

# Синтез и термоэлектрические свойства твердого раствора $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$ , легированного висмутом

© Г.Р. Гурбанов, М.Б. Адыгезалова

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
AZ1010 Баку, Азербайджан

E-mail: ebikib@mail.ru, mehpareadigozelova@yahoo.com

Поступила в Редакцию 8 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2021 г.

Принята к публикации 15 ноября 2021 г.

Термоэлектрические свойства твердого раствора  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  и  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$  ( $y = 0.4, 0.8, 1.2$ ) измерены в широком интервале температур (100–800 К). Замещение атомов Sb атомами Bi приводит к росту коэффициента термоэдс и уменьшению решеточной составляющей теплопроводности по сравнению с соответствующими свойствами твердого раствора  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$ . Более низкие значения решеточной теплопроводности в сплавах  $y = 1.2$  по сравнению с твердым раствором  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  связаны с искажениями из-за различия атомных масс и размеров атомов Sb и Bi. При увеличении содержания Bi в твердых растворах уменьшается решеточная теплопроводность и, соответственно, увеличивается термоэлектрическая эффективность. Термоэлектрическая эффективность образца  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$  ( $y = 1.2$ ) имеет максимальное значение  $Z = 3.2 \cdot 10^{-3}$  в 300 К.

**Ключевые слова:** твердые растворы, электропроводность, термоэдс, теплопроводность, эффективность.

DOI: 10.21883/FTP.2022.03.52115.9762

## 1. Введение

В настоящее время активно развивается новое направление поиска эффективных термоэлектрических материалов, заключающееся в получении сложных тройных или четверных узкозонных халькогенидов, обладающих сложными кристаллическими решетками [1–3]. Для этих материалов ожидаются низкие значения теплопроводности. Это связано с тем, что большие элементарные ячейки, которые, как правило, характерны для сложных халькогенидов, способствуют уменьшению скорости распространения фотонов, ответственных за перенос тепла в материале. Относительно слабые связи между слоевыми пакетами и большие атомные массы элементов также способствуют понижению теплопроводности [4–8]. В этом аспекте разработка научно обоснованной технологии синтеза и выращивание монокристаллов четверных теллуридов имеют большое значение. Полупроводниковые твердые растворы в системах со значительной растворимостью в твердой фазе традиционно являются предметом интенсивных исследований, поскольку для них характерно монотонное изменение многих свойств (например, ширины запрещенной зоны, параметра элементарной ячейки), что позволяет варьировать функциональные свойства материала [9]. Одним из быстро развивающихся в настоящее время направлений поиска является создание тройных или четверных узкозонных полупроводников, обладающих сложными кристаллическими решетками [10–14]. В тройных и четверных смешаннослойных халькогенидах можно достичь существенно более низких значений решеточной теплопроводности по сравнению с исходными компонентами, что делает их перспективными термоэлектрическими материалами [15–19]. Основной задачей термоэлектри-

ческого материаловедения является повышение добротности материала ( $z = (s^2 2\sigma)/C$ ). Известно, что для достижения высокой термоэлектрической эффективности материала необходимо сочетание высоких значений коэффициента термоэдс и электропроводности с низкими значениями теплопроводности [13,14]. Взаимодействия между компонентами  $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  представляют интерес для получения новых среднетемпературных термоэлектрических материалов с низкой решеточной теплопроводностью. Сведения о кристаллической структуре исходных компонентов представлены в табл. 1 [20,21].

Цель настоящей работы заключается в синтезе и влиянии легирования висмута на термоэлектрические свойства твердого раствора  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$ .

## 2. Методика эксперимента

Образцы для исследования готовили сплавлением в запаянных в вакууме кварцевых ампулах компонентов приготавливаемого материала, чистотой не менее 99.99%, с последующим измельчением слитков и горячим вакуумным прессованием порошков при температуре выше температуры рекристаллизации. Образцы многокомпонентных сплавов с целью гомогенизации подвергали отжигу при 450 К в течение 160–320 ч. Исследование отожженных сплавов проводили методами ДТА, РФА, МСА, путем измерения микротвердости и определения плотности. Для измерения термоэлектрических и электрофизических свойств использовали образцы размером  $2 \times 6 \times 7$  мм. Электропроводность измеряли с точностью 2–3%. Коэффициент термоэдс измеряли с точностью 3% дифференциальным методом на автоматизированной установке, при этом градиент температур

