

УДК 246.481.24:544.022.384.2

ISSN1729-4428

Л.Й. Межиловська, Л.Д. Юрчишин

Механізми утворення твердих розчинів та точкові дефекти термоелектричного матеріалу на основі GeTe-Bi₂Te₃

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
вул.Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail:freik@pu.if.ua

Приведено результати дослідження фазових діаграм рівноваги та фізико-хімічних властивостей бінарної системи Ge-Te, сполуки GeTe та твердих розчинів GeTe-Bi₂Te₃. Вперше запропоновано кристалоквазіхімічні формули, розглянуто різні механізми утворення та проаналізовано дефектну підсистему твердих розчинів GeTe-Bi₂Te₃.

Ключові слова: германій телурид, бісмут телурид, тверді розчини, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття постуила до редакції 20.12.2006; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Германій і бісмут телуриди – ефективні термоелектричні матеріали в середньотемпературному (600-950) К (GeTe) і низькотемпературному (100-600) К (Bi₂Te₃) інтервали відповідно [1]. Зауважимо, що якщо Bi₂Te₃

характеризується достатньо високою термоелектричною добротністю z ($z = \alpha^2 \sigma \chi^{-1}$, де α – коефіцієнт термо-е.р.с., σ – питома теплопровідність, χ – коефіцієнт теплопровідності) $(2,1-2,6) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при (300-320) К, то максимальна z GeTe порівняно невелика і складає тільки $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при (820-870) К (рис 1, а). Значно кращі термоелектричні характеристики мають сплави на їх основі. Так, зокрема сплав складу 0,95 GeTe – 0,05 Bi₂Te₃ при температурі (700 - 800)К має термоелектричну добротність вже $(1,6 - 1,7) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (рис. 1, б) [2].

Не дивлячись на достатньо значну кількість публікацій [3-6], ще до цього часу залишається до кінця не виявленою природа дефектної підсистеми термоелектричного матеріалу, яка, без сумніву, визначає весь комплекс його фізико – хімічних властивостей.

В даній роботі розглянуто основні кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів у системі GeTe – Bi₂Te₃ на основі германій телуриду, запропоновано їх кристалоквазіхімічні формули, зроблено аналіз дефектної підсистеми.

I. Фазові діаграми рівноваги, фізико-хімічні властивості германій телуриду і твердих розчинів GeTe-Bi₂Te

У системі Ge-Te утворюється тільки одна хімічна сполука – германій монотелурид (GeTe) за

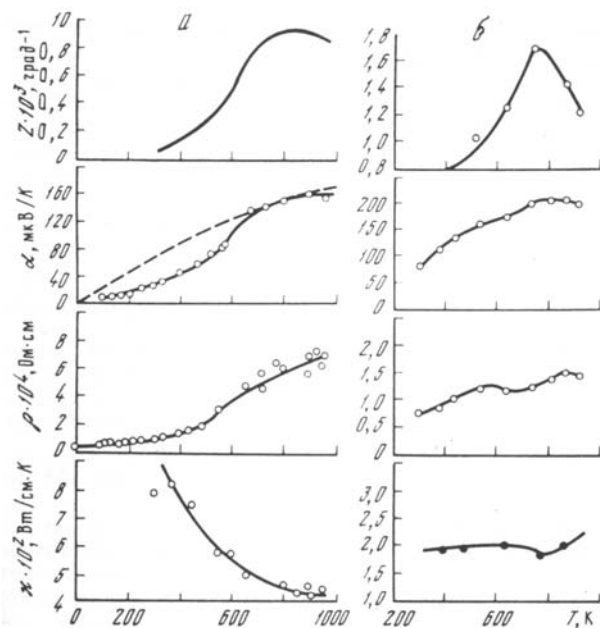


Рис.1. Температурні залежності термоелектричної добротності (Z), коефіцієнта термо-е.р.с. (α), питомого опору (ρ) і теплопровідності (χ) GeTe стехіометричного складу (а) і із 5 мол.% Bi₂Te₃ (б) [2].

перитектичною реакцією при температурі (998 ± 3) К. Між GeTe і Te існує евтектика при 85 ат. % Te (рис. 2) [7].

