

УДК 539.2

Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, І.М. Іванишин  
**Термоелектричні властивості і дефектна підсистема  
твердих розчинів PbTe-Eu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>**

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

Досліджено залежність питомої електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта термо-е.р.с. ( $\alpha$ ), питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) та термоелектричної добротності ( $Z$ ) твердого розчину на основі PbTe-Eu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> від складу. Запропоновано кристалоквазіхімічний опис дефектної підсистеми основної матриці та проаналізовано найбільш імовірні механізми його утворення. Визначено склад, що характеризується оптимальними значеннями термоелектричних параметрів.

**Ключові слова:** телурид свинцю, телурид європію, термоелектрика, дефекти, октаедричні, тетраедричні порожнини.

Стаття постуила до редакції 17.08.2001; прийнята до друку 3.09.2001

## I. Вступ

Телурид свинцю є базовим матеріалом для термоелектричних перетворювачів, що функціонують у середній області температур [1]. Одним із перспективних напрямків підвищення термоелектричної ефективності  $Z$  ( $Z=\alpha^2\sigma\chi^{-1}$ ,  $\alpha$  – коефіцієнт термо-е.р.с.,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності) матеріалу є заміщення атомів основної матриці атомами інших хімічних елементів. При цьому, створюються додаткові центри розсіювання фононів (теплові коливання кристалічної ґратки), що і веде до зменшення  $\chi$ , а отже – збільшення термоелектричної ефективності [1,2].

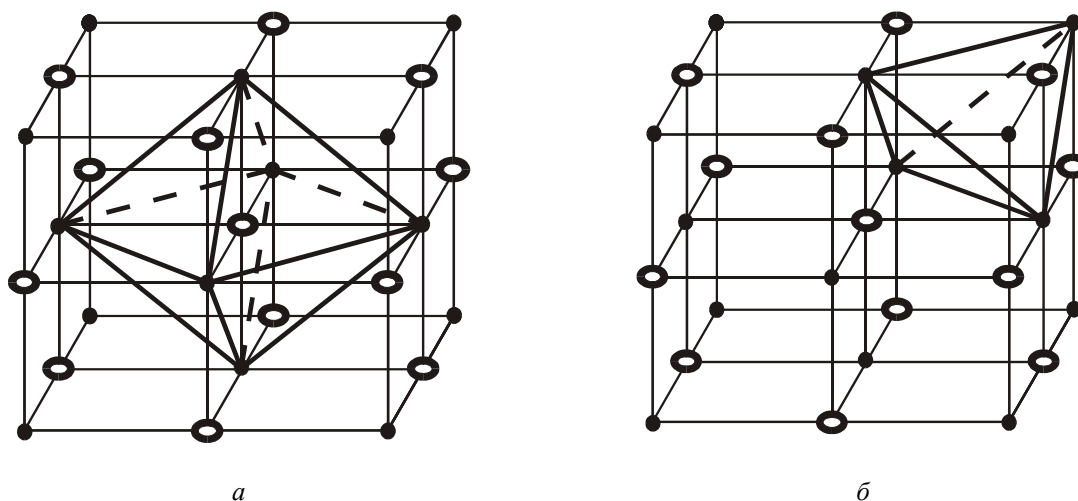
Телурид свинцю кристалізується у структурі типу NaCl,  $a_0=6,452$  Å. Ця структура характеризується октаедричним (О) і тетраедричним (Т) оточенням атомів свинцю і телуру (рис. 1). Октаедричні і тетраедричні радіуси атомів свинцю і телуру складають

$r_{\text{OPb}}=1,62$  Å,  $r_{\text{TPb}}=1,46$  Å,  $r_{\text{OTe}}=1,64$  Å,  
 $r_{\text{TTe}}=1,34$  Å, відповідно [3].

Крім того, для структури кухонної солі існують октаедричні (ОП) і тетраедричні (ТП) порожнини. При цьому ОП – це вакансії телуру у катіонній (Pb) чи свинцю в аніонній (Te) підґратках відповідно ( $r_{\text{OP}}=3,25$  Å). Тетраедричні порожнини – незайняті місця у тетраедричному оточенні свинцю чи телуру ( $r_{\text{TP}}=2,81$  Å).

