

УДК 539.2:621.315.548.0:612.029.62
PACS NUMBER (s): 78.55.HX, 78.40.HA, 71.35.CC.

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк¹, Ц.А. Криськов², І.В. Горічок¹, Т.С. Люба¹, Л.В. Туровська¹,
О.С. Криницький¹, О.М. Матківський¹, І.П. Яремій¹

Синтез і термоелектричні властивості твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃

¹ Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua

² Кам'янець-Подільський державний університет, вул. І.Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна, e-mail: fizkaf@ua.fm

Представлено результати дослідження термоелектричних властивостей твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ в діапазоні 0-5 мол.% Sb₂Te₃. Здійснено кристалохімічний аналіз дефектної підсистеми твердих розчинів, на основі якого зроблено висновки про можливі механізми входження атомів стибію у кристалічну ґратку.

Ключові слова: плумбум телурид, тверді розчини, термоелектричні властивості, точкові дефекти.

Стаття поступила до редакції 22.08.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Легування плумбум телуриду сурмою дозволяє значно покращити термоелектричні характеристики матеріалу [1-4]. Зокрема, заміщуючи йони плумбуму, стибій дає додатковий електрон у зону провідності, що збільшує концентрацію вільних носіїв n та питому електропровідність σ загалом, а також є ефективним центром розсіювання фононів, що зменшує теплопровідність χ . Крім того, леговані сурмою кристали характеризуються підвищеним значенням коефіцієнта Зеебека S . Враховуючи те, що термоелектрична добротність визначається як $Z = S^2\sigma/\chi$, можна стверджувати, що домішка сурми призводить до оптимізації термоелектричних параметрів матеріалу.

У порівнянні з легованими кристалами, менш дослідженими є тверді розчини PbTe-Sb₂Te₃. Зокрема, відсутні достовірні дані щодо механізму входження стибію в кристалічну ґратку. Так, згідно даних [4-7], елементи п'ятої групи Періодичної таблиці у напівпровідниках A⁴V⁶ можуть заміщувати як аніони, так і катіони, а також утворювати електрично неактивні преципітати. Для кожного з цих випадків електрична дія домішки буде відмінною. Тому завданням даної роботи є дослідження термоелектричних властивостей твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ та проведення кристалохімічного аналізу дефектної підсистеми для з'ясування природи і зарядового стану домінуючих точкових дефектів.

I. Методика експерименту

У якості вихідних компонентів для синтезу використовували попередньо очищені компоненти Pb, Te та Sb. Синтез проводили у попередньо очищених кварцових ампулах вакуумованих до тиску $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та виділивши фракції розміру 0,05 - 0,5 мм, пресували під тиском 0,5 ГПа. Отримані циліндричної форми зразки з $d = 5$ мм та $l \approx 8$ мм піддавали відпалу на повітрі при температурі $T = 230$ °C на протязі 5 год.

Мікροструктура синтезованих зразків, а також спресованих брикетів досліджувалась на оптичному мікроскопі МІИ-4.

Фазовий склад отриманого матеріалу (подрібненого і спресованого) визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 у хромовому випромінюванні за методом порошків у геометрії Бреґґа-Брентано в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$. Обробка результатів рентгенофазового аналізу проводилася із використанням повнопрофільного методу Рітвелда із застосуванням програмного пакету FulProf.

Величину коефіцієнта Зеебека S і питому електропровідність σ визначали за стандартною методикою, детально описаною у роботі [1-2]. Зразок розміщували між двома мідними стержнями поміщеними у піч, яка його нагріває до заданої температури. Градієнт температури на зразку (≈ 10 C) створювався

додатковою пічкою на одному з мідних стержнів. Вимірювання температури проводили двома ХА-термопарами, поміщеними в отвори у зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги. При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовід.

II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених рентгенографічних досліджень синтезованих матеріалів представлені на рис. 1 та рис. 2. Фазовий склад за вибраних технологічних умов синтезу відповідає стандартним характеристикам структури для п्लомбум телуриду. Як і для інших досліджуваних нами матеріалів [8], синтезованих за аналогічною методикою, на дифрактограмах спостерігається відносно підсилення одних та послаблення інших інтенсивностей рефлексів у порівнянні з теоретичною дифрактограмою PbTe, що зумовлено орієнтаційним характером кристалізації розплаву [8].