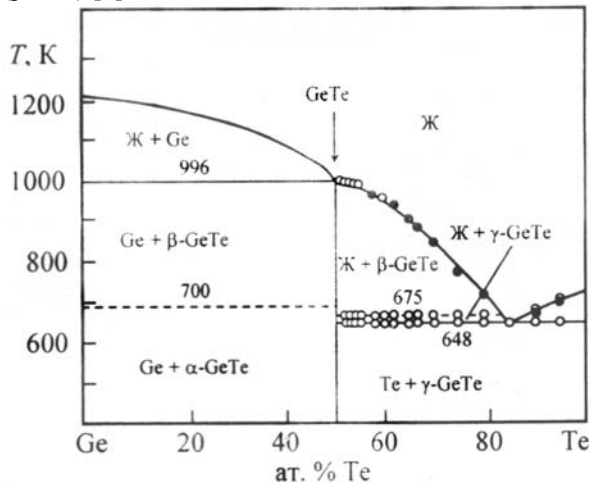


Рис. 2. Фаова т-х – діаграма рівноваги системи Ge-Te [7].

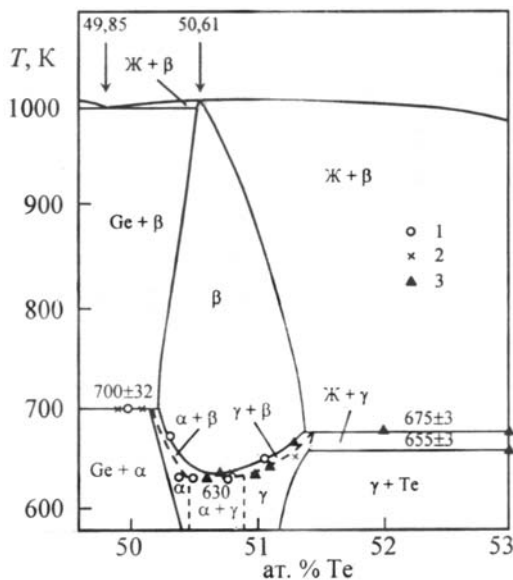


Рис. 3. Область гомогенності германій телуриду: 1 – ділатометрія; 2 – електричні вимірювання; 3 – ДТА [3].

Германій телурид – типовий представник бертолідних фаз змінного складу. Область гомогенності GeTe повністю зміщена на бік Телуру (рис. 3). У межах області гомогенності $Ge_{1-x}Te_x$ існує три поліморфні модифікації германій телуриду: високотемпературна кубічна типу NaCl (β) (просторова група $Fm\bar{3}m$), яка стабільна при температурах вище ніж $T_k=(640-700)K$; дві низькотемпературних – ромбоєдрична (α) (просторова група $R\bar{3}m$) і ромбічна (γ) (структурний тип SnS). Область гомогенності β -GeTe лежить у межах (50,3-51,5) ат. % Te; α -GeTe – (0,503-0,505) ат. % Te; γ -GeTe – (0,509-0,512) ат. % Te. Згідно рис. 3 видно, що α -фаза утворюється за перитектоїдною реакцією $Ge+\beta$ -GeTe \rightleftharpoons α -GeTe при (700 ± 3) К і існує в області складів поблизу межі області гомогенності з боку Ge. В області складів (50,5-50,9) ат. % Te має

місце евтектоїдний розпад $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ при температурі (629 ± 4) К. Ромбічна γ -фаза GeTe утворюється за перитектичною реакцією $\beta + \gamma \rightarrow \alpha$ при температурі (675 ± 3) К і існує в області складів поблизу межі гомогенності з боку Te. Нестійкість кубічної β -фази GeTe пов'язують із геометричним фактором – малим відношенням іонних радіусів катіона і аніона [8].

