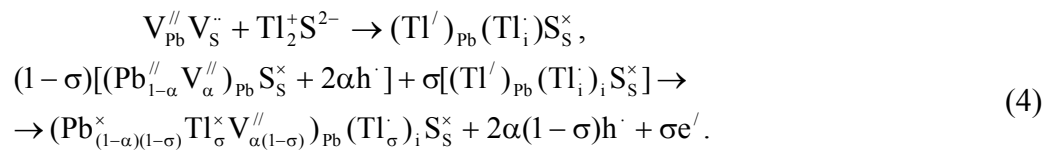


Таким чином у нашому випадку маємо значне зменшення концентрації катіонних вакансій і дірок. Зменшення концентрації вільних носіїв є причиною зростання коефіцієнта термоерс (рис.2). деяке зростання питомої електропровідності (рис.2) може бути обумовлене тим, що “заліковування” катіонних вакансій основної матриці згідно (3) веде до

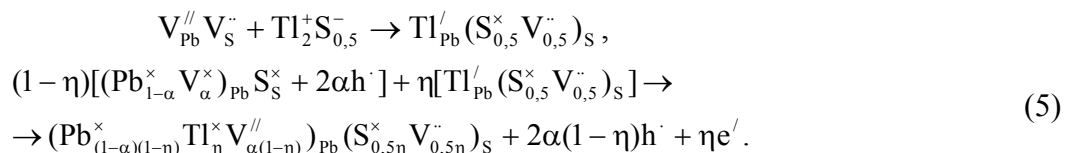
збільшення рухливості основних носіїв.

3.2.3. *Тверді розчини PbS – Tl<sub>2</sub>S.* Утворення твердих розчинів з точки зору кристалоквазіхімії може реалізовуватися двома шляхами: із збереженням стехіометрії у легуючій сполуці за халькогеном (А) і за металом (В).

У випадку стехіометрії за сіркою (А):



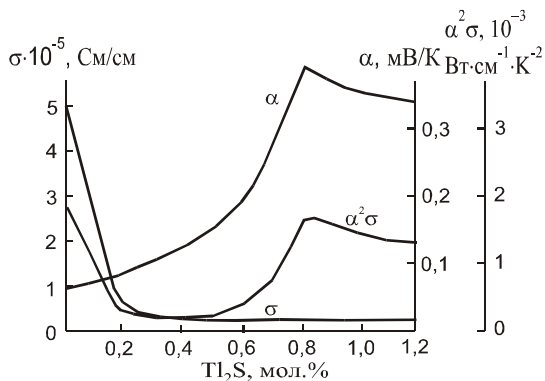
У випадку стехіометрії за талієм (В):



Аналізуючи вирази (4) і (5), можна стверджувати про те, що обидва механізми (А) і (В) утворення дефектної підсистеми задовільнено пояснюють залежність термоелектричних параметрів кристалів

твердих розчинів PbS – Tl<sub>2</sub>S із зміною складу (рис.3). Так, атоми талію, заміщаючи свинець у вузлах кристалічної ґратки, приводять до зменшення концентрації носіїв р-типу і до зменшення росту коефіцієнта

термоерс (рис.3).



**Рис. 3.** Залежність питомої електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта термоерс ( $\alpha$ ) та питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) системи PbS – Tl<sub>2</sub>S від складу.

Співставлення максимальних значень  $\alpha^2\sigma$  для PbS – 0,4 мол.% Tl ( $0,35 \cdot 10^{-3}$  Вт·см<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup>, рис.1), PbS – TlS ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  Вт·см<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup>, рис.2) і PbS – 0,8 мол.% Tl<sub>2</sub>S ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  Вт·см<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup>, рис.3) говорить про те, що зміною дефектної

підсистеми основної матриці ізовалентним заміщенням у катіонній підґратці можна ефективно модифікувати термоелектричні параметри сульфїду свинцю. Пр цьому максимальні значення питомої термоелектричної добротності має сульфїд свинцю легований талїєм.

#### IV. Висновки

4.1. Показано, що утворення твердих розчинів PbS – Tl, PbS – TlS і PbS – Tl<sub>2</sub>S приводить до зменшення катіонних вакансій і концентрації дірок, що є причиною зростання коефіцієнта термоерс і питомої термоелектричної добротності.

4.2. Найбільшим значенням питомої термоелектричної добротності характеризується твердий розчин PbS – 0,4 мол.% Tl.

- [1] Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>. Наука. М. (1975).
- [2] Л.И.Анатычук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. Наукова думка. К. (1979).
- [3] Д.М.Фреїк. Термоелектрика та термоелектричні матеріали // Фізика і хімія твердих тіл, 7, сс. 3-24 (1999).
- [4] В.М.Шперун, Д.М.Фреїк, Р.І.Запукхляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Плаї. Івано-Франківськ (2000).
- [5] Н.Р.Файзуллина, З.М.Латыпов, В.П.Савельев. Твердые растворы на основе PbS в системе Te-Pb-S // Неорганические материалы, 19(4), сс.678-679 (1983).
- [6] Д.М.Фреїк, В.В.Прокопів, М.О.Галушак, М.В.Пиц, Г.Д.Матеїк. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>. Плаї. Івано-Франківськ (2000).
- [7] С.С.Лісняк, Д.М.Фреїк, М.О.Галушак, В.В.Прокопів, І.М.Іванишин, В.В.Борик. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенїдів свинцю // Фізика і хімія твердого тіла, 1(1), сс.131-134 (2000).

### Thermoelectric properties and crystal chemistry of the defective subsystem of solid solutions on the PbS basis

В.К.Остафійчук, Р.І.Запукхляк, В.М.Шперун, І.М.Іванисчын,  
Р.Я.Мучайльонка, М.В.Пыц

Physics and chemistry institute at the Precarpathian University named by V.Stefanyk, 76025, Ivano-Frankivsc, Shevchenko str., 57

The relation of electrical conductivity ( $\sigma$ ), factor thermo-e.d.f. ( $\alpha$ ) and thermoelectric power ( $\alpha^2\sigma$ ) of the solid solutions PbS-Tl, PbS-TlS and PbS-Tl<sub>2</sub>S from a structure is investigated. It is crystallizing kvazychemistry the description of the defective subsystem of the basic matrix of solid solutions. The structures are established, which one are characterized by maximum ratings of thermoelectric parameters.