Визначена залежність сталої ґратки твердого розчину PbTe-Sb₂Te₃ від вмісту Sb₂Te₃ представлена на рис. 2. Монотонне зменшення величини *a*, та відсутність ділянок насичення, може бути підтвердженням того, що розчинність Sb₂Te₃ у PbTe становить не менше 5 мол.%. Більш швидка зміна сталої ґратки в діапазоні (0-1) мол.% може свідчити про різні механізми входження домішки у ґратку. Так, зокрема,

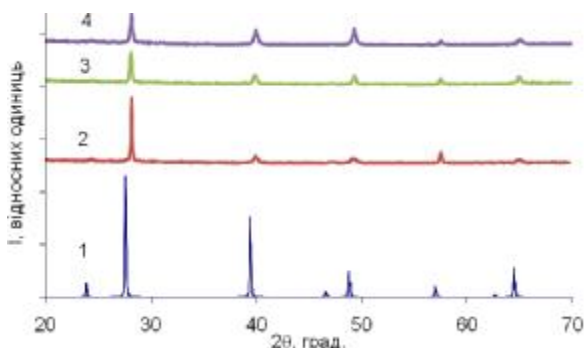


Рис. 1. Порівняльні дифрактограми синтезованих злитків твердих розчинів (2 – PbTe, 3 – PbTe-1 мол.% Sb₂Te₃, 4 – PbTe-5 мол.% Sb₂Te₃) із паспортними даними (1).

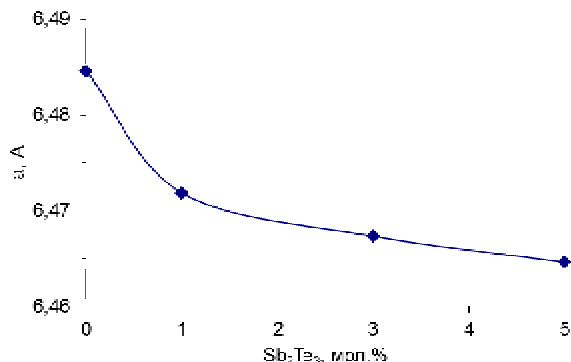
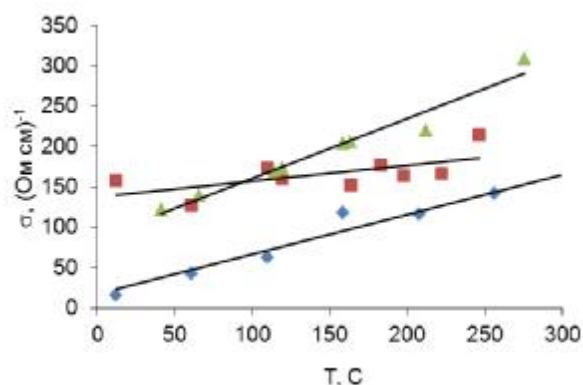


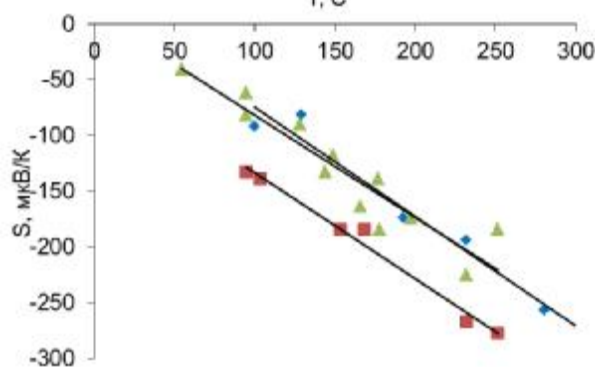
Рис. 2. Залежність сталої ґратки твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ від вмісту Sb₂Te₃.

заміщення йонами стибію Sb³⁺ (*r*_{іон} = 0,90 Å [9]) йонів п्लомбуму Pb²⁺ (*r*_{іон} = 1,26 Å [9]) може відбуватися з утворенням як катіонної вакансії V_{Pb}²⁻, так і міжвузлового атома телуру Te⁰.