## II. Експеримент і результати

Телурид свинцю з телуридом європію Eu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, згідно результатів робіт [4], утворює обмежений ряд твердих розчинів (рис. 2). При 1123 К у твердих розчинах концентрація Eu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> складає 6 мол.% і при зменшенні температури до кімнатної плавно зменшується до 5 мол.% (рис. 2). Із збільшенням вмісту телуриду європію у твердому розчині (PbTe)<sub>1-x</sub>(Eu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, у межах

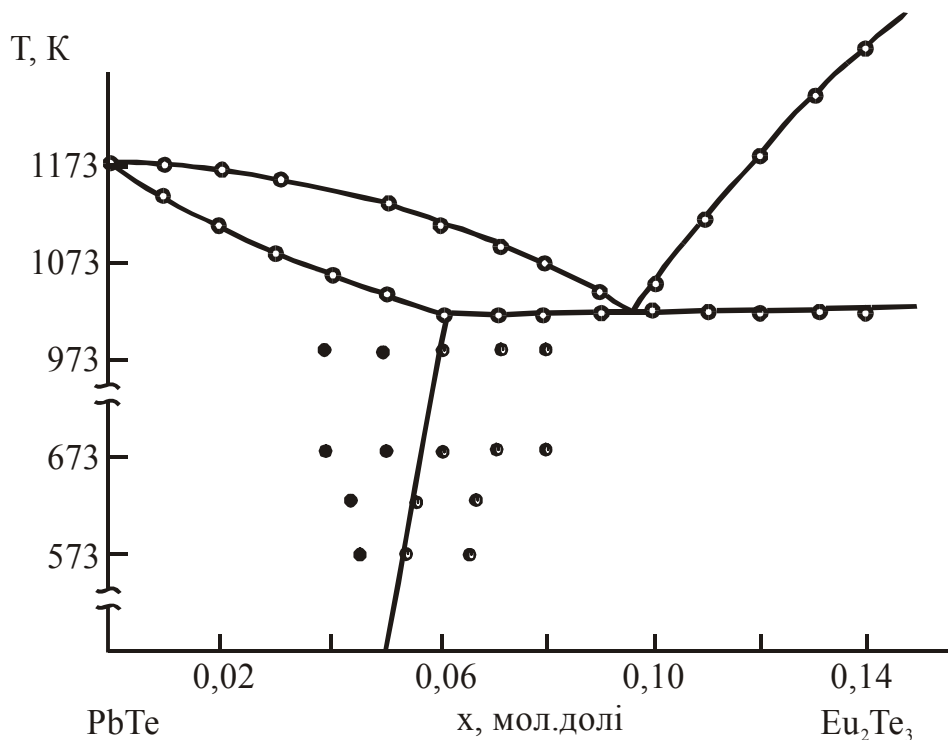


**Рис. 1.** Кристалічна структура телуриду свинцю з октаедричними (а) і тетраедричними (б) порожнинами:  $\bigcirc$  - Pb,  $\bullet$  - Te.