При заміщенні іонів Германію (іонний радіус $0,65 \text{ \AA}$) іонами Бісмуту із більшим іонним радіусом ($1,2 \text{ \AA}$) має місце ущільнення “рихлої” структури GeTe, що веде до зменшення T_k і покращення термоелектричних параметрів основної матриці [7]. Основним фактором при цьому, що обумовлює деяке збільшення термоелектричної добротності таких сплавів є зменшення теплопровідності за рахунок електронної і ґраткової складових і заміни фонон-фононної взаємодії, яка переважає у нелегованому матеріалі, до домішкової у сплавах [1,7].

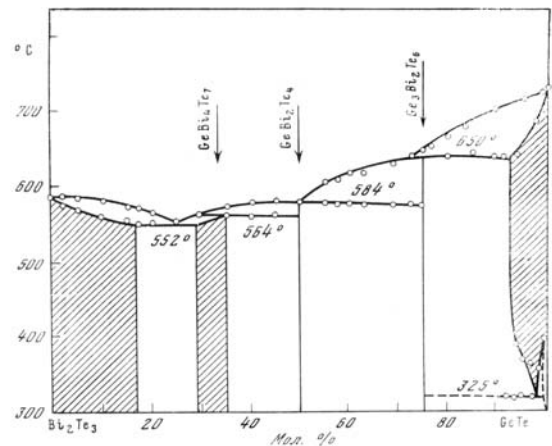


Рис. 4. Т – х – фаова діаграма рівноваги системи Ge-Te – Bi_2Te_3 [9].

Фаова Т-х діаграма рівноваги системи GeTe – Bi_2Te_3 наведена на рис. 4. Область розчинності на основі германій телуриду обмежена і залежить від температури. Так, згідно даних [7] максимальна розчинність відповідає розрізу $Ge_{0,975}Te-Bi_2Te_3$ і складає ~6,8 ат.% Ві при 820К і 4,2 ат.% Ві при 770К. На концентраційних залежностях розрізів $Ge_{0,975}Te-Bi_2Te_3$ і $GeTe-Bi_2Te_3$ можна виділити області малих концентрацій Ві (до ~1 ат.%), у межах яких властивості змінюються дещо по іншому, як для наступних складів (рис. 5): різке зменшення основних носіїв (p) (рис. 5 – криві 2) та незначну зміну термо – Е.Р.С. (α) (рис.5 – криві 3) [6]. Характер зміни мікротвердості (H) визначається відхиленнями від стехіометричного складу. Так, зокрема, якщо для стехіометричного складу вона зростає (рис.5а – крива 1), то для збагаченого на халькоген має тенденцію до деякого зменшення (рис.5б – крива 1). При подальшому збільшенні вмісту Ві, коефіцієнт термо – Е.Р.С. (α) для досліджуваних розрізів зростає (рис.5а,б – криві 3), а концентрація носіїв (p) і мікротвердість (H) ведуть себе по-різному - (рис.5б – крива 1,2). Так, якщо для стехіометричного GeTe концентрація продовжує спадати (рис. 5,а – крива 2), то для $Ge_{0,975}Te-Bi_2Te_3$ – не змінюється (рис. 5,б –

крива 2). Для мікротвердості має місце протилежний характер: у випадку стехіометричного складу Н не змінюється (рис. 5,а – крива 1), а для збагаченого на Телур – різко зростає із подальшою стабілізацією (рис. 5,б – крива 1).

