

Влияние лантана на транспортные свойства оксиселенидов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$

© Д.С. Панкратова¹, А.П. Новицкий¹, К.В. Кусков¹, И.А. Сергиенко¹, Д.В. Лейбо¹,
А.Т. Бурков², П.П. Константинов², В.В. Ховайло¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
119049 Москва, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: d.pankratova@misis.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Представлены результаты исследования транспортных свойств оксиселенидов химического состава $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) p -типа проводимости. По температурным зависимостям удельного электросопротивления, концентрации и подвижности носителей заряда было выявлено, что замещение ионов Bi^{3+} на ионы La^{3+} приводит к увеличению концентрации носителей заряда, предположительно, за счет генерации дырок, обусловленной формированием вакансий висмута с увеличением степени замещения.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47552.10

1. Введение

В последние несколько лет оксидные термоэлектрические материалы привлекают значительное внимание научного сообщества за счет их низкой стоимости, нетоксичных элементов, входящих в состав, высокой термической и химической стабильности [1–4]. Оксихалькогениды химического состава LnCuChO (где Ln — трехвалентные ионы La, Bi, Nd и др.; Ch — ионы халькогенидов, такие как S, Se или Te) кристаллизуются по структурному типу ZrCuSiAs с пространственной группой $P4/nmm$. Их кристаллическая структура состоит из слоев $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$, чередующихся со слоями $(\text{Ln}_2\text{O}_2)^{2+}$ вдоль оси c тетрагональной ячейки. Слои $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ являются проводящими слоями, управляя свойствами которых можно достигать высоких значений электропроводности, в то время как слои $(\text{Ln}_2\text{O}_2)^{2+}$ способствуют сильному рассеянию фононов, что приводит к низким значениям теплопроводности для соединений этого семейства [5–10]. Одними из наиболее перспективных в последнее время считаются оксиселениды химического состава BiCuSeO , которые обладают высокими термоэлектрическими характеристиками благодаря сочетанию природно низкой теплопроводности и относительно высоких значений коэффициента термоэдс и электропроводности [11–13]. Это обусловлено более узкой запрещенной зоной по сравнению с соединениями, в которых на месте Bi находится ион редкоземельного элемента [14–16].

В данной работе было исследовано влияние замещения ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} на транспортные свойства оксиселенида $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) в интервале температур 80–473 К. В предыдущих работах было показано, что дно зоны проводимости преимущественно определяется $6p$ -орбиталями атомов

висмута, в то время как потолок валентной зоны обусловлен гибридизацией между $3d$ -орбиталями меди и $4d$ -орбиталями селена [15,17,18]. Изменять положение дна зоны проводимости можно с помощью замещения ионов Bi^{3+} редкоземельными ионами Ln^{3+} , более того, было показано что подобное замещение приводит к увеличению ширины запрещенной зоны и увеличению подвижности носителей заряда [19].

2. Образцы и методы исследования

Образцы химического состава $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0, 0.02, 0.04$ и 0.06) были синтезированы методом двухступенчатого твердофазного синтеза с последующим спеканием методом искрового плазменного спекания. В качестве исходных реагентов были использованы мелкодисперсные порошки Bi_2O_3 , Bi, Cu, Se и La_2O_3 . Стехиометрическая смесь порошков была смешана при помощи планетарной микромельницы (Fritsch Pulverisette 7 premium line), после чего образцы были спрессованы при комнатной температуре и подвергались отжигу в запаянной кварцевой ампуле в течение 8 ч при температуре 573 К в вакууме. После первой ступени синтеза был проведен размол полученных образцов, которые затем вновь подвергались холодному прессованию и отжигу при температуре 973 К в течение 12 ч в запаянной кварцевой ампуле. С целью получения объемных образцов высокой плотности, полученные образцы измельчались в планетарной микромельнице в течение 8 ч в атмосфере аргона со скоростью 300 об/мин. Затем проводилось искровое плазменное спекание (SPS Labox 650, Sinter Land) порошков в графитовой пресс-форме диаметром 12.7 мм в течение 5 мин при одноосном давлении 50 МПа и температуре 973 К, скорость нагрева

и охлаждения были 50 и 20 К/мин соответственно. Полученные объемные образцы в форме цилиндра отжигались в атмосфере аргона в течение 6 ч при 973 К.

Фазовый состав был исследован методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Дифрей 401 с использованием излучения $\text{CrK}\alpha$ ($\lambda = 2.2911 \text{ \AA}$). Погрешность при определении фазового состава не превышала 5%. Концентрация и подвижность носителей заряда определялись из измерений эффекта Холла по формулам $p = 1/eR_H$ и $\mu = \sigma R_H$, где p — концентрация носителей заряда (см^{-3}), R_H — константа Холла ($\text{см}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$), μ — подвижность носителей заряда ($\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), σ — электропроводность ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [20,21].