Таблица 1. Кристаллографические параметры исходных соединений

Соединение	Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарных ячеек, $\text{Å}^0$		
			<i>A</i>	<i>c</i>	$T_{\text{пл}}$ , К
$\text{SnSb}_2\text{Te}_4$	Ромбоэдрическая	$R\bar{3}m$	4.294	41.548	888 [22]
$\text{PbSb}_2\text{Te}_4$	Ромбоэдрическая	$R\bar{3}m$	4.350	41.712	850 [23]

между зондами не превышал 10 К. Более подробно методика измерения термоэлектрических свойств описана в работе [22].

### 3. Результаты и их обсуждение

По результатам исследования установлено, что при соотношении компонентов  $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4 = 1 : 1$  образуется твердый раствор  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  ( $x = 0.5$ ) (рис. 1).

Температурные зависимости электропроводности, коэффициента термоэдс и теплопроводности твердого раствора  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  и  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$  измерялись в интервале 100–800 К. В табл. 2 представлены результаты измерения термоэлектрических свойств при 300 К. Все сплавы относятся к классу указанных полупроводников с электронным типом проводимости.

Как видно из таблиц, сплавы характеризуются очень низкими значениями решеточной составляющей теплопроводности и с увеличением количества атомов, участвующих с катионным замещением в подрешетках при образовании твердого раствора теплопроводности уменьшается.

На рис. 2–4 представлены температурные зависимости коэффициента термоэдс, электропроводности и теплопроводности в широком интервале температур. Исследованные сплавы относятся к категории сильно легированных полупроводников и характеризуются высокой степенью разупорядочения. Как видно из рис. 2 и 3, коэффициент термоэдс возрастает, а электропроводность падает с температурой для всех четырех составов.

- 1 —  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CSb}_4\text{Te}_8$  ( $x = 0.5$ ),
- 2 —  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$  ( $y = 0.4$ ),
- 3 —  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$  ( $y = 0.8$ ),
- 4 —  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$  ( $y = 1.2$ ).

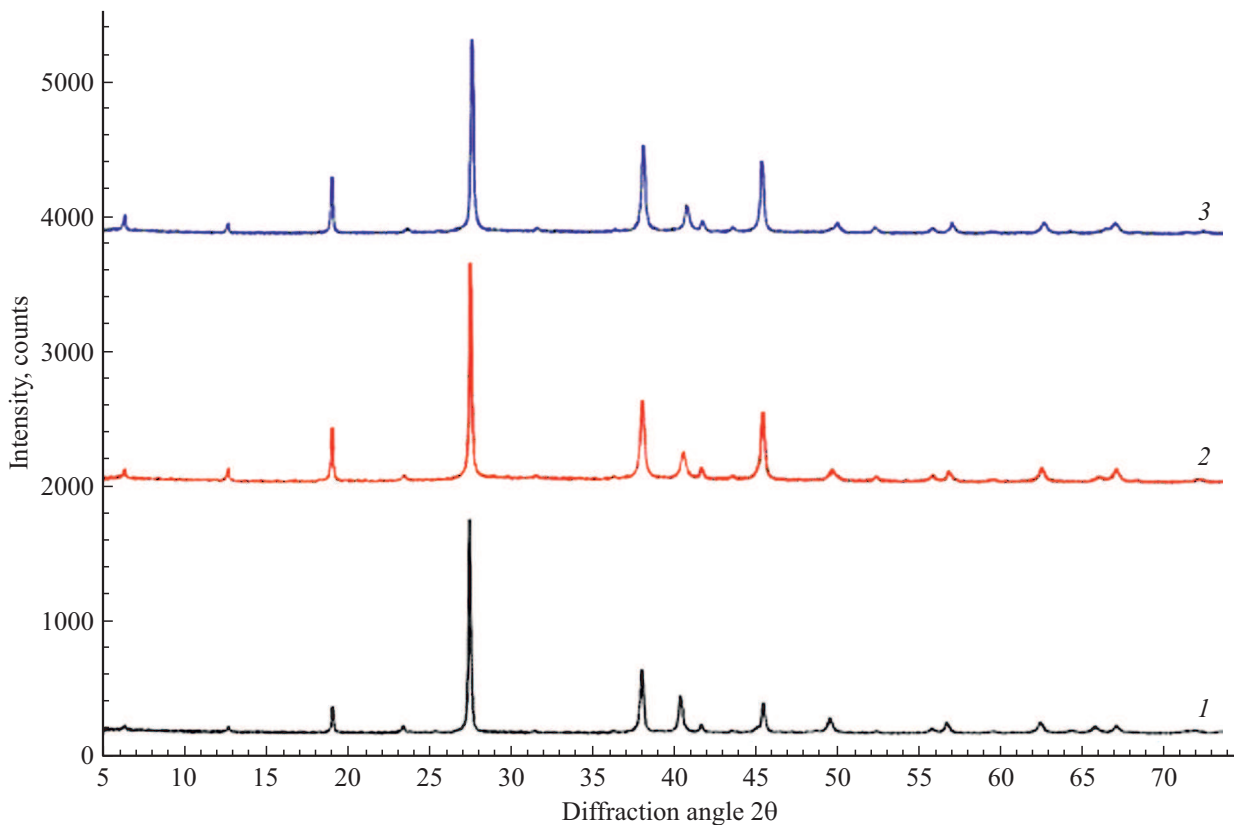
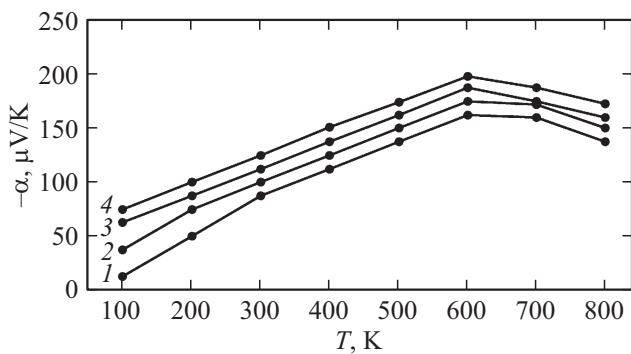