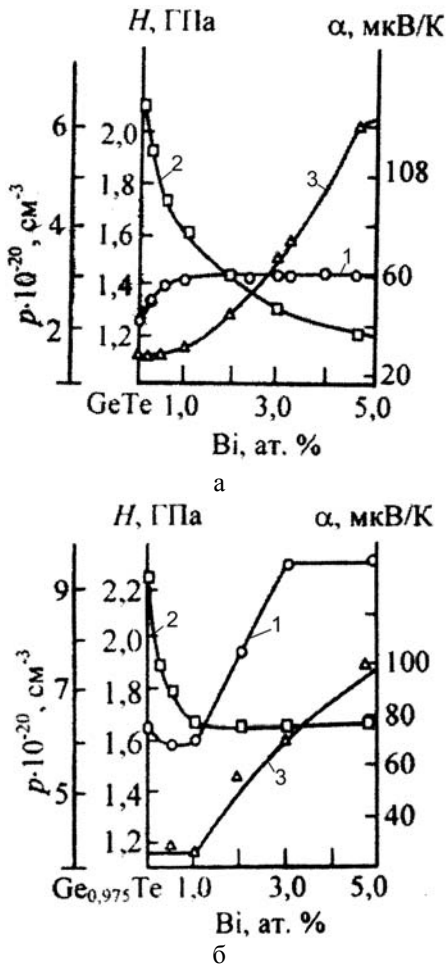


Рис. 5. Залежність мікротвердості (H-1), концентрації носіїв (p-2), коефіцієнта термо – Е.Р.С. (α-3) від вмісту Бі вздовж розрізів GeTe - Bi₂Te₃ [а] та Ge_{0,975}Te - Bi₂Te₃ (б). [6].

II. Кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів GeTe-Bi₂Te₃.

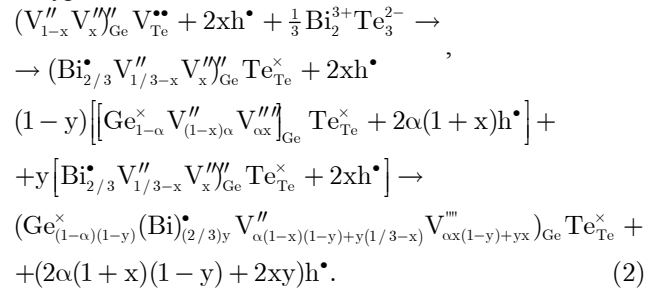
Для систем GeTe-Bi₂Te₃ можна запропонувати декілька варіантів механізму утворення твердих розчинів: заповнення Бісмутом двозарядних вакансій Германію; заповнення Бісмутом чотиризарядних вакансій Германію; одночасне заповнення дво- та чотиризарядних вакансій Германію; вкорінення атомів Бісму в тетраедричні порожнини щільної упаковки підгратки Телуру; утворення комплексів (Bi⁺³ - V_{Ge}⁻²)⁺ з виділенням фази Bi₂Te₃.

За умови, що у германій телуриді наявні як дво-, так і чотиризарядні вакансії Германію (V_{Ge}⁻², V_{Ge}⁻⁴), його анти структурою згідно [10] буде

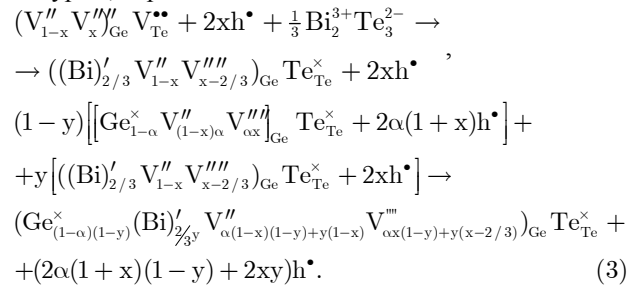


де “.”, “.” – позитивний і негативний заряди, x – величина диспропорціювання вакансій Германію, V_{Te}^{..} – вакансія Телуру, h[•] – дірки.

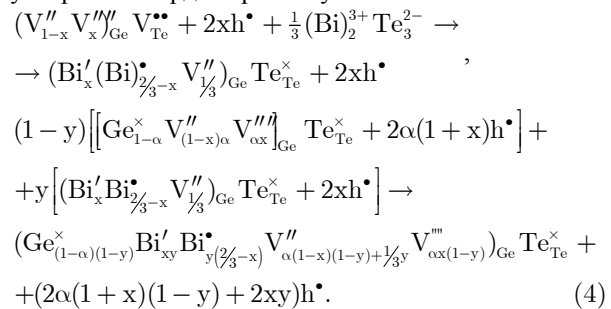
У випадку заповнення двозарядних вакансій у катіонній підгратці при збереженні стехіометрії за Телуром матимемо:



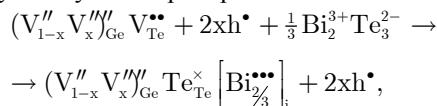
При реакції заміщення Бісмутом чотиризарядних вакансій Германію Bi⁺³ + V_{Ge}⁻⁴ ↔ Bi_{Ge}⁻¹ у твердих розчинах GeTe-Bi₂Te₃ за умови, що атомний вміст домішки у сполуці не перевищує концентрацію вакансій у даному зарядовому стані і стехіометрії за Телуром, отримаємо:



У випадку одночасного заповнення дво- та чотиризарядних вакансій у катіонній підгратці матимемо таке кристалоквазіхімічне рівняння утворення твердого розчину:



Для випадку, коли утворення твердого розчину проходить за механізмом укорінення Бісму Bi_i⁺³ в тетраедричні порожнини оточення Телуру структури GeTe при збереженні стехіометрії за Телуром у легуючому кластері отримаємо:



$$(1-y) \left[\left[\text{Ge}_{1-\alpha}^{\times} V_{(1-x)\alpha}'' V_{\alpha x}'' \right]_{\text{Ge}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2\alpha(1+x)h^{\bullet} \right] + \\ + y \left[\left(V_{1-x}'' V_x'' \right)_{\text{Ge}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} \left[\text{Bi}_{\frac{2}{3}}^{\bullet\bullet\bullet} \right]_i + 2xh^{\bullet} \right] \rightarrow \\ \left(\text{Ge}_{(1-\alpha)(1-y)}^{\times} V_{\alpha(1-x)(1-y)+(1-x)y}'' V_{\alpha x(1-y)+xy}'' \right)_{\text{Ge}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} \left[\text{Bi}_{\frac{2}{3}}^{\bullet\bullet\bullet} \right]_i + \\ + (2\alpha(1+x)(1-y) + 2xy)h^{\bullet}. \quad (5)$$

$$(1-y) \left[\left[\text{Ge}_{1-\alpha}^{\times} V_{(1-x)\alpha}'' V_{\alpha x}'' \right]_{\text{Ge}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2\alpha(1+x)h^{\bullet} \right] + y \left[\left(V_{1-x-\frac{1}{2}(2-x)}'' \text{Bi}'_x \right)_{\text{Ge}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} \left[\text{Bi}_{\frac{2}{3-x}}^{\bullet\bullet\bullet} V_{\frac{1}{2}(2-x)}'' \right]_c + 2xh^{\bullet} \right] \rightarrow \\ \left(\text{Ge}_{(1-\alpha)(1-y)}^{\times} \text{Bi}'_{xy} V_{\alpha(1-x)(1-y)+y(\frac{2}{3}-\frac{1}{2}x)}'' V_{\alpha x(1-y)}'' \right)_{\text{Ge}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} \left[\text{Bi}_{\frac{2}{3-x}}^{\bullet\bullet\bullet} V_{\frac{1}{2}(2-x)}'' \right]_c + (2\alpha(1+x)(1-y) + 2xy)h^{\bullet} \rightarrow \quad (6) \\ \left(\text{Ge}_{(1-\alpha)(1-y)}^{\times} \text{Bi}^{\times}_{xy} V_{\alpha(1-x)(1-y)+y(\frac{2}{3}-\frac{1}{2}x)}'' V_{\alpha x(1-y)}'' \right)_{\text{Ge}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} \left[\text{Bi}_{\frac{2}{3-x}}^{\times} V_{\frac{1}{2}(2-x)}^{\times} \right]_c + (2\alpha(1+x)(1-y) + \frac{4}{3}y)h^{\bullet} + 3xye'.$$

Тут y – вміст Bi_2Te_3 (мол.доли), $\text{Ge}_{\text{Ge}}^{\times}, \text{Te}_{\text{Te}}^{\times}$ – Германій і Телур у вузлах кристалічної ґратки, α – відхилення від стехіометричного складу у германій телуриді.

III. Аналіз результатів дослідження

Результати проведених розрахунків концентрації дефектів ($N_V - V_{\text{Ge}}^{-2}, V_{\text{Ge}}^{-4}$), носіїв струму (p), згідно кристалоквазіхімічних формул (2)-(6) для різних механізмів утворення твердих розчинів приведено на рис 6-рис. 8.