Результати вимірювання питомої електропровідності та коефіцієнту Зеебека представлено на рис. 3. Так, для чистого PbTe підвищення температури призводить до росту і величини σ і величини *S*. Додавання 1 мол.% Sb₂Te₃ зумовлює зменшення електропровідності і коефіцієнта Зеебека. Температурна залежність *S*(*T*) є такою ж, як і для нелегованого PbTe, а σ (*T*) – різкішою. При збільшенні вмісту Sb₂Te₃ до 3 мол.% коефіцієнт Зеебека залишається практично незмінним, а питома електропровідність зростає. Таким чином, з аналізу отриманих залежностей можна стверджувати, що концентраційна залежність *S*(Sb₂Te₃) виходить на насичення при вмісті домішки більше 1 мол.%, а σ (Sb₂Te₃) при цій же концентрації має мінімум. Такий характер залежності *S*(Sb₂Te₃) повністю узгоджується з даними роботи [10], а отримане чисельне значення коефіцієнта Зеебека в околі кімнатної температури для складу PbTe-1 мол.% Sb₂Te₃ приблизно відповідає аналогічній величині з роботи [10]. Для питомої електропровідності у роботі [10] отримано монотонне зростання σ (Sb₂Te₃) до 1 мол.% з виходом на насичення (≈ 300 (Ом·см)⁻¹ при кімнатній температурі). Така відмінність між нашими даними та даними [10] зумовлена,



а)



б)

Рис. 3. Залежність питомої електропровідності σ (а) та коефіцієнту Зеебека *S* (б) від температури *T* зразків твердих розчинів з різним вмістом Sb₂Te₃, мол.% : ■ – 0, ♦ – 1, ▲ – 3.

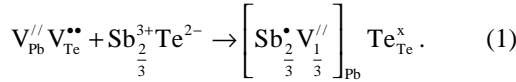
ймовірно, технологією приготування зразків. У роботі [10] зразки вирізали із злитку, а наші отримані шляхом пресування. Зазначимо, що подібна відмінність концентраційної залежності електропровідності пресованих зразків та вирізаних із злитка отримана і при дослідженні легованих кристалів PbTe:Sb у [11].

III. Кристалоквазіхімічне моделювання

Розглянемо два можливих механізми утворення твердого розчину PbTe-Sb₂Te₃: заміщення йонами стибію позицій плюмбуму з утворенням катіонних вакансій (механізм I) та заміщення Sb позицій Pb з утворенням міжвузлового телуру (механізм II).

Механізм I. З розрахунку на 1 атом телуру та з урахуванням зарядового стану йонів формула для легуючого компонента прийме вигляд: Sb₂³⁺Te₃²⁻.

Легуючий кластер в такому випадку запишеться як:



Тоді кристалоквазіхімічна формула n-PbTe-Sb₂Te₃ як суперпозиція легуючого кластера (1) з кристалоквазіхімічною формулою n-PbTe [12]:

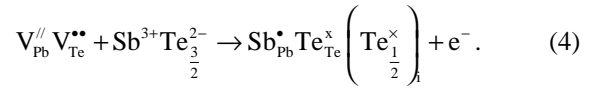
$$(1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta}^/ \right]_{Pb} \left[Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + \right\} + \\ + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \\ + x \left\{ \left[Sb_2^{3+} V_{\frac{1}{3}}^{//} \right]_{Pb} Te_{Te}^x \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[Pb_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x Sb_2^{3+} V_{\frac{2}{3}\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + \frac{1}{3}x} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^/ \right]_{Pb} \\ \left[Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{**})_i + \\ + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)e^- \quad (2)$$

Аналогічним чином у випадку p-PbTe-Sb₂Te₃:

$$(1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^/ \right]_{Pb} \left[Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \right\} + \\ + \beta(2-2\gamma-\delta)h^+ \\ + x \left\{ \left[Sb_2^{3+} V_{\frac{1}{3}}^{//} \right]_{Pb} Te_{Te}^x \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x Sb_2^{3+} V_{\frac{2}{3}\beta(1-\delta)(1-x) + \frac{1}{3}x} V_{\beta\delta(1-x)}^/ \right]_{Pb} \\ \left[Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i + \\ + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ \quad (3)$$

Механізм II. З розрахунку на 1 атом стибію та з урахуванням зарядового стану йонів формула для легуючого компонента прийме вигляд: Sb³⁺Te₃²⁻.