3. Результаты исследований

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) после отжига. Все основные пики могут быть проиндексированы как характерные пики BiCuSeO со структурой ZrSiCuAs .

На рис. 2 представлены зависимости удельного электросопротивления от температуры. Для всех образцов наблюдался рост электросопротивления с ростом температуры. Из рис. 2 видно, что с ростом концентрации лантана значение электросопротивления снижается во всем интервале температур, что может быть связано с формированием дополнительных вакансий висмута при увеличении степени замещения [19,22–24]. Кроме этого, при высоких температурах значения холловской подвижности носителей заряда для всех образцов являются практически одинаковыми (рис. 3), в то время как концентрация носителей заряда возрастает с увеличением содержания лантана (рис. 4).

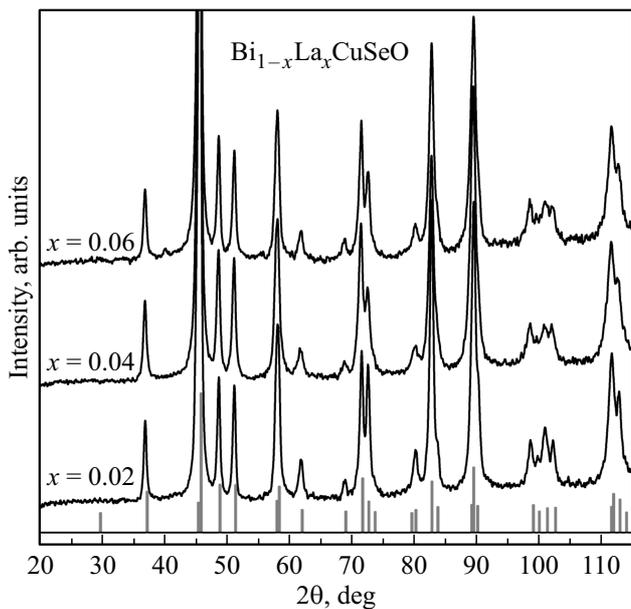


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$).

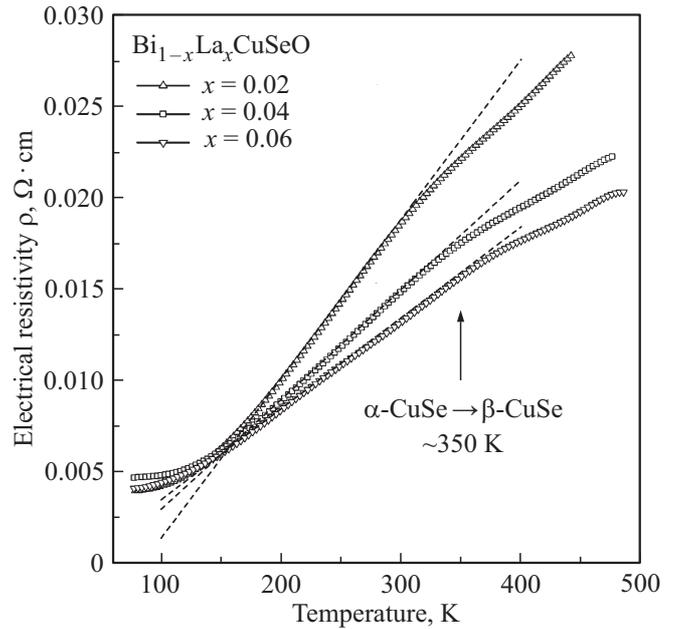


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления от температуры для $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$).

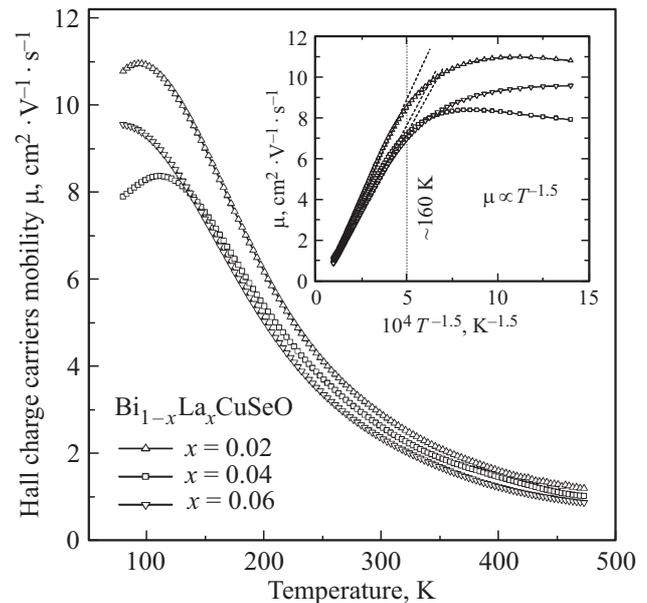


Рис. 3. Температурная зависимость подвижности носителей заряда для $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$). На вставке — температурная зависимость подвижности в координатах $\mu - T^{-1.5}$.