На концентраційних залежностях при заповненні Бісмуту катіонних вакансій у зарядовому стані V_{Ge}^{-4} має місце зменшення концентрації акцепторних центрів V_{Ge}^{-4} (рис. 6, а – крива 3), вільних носіїв заряду (p) (рис. 6, а – крива 1). Одночасне заповнення катіонних вакансій Бісмуту у станах V_{Ge}^{-2} і V_{Ge}^{-4} супроводжується зростанням концентрації як двозарядних вакансій V_{Ge}^{-2} (рис. 6, б – крива 2), так і числа вільних носіїв заряду p -типу (рис. 6, б – крива 1).

Це обумовлене тим, що частина йонів домішок у електровалентному стані Bi^{+3} , заповнюючи двозарядні катіонні вакансії V_{Ge}^{-2} , має тільки три валентних електрони і, щоб укомплектувати чотири двоелектронних зв'язки із сусідніми атомами Ge, необхідно зайняти один електрон з якого-небудь сусіднього атома Германію. У результаті в кристалі утворюється позитивна дірка.

При механізмі вкорінення Бісмуту у тетрапорожнини щільної упаковки Телуру структури GeTe процес дефектоутворення супроводжується значним зростанням кількості катіонних вакансій як у зарядовому стані V_{Ge}^{-2} , так і в зарядовому стані V_{Ge}^{-4} , що призводить до різкого зростання концентрації вільних носіїв заряду (рис. 7).

У цьому випадку утворення твердих розчинів

При певному співвідношенні катіонних вакансій і йонів Бісмуту можливим є механізм утворення комплексів $(\text{Bi}_i^{+3} - V_{\text{Ge}}^{-2})^{+1}$ із наступним виділенням фази Bi_2Te_3 за рівнянням

$\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ супроводжується також зростанням концентрації дефектів акцепторного типу – вкорінені йонів Бісмуту $(\text{Bi}_i^{+3})_i$, які виконуючи роль електронних пасток, спричинюють утворення додаткової кількості носіїв p -типу.

При виділенні у твердому розчині комплексу Bi_2Te_3 має місце зменшення концентрації носіїв струму (p) (рис. 8 – крива 1), чотиризарядних вакансій Германію V_{Ge}^{-4} (рис. 8 – крива 3) та деяке зростання двозарядних вакансій V_{Ge}^{-2} .

З метою уточнення механізму утворення твердого розчину $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ порівнюємо результати проведених розрахунків згідно кристалоквазіхімічних формул (2)-(6) (рис 6-рис. 8) із даними експерименту (рис. 5). Так, зокрема, одночасне заповнення Бісмуту як двозарядних так і чотиризарядних вакансій Германію ((4), рис. 6,б) чи вкоріненні домішки Bi в тетраедричні порожнини підґратки Телуру основної матриці GeTe ((5), рис. 7) суперечить експериментам, які передбачають зменшення концентрації дірок (рис. 5,а,б – крива 2). Залишаються можливими два інші механізми утворення твердих розчинів: заповнення Bi тільки чотиризарядних вакансій Германію ((3), рис. 6,а); утворення комплексу $(\text{Bi}_i^{+3} - V_{\text{Ge}}^{-2})^{+1}$ з виділенням фази Bi_2Te_3 ((6), рис. 8). У цих випадках концентрація дірок різко спадає (рис. 6,а; рис. 8 – криві 1), що співпадає з експериментом (рис. 5,а,б – криві 2). Це пов'язано з тим що Бісмут (конфігурація валентних електронів $6s^2 6p^3$), заміщаючи Германій (конфігурація валентних електронів $4s^2 4p^2$) дає додатковий один електрон в зону провідності на кожний атом домішки, який компенсує одну дірку і приводить до зменшення холлівської концентрації носіїв. Виділення ж комплексу суттєво не впливає на зміну електронної підсистеми основної матриці. При цьому тільки зменшується маса твердого розчину за рахунок сегрегації нової фази, що може сповільнювати різке зменшення холлівської концентрації. Зменшення концентрації вільних носіїв заряду приводить до зростання коефіцієнта термо-