Легуючий кластер буде:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для n-PbTe-Sb₂Te₃:

$$(1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta}^/ \right]_{Pb} \left[Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + \right\} + \\ + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \\ + x \left\{ Sb_{Pb}^{\bullet} Te_{Te}^x \left(Te_{\frac{1}{2}}^x \right)_i + e^- \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[Pb_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x Sb_x^{\bullet} V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^/ \right]_{Pb} \\ \left[Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{**})_i \left(Te_{\frac{1}{2}x}^x \right)_i + \\ + \{(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x\}e^- \quad (5)$$

Для p-PbTe-Sb₂Te₃:

$$(1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^/ \right]_{Pb} \left[Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \right\} + \\ + \beta(2-2\gamma-\delta)h^+ \\ + x \left\{ Sb_{Pb}^{\bullet} Te_{Te}^x \left(Te_{\frac{1}{2}}^x \right)_i + e^- \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x Sb_x^{\bullet} V_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{//} V_{\beta\delta(1-x)}^/ \right]_{Pb} \\ \left[Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{**} \right]_{Te} \left(Te_{\beta\gamma(1-x) + \frac{1}{2}x}^x \right)_i + \\ + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ + xe^- \quad (6)$$

Запропоновані механізми легування, а також кристалоквазіхімічні формули (2)-(6) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполучі (α, β) і складу твердого розчину (x). Так, зокрема для механізму I n-PbTe-Sb₂Te₃, згідно кристалоквазіхімічної формули (2), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$n + |q_{V_{Pb}^{//}}| [V_{Pb}^{//}] + |q_{V_{Pb}^/}| [V_{Pb}^/] = \\ = |q_{V_{Te}^{**}}| [V_{Te}^{**}] + |q_{Pb_i^{**}}| [Pb_i^{**}] + |q_{Sb_{Pb}^{\bullet}}| [Sb_{Pb}^{\bullet}], \quad (2')$$

де

$$n = A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x), \\ [V_{Pb}^{//}] = A \left(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + \frac{1}{3}x \right), \\ [V_{Pb}^/] = A\alpha\sigma\delta(1-x), \\ [Sb_{Pb}^{\bullet}] = \frac{2}{3}Ax, \\ [V_{Te}^{**}] = A\alpha(1-x), \\ [Pb_i^{**}] = A\alpha\sigma(1-x), \\ |q_{V_{Pb}^{//}}| = |q_{Sb_{Pb}^{\bullet}}| = 1, \\ |q_{V_{Pb}^/}| = |q_{V_{Te}^{**}}| = |q_{Pb_i^{**}}| = 2.$$

Тут $A = 2Z/a^3$, Z – число структурних одиниць в елементарній комірниці, a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму n_H в цьому випадку буде визначатися як:

$$n_H = A(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x). \quad (3'')$$

Аналогічно для p -PbTe-Sb₂Te₃, згідно (3), рівняння електронейтральності:

$$|q_{V_{Pb}'}| [V_{Pb}'] + |q_{V_{Pb}''}| [V_{Pb}'] = p + |q_{V_{Te}''}| [V_{Te}'] + |q_{Sb_{Pb}'}| [Sb_{Pb}'], \quad (4')$$

де

$$p = A\beta(2 - 2\gamma - \delta)(1-x),$$

$$[V_{Pb}'] = A \left(\beta(1-\delta)(1-x) + \frac{1}{3}x \right),$$

$$[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1-x),$$

$$[Sb_{Pb}'] = \frac{2}{3}Ax,$$

$$[V_{Te}'] = A\beta\gamma(1-x),$$

$$|q_{V_{Pb}'}| = |q_{Sb_{Pb}'}| = 1,$$

$$|q_{V_{Pb}''}| = |q_{V_{Te}''}| = 2.$$

Холлівська концентрація в цьому випадку:

$$n_H = A\beta(2 - 2\gamma - \delta)(1-x). \quad (4'')$$

Для механізму II у випадку n -PbTe-Sb₂Te₃, згідно (5):

$$\begin{aligned} n + |q_{V_{Pb}'}| [V_{Pb}'] + |q_{V_{Pb}''}| [V_{Pb}'] &= \\ = p + |q_{V_{Te}''}| [V_{Te}'] + |q_{Pb_i''}| [Pb_i'] + |q_{Sb_{Pb}'}| [Sb_{Pb}'], \end{aligned} \quad (5')$$