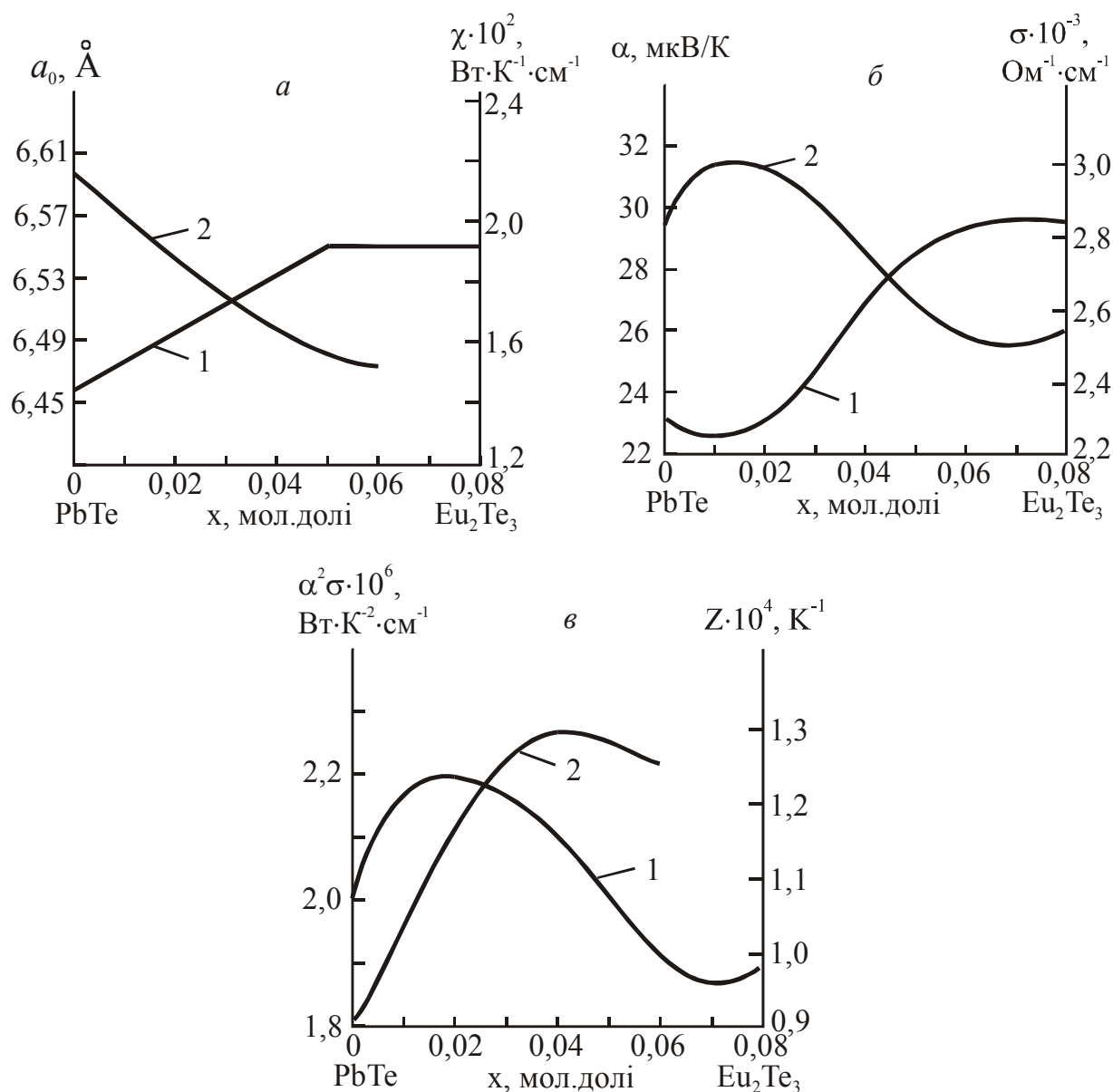
області гомогенності, мають місце зростання параметра ґратки (рис. 3,а – крива 1) і зменшення коефіцієнта теплопровідності (рис. 3,а – крива 2). Питома електропровідність ( $\sigma$ ) (рис. 3,б – крива 1), і коефіцієнт термо-е.р.с. ( $\alpha$ ) (рис.3,б – крива 2) змінюється немонотонно зі складом.

телуриду свинцю  $\text{Eu}_2\text{Te}_3$  приводить до зростання термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) (рис. 3,в – крива 1) та термоелектричної добротності ( $Z$ ) (рис. 3,в – крива 2). Оптимальне значення термоелектричної добротності має твердий розчин складу  $(\text{PbTe})_{0,96}(\text{Eu}_2\text{Te}_3)_{0,04}$  ( $Z=1,296 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ).

Зауважимо, що незначне легування



**Рис. 2.** Фазова T-x-діаграма рівноваги системи PbTe-Eu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [4].



**Рис. 3.** Концентраційна залежність параметра ґратки  $a_0$  (а – 1), теплопровідності  $\chi$  (а – 2), електропровідності  $\sigma$  (б – 1), коефіцієнта термо-е.р.с.  $\alpha$  (б – 2) та термоелектричної потужності  $\alpha^2 \sigma$  (в – 1) і термоелектричної ефективності  $Z$  (в – 2) від вмісту  $Eu_2Te_3$  у твердому розчині  $PbTe-Eu_2Te_3$  [4].

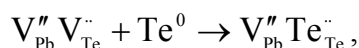
### III. Кристалохімія атомних дефектів

Для пояснення природи утворення твердого розчину  $PbTe-Eu_2Te_3$  нами використано кристалоквазіхімічний підхід [5].

Кристалоквазіхімічний метод опису процесів дефектоутворення полягає у накладанні кристалоквазіхімічного кластеру

на основну матрицю. Кристалоквазіхімічний кластер отримуємо накладанням кристалохімічних складових на антиструктуру  $V_{Pb}'' Te_{Te}^{\bullet\bullet}$  сполуки  $PbTe$ .

Кристалохімічне представлення телуриду свинцю р-типу (надлишок телуру) описується такими рівняннями:





Тут  $V_{Pb}''$  – двократноіонізована негативна вакансія свинцю (катіонна вакансія);  $V_{Te}^{\cdot\cdot}$  – двократноіонізована позитивна вакансія телуру (аніонна вакансія);  $h^{\cdot}$  – концентрація дірок;  $\beta$  – відхилення від стехіометрії.

$$[p_0] = \frac{[2\beta] \cdot 4 \cdot 10^{24}}{a_0^3} [\text{см}^{-3}],$$

де  $p_0$  початкова концентрація дірок у  $PbTe$ , яка складала  $[p_0] = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Із співвідношення (1) видно, що діркова провідність телуриду свинцю пов'язана із зарядженими вакансіями у катіонній підгратці ( $V_{Pb}''$ ). У нашому представленні вакансії свинцю  $V_{Pb}''$ , найбільш імовірно, є не що інше як октаедричні пустоти в оточенні телуру (рис. 1).