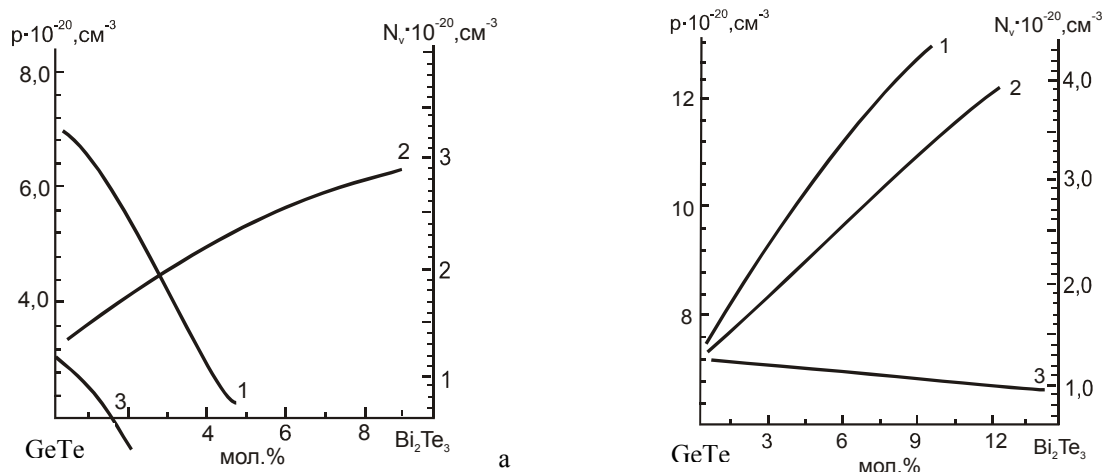


Рис. 6. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду (p – 1), двозарядних вакансій Германію (V_{Ge}^{-2} – 2), чотиризарядних вакансій Германію (V_{Ge}^{-4} – 3) у твердих розчинах GeTe-Bi₂Te₃ при механізмі заповнення Бісмутом чотиризарядних вакансій германію ($Bi^{+3} \rightarrow V_{Ge}^{-4}$) (а) та одночасного заповнення Бісмутом катіонних вакансій ($Bi^{+3} \rightarrow V_{Ge}^{-2} + V_{Ge}^{-4}$) (б).

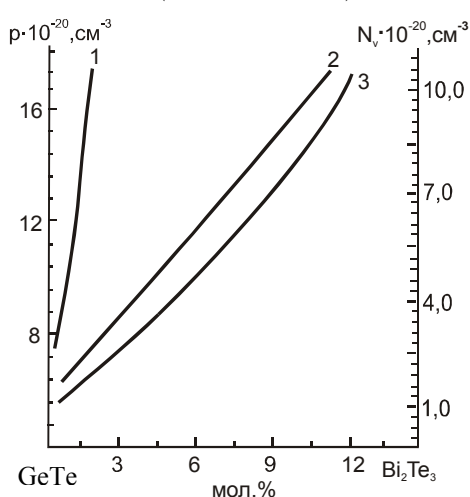


Рис. 7. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду (p – 1), двозарядних вакансій Германію (V_{Ge}^{-2} – 2), чотиризарядних вакансій Германію (V_{Ge}^{-4} – 3) у твердих розчинах GeTe-Bi₂Te₃ при механізмі вкорінення домішок Бісмуту (Bi) в тетраедричні порожнини підґратки Телуру.

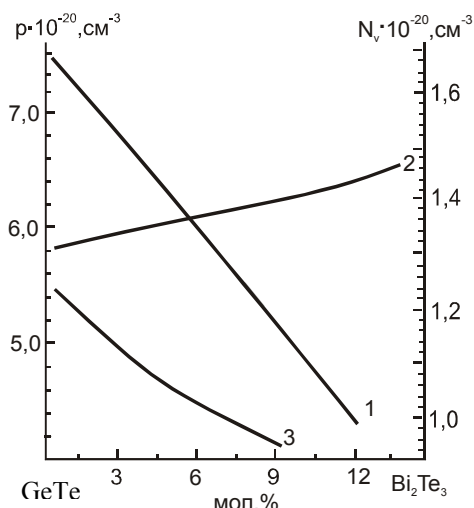


Рис. 8. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду (p – 1), двозарядних вакансій Германію (V_{Ge}^{-2} – 2), чотиризарядних вакансій Германію (V_{Ge}^{-4} – 3) у твердих розчинах GeTe-Bi₂Te₃ при утворенні комплексів $(Bi^{+3} - V_{Ge}^{-2})^{+1}$.