По нашему мнению, такое изменение транспортных свойств $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ может быть обусловлено возникновением дополнительных вакансий висмута при его замещении лантаном, как это было показано в других работах [22–25]. Наряду со снижением энергии формирования вакансий Bi при допировании исходного соединения (см., например, [25]) наличие фазы CuSe также может

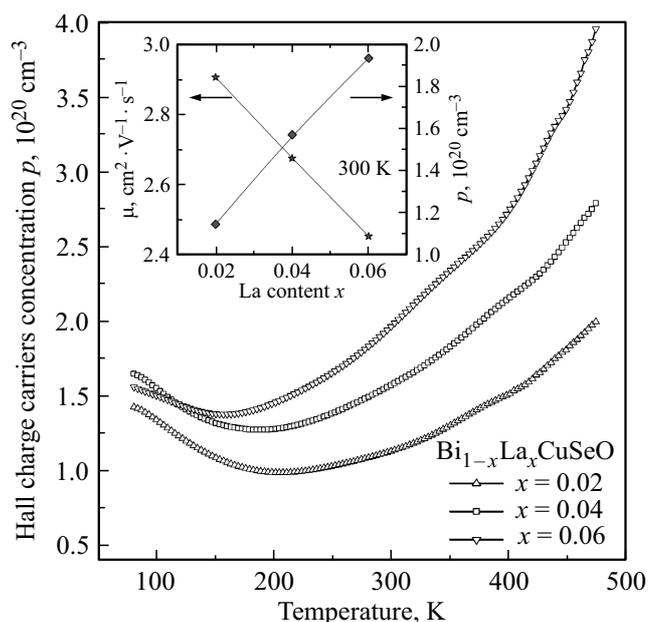


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации носителей заряда для $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$). На вставке — концентрационные зависимости подвижности и концентрации носителей заряда при 300 К.

способствовать возникновению дополнительных вакансий висмута, как было показано в работе [24]. Несмотря на то, что рентгенофазовый анализ (рис. 1) указывает на то, что все образцы являются однофазными, косвенным подтверждением наличия примесной фазы CuSe в $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ является изменение наклона кривых электросопротивления для всех образцов в окрестности 350 К, что, по-видимому, соответствует структурному фазовому переходу из α в β фазу CuSe (рис. 2). Однако стоит отметить, что количество данной фазы не превышает 5% (рис. 1). Учитывая то, что BiCuSeO является полупроводниковым соединением p -типа, увеличение количества вакансий висмута приводит к увеличению концентрации носителей заряда, так как дая вакансия висмута генерирует три дырки в соответствии с реакцией $2\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO} \rightarrow (\text{Bi}_{2-2x}\text{O}_2)^{2(1-3x)+} + (\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-} + 6xh^+$. Стоит также отметить, что для всех образцов при температурах выше 160 К преобладает рассеяние носителей заряда на акустических фонах (см. вставку на рис. 3).

Соединения данного семейства чувствительны к стехиометрии и их транспортные свойства могут сильно варьироваться за счет образования дефектов или вакансий по меди, висмуту или кислороду [22–24, 26–28]. Более того, наличие вакансий может сильно зависеть от метода синтеза и выбора параметров термической обработки. Полученные в данной работе результаты показывают, что уменьшение электросопротивления обусловлено ростом концентрации носителей заряда (см. вставку на рис. 4), предположительно, вызванного образованием вакансий висмута.

4. Заключение

Исследованы транспортные свойства объемных образцов оксиселенидов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) p -типа проводимости в интервале температур 80–473 К. Было выявлено, что замещение ионов Bi^{3+} на ионы La^{3+} приводит к уменьшению удельного электросопротивления в результате роста концентрации носителей заряда, в свою очередь обусловленного формированием вакансий висмута при увеличении степени замещения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ „МИСиС“.