Утворення твердого розчину може відбуватися різними механізмами. Найбільш імовірними є такі два: заміщення атомами Європію октаедричних пустот (вакансій свинцю) (**I**) та вкорінення атомів Європію у

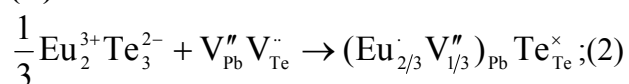
міжвузля, тобто тетраедричні пустоти (**II**).

Проаналізуємо ці кристалоквазіхімічні реакції.

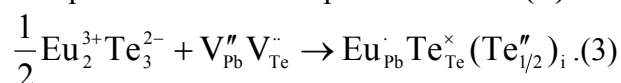
### 3.1. Механізм заміщення

Суперпозиція кристалохімічного складу легуючої сполуки ( $Eu_2^{3+}Te_3^{2-}$ ) на антиструктуру основної матриці ( $V_{Pb}'' Te_{Te}^{\cdot\cdot}$ ) утворює кристалохімічний кластер. Тут необхідно розрізнити два можливі варіанти для легуючого кластеру:

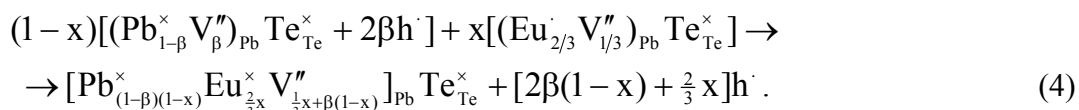
–збереження стехіометрії за халькогеном (**A**):



–збереження стехіометрії за металом (**B**):

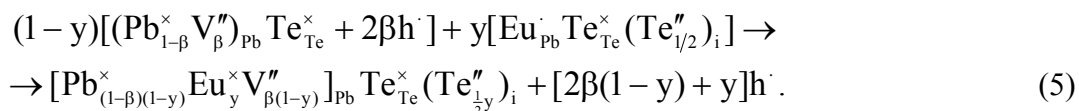


**3.1.a.** При збереженні стехіометрії у легуючому кластері за телуром (**IA**):



В цьому випадку (**IA**) має місце пряме заміщення  $Eu$  октаедричних пустот  $Pb$  і зростання катіонних вакансій  $i$ , як наслідок, збільшення концентрації дірок.

**3.1.б.** Механізм заміщення при збереженні стехіометрії за металом у легуючому кластері (**IB**):

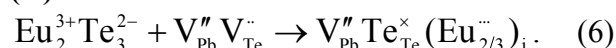


При цьому крім заміщення Європієм свинцю як  $i$ , у випадку (**IA**), має місце зменшення концентрації катіонних вакансій  $i$  утворення міжвузлового телуру.

### 3.2. Механізм вкорінення.

**3.2.a.** При збереженні стехіометрії за телуром легуючий кластер буде мати вигляд

(**A**):



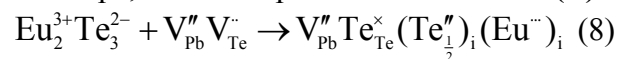
Кристалоквазіхімічна реакція утворення дефектів у твердому розчині  $PbTe-Eu_2Te_3$  запишеться як (**IIA**):

$$(1-z)[(\text{Pb}_{1-\beta}^{\times} \text{V}_{\beta}^{\prime\prime})_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2\beta h] + z[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} (\text{Eu}_{2/3}^{\prime\prime})_i] \rightarrow \\ \rightarrow [\text{Pb}_{(1-\beta)(1-z)}^{\times} \text{V}_{\beta(1-z)+z}^{\prime\prime}]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} [\text{Eu}_{2/3}^{\prime\prime}]_i + 2\beta(1-z)h \quad (7)$$

Тут мають місце зростання катіонних вакансій і вкорінення Eu у тетраедричні порожнини. Концентрація дірок при цьому зростає.