де

$$n = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x),$$

$$[V_{Pb}'] = A \left(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + \frac{1}{3}x \right),$$

$$[V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x),$$

$$[Sb_{Pb}'] = Ax,$$

$$[V_{Te}'] = A\alpha(1-x),$$

$$[Pb_i'] = A\alpha\sigma(1-x),$$

$$|q_{V_{Pb}'}| = |q_{Sb_{Pb}'}| = 1,$$

$$|q_{V_{Pb}''}| = |q_{V_{Te}''}| = |q_{Pb_i''}| = 2.$$

Холлівська концентрація носіїв струму n_H в цьому випадку буде визначатися як:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x). \quad (5'')$$

Аналогічно для p -PbTe-Sb₂Te₃, згідно (6), рівняння електронейтральності:

$$|q_{V_{Pb}'}| [V_{Pb}'] + |q_{V_{Pb}''}| [V_{Pb}'] = p + |q_{V_{Te}''}| [V_{Te}'] + |q_{Sb_{Pb}'}| [Sb_{Pb}'], \quad (6')$$

де

$$p = A\beta(2 - 2\gamma - \delta)(1-x),$$

$$n = Ax,$$

$$[V_{Pb}'] = A\beta(1-\delta)(1-x),$$

$$[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1-x),$$

$$[Sb_{Pb}'] = Ax,$$

$$[V_{Te}'] = A\beta\gamma(1-x),$$

$$|q_{V_{Pb}'}| = |q_{Sb_{Pb}'}| = 1,$$

$$|q_{V_{Pb}''}| = |q_{V_{Te}''}| = 2.$$

Холлівська концентрація в цьому випадку:

$$n_H = A|\beta(2 - 2\gamma - \delta)(1-x) - x|. \quad (6'')$$

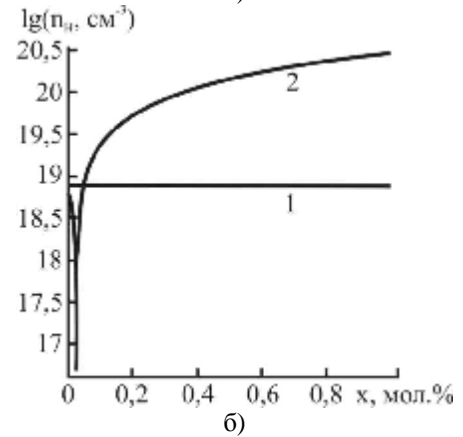
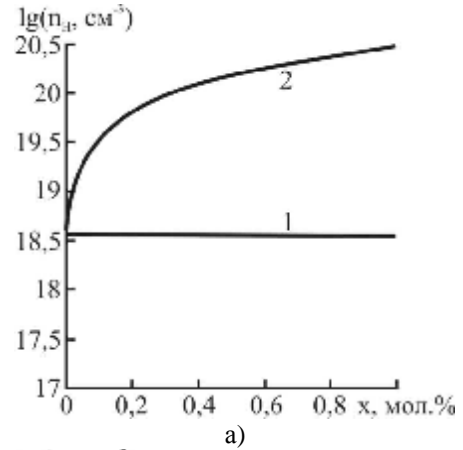


Рис. 4. Залежність холлівської концентрації носіїв струму для кристалів n -PbTe-Sb₂Te₃ (а) та p -PbTe-Sb₂Te₃ (б) від складу при реалізації механізму I (1) та механізму II (2).

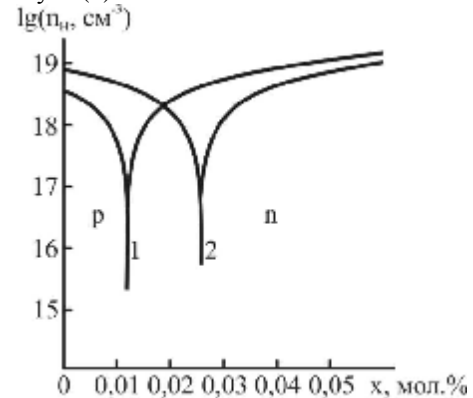


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв струму для кристалів p -PbTe-Sb₂Te₃ від складу при реалізації механізму II для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на боці телуру β : 1 – 0,006 ат. %; 2 – 0,013 ат. %.