Рис. 1. Дифрактограммы твердого раствора  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$ : 1 —  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , 2 —  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  ( $x = 0.7$ ), 3 —  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  ( $x = 0.5$ ).

**Таблица 2.** Термоэлектрических параметров сплавов твердого раствора  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  и  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$  при температуре  $T = 300 \text{ K}$ 

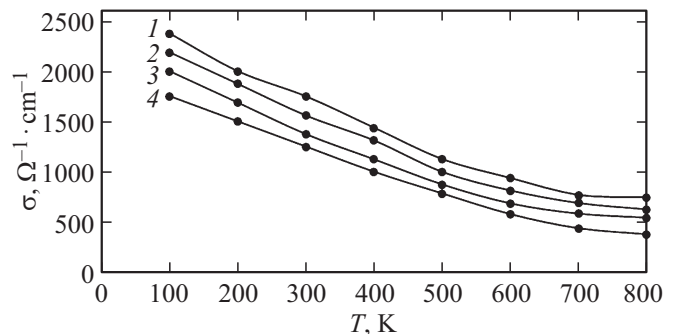
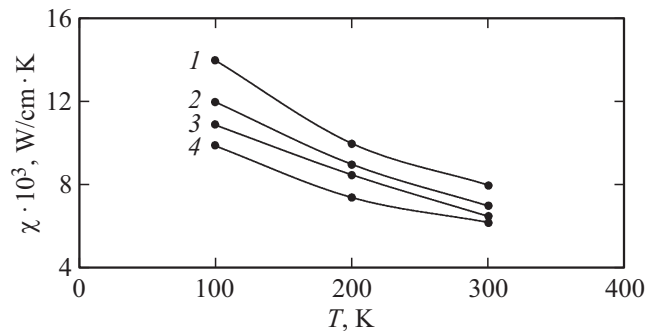
№	Образец	$\alpha$ , мкВ/К,	$\sigma$ , $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\chi$ , $10^{-3} \text{ Вт/см} \cdot \text{К}$	$Z$ , $\text{K}^{-1}$
1	$\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$ $x = 0.5$	-87.5	1750	8.0	$1.7 \cdot 10^{-3}$
2	$\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$ $y = 0.4$	-100	1560	7.0	$2.2 \cdot 10^{-3}$
3	$\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$ $y = 0.8$	-112.5	1375	6.5	$2.7 \cdot 10^{-3}$
4	$\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$ $y = 1.2$	-125	1250	6.2	$3.2 \cdot 10^{-3}$

**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента термоэдс твердых растворов  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  и  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$ .