Список литературы

- [1] C. Barreateau, D. Berardan, N. Dragoe. *J. Solid State Chem.*, **222**, 53 (2015).
- [2] F. Li, T.-R. Wei, F. Kang, J.-F. Li. *J. Mater. Chem. A*, **1**, 11942 (2013).
- [3] J.W. Fergus. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 525 (2012).
- [4] Y. Yin, B. Tudu, A. Tiwari. *Vacuum*, **146**, 356 (2017).
- [5] K. Ueda, K. Takafuji, H. Hosono. *J. Solid State Chem.*, **170**, 182 (2003).
- [6] H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto. *Nature Materials*, **6**, 129 (2007).
- [7] K. Ueda, H. Hosono, N. Hamada. *J. Appl. Phys.*, **98**, 043506 (2005).
- [8] K. Ueda, K. Takafuji, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono, H. Hiramatsu, M. Hirano, N. Hamada. *J. Appl. Phys.*, **102**, 113714 (2007).
- [9] K. Ueda, K. Takafuji, H. Hiramatsu, H. Ohta, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono. *Chem. Mater.*, **15**, 3692 (2003).
- [10] R. Pöttgen, D. Johrendt. *Zeitschrift für Naturforsch. Sect. B, J. Chem. Sci.*, **63**, 1135 (2008).
- [11] F. Li, J.-F. Li, L.-D. Zhao, K. Xiang, Y. Liu, B.-P. Zhang, Y.-H. Lin, C.-W. Nan, H.-M. Zhu. *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7188 (2012).
- [12] L.D. Zhao, D. Berardan, Y.L. Pei, C. Byl, L. Pinsard-Gaudart, N. Dragoe. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 092118 (2010).
- [13] L.-D. Zhao, J. He, D. Berardan, Y. Lin, J.-F. Li, C. Nan, N. Dragoe. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2900 (2014).
- [14] C. Barreateau, L. Pan, E. Amzallag, L.D. Zhao, D. Bérardan, N. Dragoe. *Semicond. Sci. Technol.*, **29**, 064001 (2014).
- [15] H. Hiramatsu, H. Yanagi, T. Kamiya, K. Ueda. *Chem. Mater.*, **20**, 326 (2008).
- [16] M. Yasukawa. *J. Appl. Phys.*, **95**, 3594 (2004).
- [17] K. Ueda, H. Hosono, N. Hamada. *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, 5179 (2004).
- [18] K. Ueda, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono. *Phys. Rev. B*, **69**, 155305 (2004).
- [19] Y. Liu, J. Ding, B. Xu, J. Lan, Y. Zheng, B. Zhan, B. Zhang, Y. Lin, C. Nan. *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 233903 (2015).
- [20] Б.Ф. Грузинов, П.П. Константинов. *ПТЭ*, **5**, 225 (1972).
- [21] M.V. Vedernikov, P.P. Konstantinov, A.T. Burkov. *Eighth Int. Conf. Thermoelectr. Energy Conversion*, July 10-13 (France, Nancy, 1989) p. 45.

- [22] Z. Li, C. Xiao, S. Fan, Y. Deng, W. Zhang, B. Ye, Y. Xie. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 6587 (2015).
- [23] S. Das, A. Ramakrishnan, K. Chenio *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51**, 035501 (2018).
- [24] M. Ishizawa, Y. Yasuzato, H. Fujishiro, T. Naito, H. Katsui, T. Goto. *J. Appl. Phys.*, **123**, 245104 (2018).
- [25] T.-H. An, Y.S. Lim, H.-S. Choi, W.-S. Seo, C.-H. Park, G.-R. Kim, C. Park, C.H. Lee, J.H. Shim. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 19759 (2014).
- [26] Y. Liu, L.D. Zhao, Y. Liu, J. Lan, W. Xu, F. Li, B.P. Zhang, D. Berardan, N. Dragoe, Y.H. Lin, C.W. Nan, J.F. Li, H. Zhu. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20112 (2011).
- [27] B. Feng, G. Li, Z. Pan, X. Hu, P. Liu, Y. Li, Z. He, X. Fan. *J. Ceram. Soc. Jpn*, **126**, 699 (2018).
- [28] B. Zhan, Y. Liu, X. Tan, J. Lan, Y. Lin, C.-W. Nan. *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 2465 (2015).

Редактор А.Н. Смирнов

Effect of La doping on the transport properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ oxyselenides

D.S. Pankratova¹, A.P. Novitskii¹, K.V. Kuskov¹,
I.A. Serhienko¹, D.V. Leybo¹, A.T. Burkov²,
P.P. Konstantinov², V.V. Khovaylo¹

¹ National University of Science and Technology „MISIS“,
119049 Moscow, Russia

² Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In this work we present the results of the transport properties study for *p*-type $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) oxyselenides. Accordingly to temperature dependencies of the electrical resistivity, charge carriers concentration and mobility, it was revealed that the substitution of Bi^{3+} ions to La^{3+} ions leads to charge carriers concentration enhancement caused by generation of holes, which is presumably attributed to the bismuth deficiencies formation with respect to the substitution level.