Е.Р.С., що і має місце на експерименті (рис. 5,а,б – криві 3). Різну поведінку мікротвердості для стехіометричної (рис. 5,б) і нестехіометричної (рис. 5,а) сполуки із збільшенням вмісту Bi₂Te₃ можна пов'язати із деформаційними процесами кристалічної ґратки, які спричиняють ріст напружень і відповідно, мікротвердості.

Висновки

- Зроблено аналіз фазових діаграм рівноваги та приведено залежності “властивості-склад” і, запропоновано кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів p-GeTe-Bi₂Te₃.
- Встановлено, що основним механізмом утворення

твердих розчинів p-GeTe-Bi₂Te₃ є заміщення атомами Бісмуту вакансій Германію V_{Ge}^{-4} при малих дозах домішкової сполуки та комплексоутворення $(Bi^{+3} - V_{Ge}^{-2})^{+1}$ з наступним виділенням фази Bi₂Te₃ при вмісті Bi більше 1,0 ат.%.
3. Розраховано залежності концентрації точкових дефектів (V_{Ge}^{-2} , V_{Ge}^{-4}) та вільних носіїв (p) для p-GeTe-Bi₂Te₃ від вмісту Bi₂Te₃ для різних механізмів утворення твердого розчину.

Автори вдячні проф. Фрейку Д.М. за постановку задачі дослідження та обговорення їх результатів.

Робота частково фінансується кафедральним проектом (Державний реєстраційний номер 0107U06768).

Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Юрчишин Л.Д. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Е.К. Иорданишвили. Термоэлектрические источники питания. Советское радио. М.: 148 с (1968).
- [2] R.C.Miller. Survey of known thermoelectric.-Fr:Heikes R.R. Ure R.W. Thermoelectricity: Science and engineering. N.Y.: Futersci.publ. pp.434-439 (1961).
- [3] Н. Х. Абрикосов, О. Т. Карпинский, Л. Е.Шелимова, М. А. Коржуев. Физико – химические исследования теллурида германия в области фазовых переходов. Неорганические материалы. **13**(12), сс.2160 –2164 (1977).
- [4] М.А. Коржуев. Теллурид германия и его физические свойства. Наука, М.: 103 с. (1986).
- [5] Е.И. Рогачова, С.А. Лаптев, Л.Д. Дудкин, А.В. Коломыец, А.Г. Обыдков. Зависимости состав-свойство твердых растворов на основе GeTe в системе Ge-Bi-Te. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. **22**(11), сс. 1827-1831 (1986).
- [6] Д.И. Блецкан. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. Т.1. «Закарпаття» Ужгород: 290 с. (2004).
- [7] Г.Б. Бокій Кристаллохимия. М.: МГУ. 460 с. (1960).
- [8] Твердые растворы в полупроводниковых системах. Справочник. Наука, М.: 197 с. (1978).
- [9] Л.Й. Межиловська, Л.Д. Юрчишин Кристалохімічний аналіз дефектної підсистеми нестехіометричного германій телуриду // Фізика і хімія твердого тіла **8**(2), сс. 327-331 (2007).

L.Yo. Mezhylovska, L.D. Yurchyshyn

Solid Solution Mechanisms of Formation and Point Defects of Thermo-Electric Material on the Basis of GeTe-Bi₂Te₃

*Physical-Chemical Institute at the 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

The results of research of phases diagrams of equilibrium and physical and chemical properties of the binary system of Ge-Te, and compound of GeTe and GeTe-Bi₂Te₃ solid solution are shown. Crystal-quasi chemical formulas are first offered, the different mechanisms of formation are considered and the imperfect subsystem of solid solutions of GeTe-Bi₂Te₃ is analysed.