Величина термоэдс твердого раствора  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  и твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы с ростом температуры возрастает в области примесной проводимости, достигает максимума при разных температурах, зависящих от состава раствора и концентрации носителей, и затем с наступлением смешанной проводимости уменьшается. Сравнение температурных зависимостей термоэдс образцов разных составов показывает, что температура максимума возрастает с увеличением количества атомов, участвующих в замещении при образовании твердого раствора. По знаку термоэдс ясно, что все четыре образца обладают  $n$ -типом проводимости. Исследованные сплавы сохраняют  $n$ -тип проводимости во всем изученном интервале температур. Максимум коэффициента термоэдс находится на уровне 600 К.

На рис. 3 приведены температурные зависимости электропроводности, из которых видно, что для всех четырех составов удельная электропроводность образцов с уменьшением температуры растет и температурная зависимость электропроводности носит металлический характер. Такой вид температурной зависимости электропроводности характерен для частично вырожденных полупроводников, где участвуют два механизма рассеяния носителей заряда: на заряженных примесях и теп-

ловых колебаниях решетки. Температурные зависимости полной теплопроводности  $\chi$  образца  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  и твердого раствора  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$  приведены на рис. 4, из которого видно, что характер изменения  $\chi$  в указанном интервале температур существенно отличается от зависимости в примесной области, где  $\chi$  уменьшается с ростом температуры. Это уменьшение обусловлено в основном увеличением рассеяния фононов на тепловых колебаниях решетки. Замещение атомов Sb атомами Bi приводит к росту коэффици-

**Рис. 3.** Температурные зависимости электропроводности сплавов твердых растворов  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  и  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$ : 1–3 — то же, что на рис. 1.**Рис. 4.** Температурные зависимости теплопроводности сплавов твердых растворов  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  и  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$ : 1–3 — то же, что на рис. 1.

ента термоэдс и уменьшению решеточной составляющей теплопроводности по сравнению с соответствующими свойствами твердого раствора  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$ . Более низкие значения решеточной теплопроводности в сплавах  $y = 1.2$  по сравнению с твердым раствором  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  связаны с искажениями из-за различия атомных масс и размеров атомов Sb и Bi. Показано, что с увеличением количества атомов, участвующих в замещении в подрешетках при образовании твердого раствора, максимум температурной зависимости термоэдс и минимум температурной зависимости теплопроводности сдвигаются в область более высоких температур, что обусловлено увеличением ширины запрещенной зоны. Таким образом, сопоставляя характер температурных зависимостей электропроводности, теплопроводности и коэффициента термоэдс в области смешанной проводимости в  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  и  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$ , можно сделать вывод о том, что появление неосновных носителей приводит к уменьшению термоэдс и к росту полной теплопроводности, при этом существенного увеличения электропроводности не наблюдается. Анализируя в целом результаты исследования термоэлектрических свойств тетрадимитоподобной твердых растворов  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  и  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$ , следует отметить, что эти образцы являются перспективными для создания термоэлектрических материалов с низкой решеточной теплопроводностью.

#### 4. Заключение

Результаты исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Впервые установлено, что при соотношении компонентов  $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4 = 1:1$  образуется твердый раствор  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  ( $x = 0.5$ ).

2. Впервые исследованы температурные зависимости основных термоэлектрических параметров тетрадимитоподобной твердых растворов  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  и  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$ , легированного висмутом. Установлено, что замещение атомов Sb атомами Bi приводит к росту коэффициента термоэдс и уменьшению решеточной составляющей теплопроводности по сравнению с соответствующими свойствами твердого раствора  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$ .

3. Замещения в катионной подрешетках увеличили термоэлектрическую эффективность твердого раствора  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$ . Максимальное значение получено для образца  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$  ( $y = 1.2$ ) —  $Z = 3.2 \cdot 10^{-3}$  в 300 K.