**3.2.6.** При вкоріненні легуючого

кластера, стехіометричного за металом (**B**):



кристалоквазіхімічне рівняння буде мати вигляд (**ПВ**):

$$(1-k)[(\text{Pb}_{1-\beta}^{\times} \text{V}_{\beta}^{\prime\prime})_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2\beta h] + k[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} (\text{Te}_{1/2}^{\prime\prime})_i (\text{Eu}^{\prime\prime})_i] \rightarrow \\ \rightarrow [\text{Pb}_{(1-\beta)(1-k)}^{\times} \text{V}_{\beta(1-k)+k}^{\prime\prime}]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} [\text{Te}_{1/2}^{\prime\prime}]_i [\text{Eu}_z^{\prime\prime}]_i + 2\beta(1-k)h \quad (9)$$

Таким чином, при цьому механізмі утворення твердих розчинів, мають місце: зростання кількості катіонних вакансій, вкорінення телуру, який служить донорним центром, вкорінення європію у тетраедричні порожнини, який є акцептором, зростання концентрації основних носіїв.

#### IV. Аналіз результатів

Враховуючи, що атомний радіус Eu складає, згідно різних оцінок  $r_{\text{Eu}}=1,826-1,85 \text{ \AA}$ , а свинцю  $r_{\text{Pb}}=1,80-1,90 \text{ \AA}$  і телуру  $r_{\text{Te}}=1,087-1,40 \text{ \AA}$  [3], можна припустити, що європій заміщає октаедричні пустоти свинцю у дірковому телуриді свинцю. Тобто реалізуються механізми заміщення, які описуються кристалоквазіхімічними рівняннями (4) і (5). Це реально і тому, що радіуси октаедричних порожнин у структурі PbTe значно більші, ніж радіуси тетраедричних порожнин ( $r_{\text{Oрb}}(r_{\text{Oтe}}) > r_{\text{Tрb}}(r_{\text{TTe}})$ ).

Уточнення механізму заміщення (**IA** чи **IB**) європієм свинцю можна далі зробити, аналізуючи зміну параметра ґратки (рис.3,а – крива 1). Так, зокрема, при реалізації механізму заміщення із збереженням стехіометрії у легуючому кластері за телуром (**IA**) зростають катіонні вакансії ( $x \gg \beta$ ,  $\beta \approx 4 \cdot 10^{-4}$  ат. долі)(4), що повинно приводити до зменшення параметра ґратки. На експерименті ж спостерігається його зростання (рис. 3,а –

крива 1) в області існування твердого розчину PbTe-Eu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Виходячи з цього слідує, що переважаючим є механізм **IB** – заміщення європієм свинцю при збереження стехіометрії у легуючому кластері за металом (5). Тут зменшення концентрації катіонних вакансій (октаедричних порожнин в підґратці телуру) і утворення міжвузлового телуру неодмінно приведуть до зростання параметра ґратки, що і спостерігається на експерименті (рис.3,а – крива 1).

#### V. Висновки

На основі одержаних результатів встановлено:

1. Збільшення вмісту телуриду європію у твердому розчині  $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{Eu}_2\text{Te}_3)_x$ , в межах області гомогенності, обумовлює зростання параметра ґратки, зменшення коефіцієнта теплопровідності, а коефіцієнт термо-е.р.с. і питома електропровідність змінюються немонотонно.
2. Оптимальне значення термоелектричної добротності ( $Z=1,296 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) має твердий розчин складу  $(\text{PbTe})_{0,96}(\text{Eu}_2\text{Te}_3)_{0,04}$ .
3. Утворення твердого розчину PbTe-Eu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> здійснюється шляхом заміщення європієм свинцю, при якому має місце зменшення концентрації катіонних вакансій і утворення міжвузлового телуру.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Плай, Івано-Франківськ (2000).
- [2] Л.И. Анатычук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. Наукова думка, К. (1979).
- [3] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография, **21**(4), сс. 752-758 (1976).
- [4] И.О. Насибов, Т.И. Султанов, В.К. Валиев, С.М. Алиджанова. Свойства твердых растворов  $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{Eu}_2\text{Te}_3)_x$  ( $x < 0,14$ ) // *Неорганические материалы*, **22**(5), сс. 515-517 (1986).
- [5] С.С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).

D.M. Freik, R.Ya. Mykhailonka, I.M. Ivanyshyn

### **Thermoelectric Properties and Defect Subsystem of Solid Solution PbTe-Eu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>**

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The dependence of specific electrical conductivity ( $\sigma$ ), efficient thermal electromotive force ( $\alpha$ ), and specific thermal capacity from composition of both solid solution PbTe-Gd<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and PbTe-Tb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> is investigated. Is proposed the crystal-quasychemistry describe of defects subsystem of the bases matrix of solid solution. The composition with optimal value of thermoelectric parameters is determined.