#### Список литературы

- [1] М.Г. Мильвидский, В.Б. Уфимцев. Неорг. матер., **36** (3), 360 (2000).
- [2] A. Charoenphakdee, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uni, S. Yamana. Phys. Status Solidi RPL, **2**, 65 (2008).
- [3] L.D. Ivanova, L.I. Petrova, Yu.V. Granatkina, D.S. Nikulin, O.A. Raikina. Inorganic Mater., **52** (3), 248 (2016).
- [4] M.S. Luza, F.P. Tofanello, M.S. Esposto. Mater. Res., **18** (5), 953 (2015).
- [5] А.А. Вольхов, Л.В. Яшина, В.И. Штанов. Неорг. матер., **42** (6), 662 (2006).
- [6] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, В.С. Земсков. Перспективные матер., **5**, 23 (2000).
- [7] M.G. Kanatzidis. Semicond. Semimet., **69**, 57 (2001).
- [8] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков, О.Б. Соколов, С.Я. Скипидаров, В.В. Курганов, В.В. Подбельский. Неорг. матер., **47** (5), 521 (2011).
- [9] А.А. Вольхов, Л.В. Яшина, В.И. Штанов. Неорг. матер., **72** (6), 662 (2006).
- [10] M.G. Kanatzidis. Accounts Chem. Res., **38** (4), 361 (2005). <https://doi.org/10.1021/ar040176w>
- [11] A.R. West. *Solid State Chemistry and its Applications*, 2nd edn (Wiley, 2014).
- [12] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина. Неорг. матер., **52** (3), 289 (2016). <https://doi.org/10.7868/S0002337X16030040>
- [13] R.D. Kurbanova, A.N. Mamedov, A.M. Alidzhanov, S.G. Agdamskaya. Inorg. Mater., **38** (7), 652 (2002).
- [14] С.А. Асадов, А.Н. Мамедов, С.А. Кулиева. Неорг. матер., **52** (9), 942 (2016). DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X16090013>
- [15] M.G. Kanatzidis. Semicond. Semimet., **69**, 51 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(01\)80149-6](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(01)80149-6)
- [16] Ю.В. Гранаткина, Л.Д. Иванова, А.Г. Мальчев, Д.С. Никулин, И.Ю. Нихезина, Л.И. Петрова, О.А. Райкина. Неорг. матер., **52** (8), 815 (2016).
- [17] О.Г. Карпинский, Л.Е. Шелимова, М.А. Кретова, Е.С. Авилов, В.С. Земсков. Неорг. матер., **39** (3), (2003).
- [18] О.Г. Карпинский, Л.Е. Шелимова, Е.С. Авилов и др. Неорг. матер., **38** (1), 24 (2002).
- [19] L.E. Shelimova, O.G. Karpinsky, P.P. Konstantinov et al. Proc. 6th Eur. Workshop on Thermo-electrics. Freiburg: Eur. Thermoelectric Soc. P. 8, (2001).
- [20] Т.Б. Жукова, А.И. Заславский. Кристаллография, **16**, 918, (1971).
- [21] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Т.Е. Свечникова. Неорг. матер., **40** (12), 1440 (2004).
- [22] L.E. Shelimova, P.P. Konstantinov, O.G. Karpinsky, E.S. Avilov, M.A. Kretova, V.S. Zemskov. J. Alloys Compd., **329** (1–2), 50 (2001).

## Synthesis and thermoelectric properties of solid solution $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$ doped with bismuth

*G.R. Gurbanov, M.B. Adygezalova*

Azerbaijan State University of Oil and Industry,  
AZ1010 Baku, Azerbaijan

**Abstract** The thermoelectric properties of the solid solution  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  and  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$  ( $y = 0.4, 0.8, 1.2$ ) were measured in a wide temperature range (100–800 K). The substitution of Bi atoms for Sb atoms leads to an increase in the thermo-emf coefficient and a decrease in the lattice component of thermal conductivity in comparison with the corresponding properties of the solid solution  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$ . The lower values of the lattice thermal conductivity in alloys  $y = 1.2$  in comparison with the solid solution  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{Te}_8$  are associated with distortions due to the difference in the atomic masses and sizes of Sb and Bi atoms. With an increase in the Bi content in solid solutions, the lattice thermal conductivity decreases and, accordingly, the thermoelectric efficiency increases. Thermoelectric figure of merit  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Bi}_y\text{Te}_8$  ( $y = 1.2$ ) has a maximum value of  $= 3.2 \cdot 10^{-3}$  at 300 K.