Деякі результати проведених розрахунків холлівської концентрації носіїв струму і концентрації домінуючих точкових дефектів представлено на рис. 4–9. У випадку механізму I (заміщення позицій плюмбуму і утворення катіонних вакансій) спостерігаємо незначне зменшення концентрації основних носіїв з ростом частки Sb_2Te_3 (x) як для $n-PbTe-Sb_2Te_3$ (рис. 4, а – крива 1), так і для $p-PbTe-Sb_2Te_3$ (рис. 4, б – крива 1). При реалізації механізму II (заміщення позицій плюмбуму і утворення міжвузлового телуру) у $n-PbTe-Sb_2Te_3$ холлівська концентрація носіїв струму помітно зростає зі збільшенням величини x (рис. 4, а – крива 2). У випадку $p-PbTe-Sb_2Te_3$ (рис. 4, б – крива 2) з ростом вмісту домішки холлівська концентрація спочатку зменшується, відбувається конверсія провідності з p - на n -тип при малому вмісті домішки і при подальшому збільшенні величини x спостерігається збільшення n_n . Порівнюючи отримані результати з літературними даними, вказаними вище, щодо активної донорної дії Sb_2Te_3 можна зробити висновок про те, що на практиці має місце реалізація механізму II. При цьому з рис. 5 видно, що при збільшенні значення початкового відхилення від стехіометрії на боці телуру β (для випадку $p-PbTe-Sb_2Te_3$, механізм II) крива термодинамічного p - n - переходу зміщується на бік більших значень x . Залежність холлівської

концентрації носіїв струму від початкового відхилення від стехіометрії в $PbTe$ (α, β) та вмісту домішки (x) добре ілюструє просторова діаграма (рис. 6–7).

Особливості, що спостерігаються у зміні концентрації носіїв заряду (рис. 4–5), зв'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 8–9). Так, у випадку реалізації механізму I для кристалів $n-PbTe-Sb_2Te_3$ (рис. 8, а) найбільший вклад в провідність дають йонізовані атоми стибію на місці плюмбуму Sb_{Pb}^+ (рис. 8, а – крива 2) та двозарядні катіонні вакансії V_{Pb}^{2-} (рис. 8, а – крива 3), концентрація яких помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки та двозарядні аніонні вакансії V_{Te}^{2+} (рис. 8, а – крива 5), концентрація яких зі зміною складу твердого розчину зменшується незначно. Концентрації ж однозарядних катіонних вакансій V_{Pb}^- та міжвузлового плюмбуму Pb_{Sb}^{2+} значно менші (рис. 8, а – криві 4, 6). Для кристалів $p-PbTe-Sb_2Te_3$ (механізм I) спостерігаємо значне зростання концентрації йонізованого стибію в позиціях плюмбуму

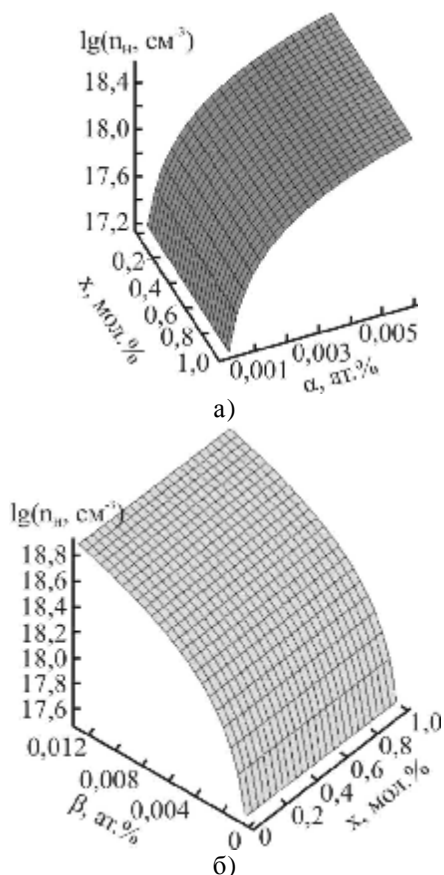


Рис. 6. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму від початкового відхилення від стехіометрії в $PbTe$ та вмісту домішки для кристалів $n-PbTe-Sb_2Te_3$ (а) та $p-PbTe-Sb_2Te_3$ (б) у випадку реалізації механізму I.

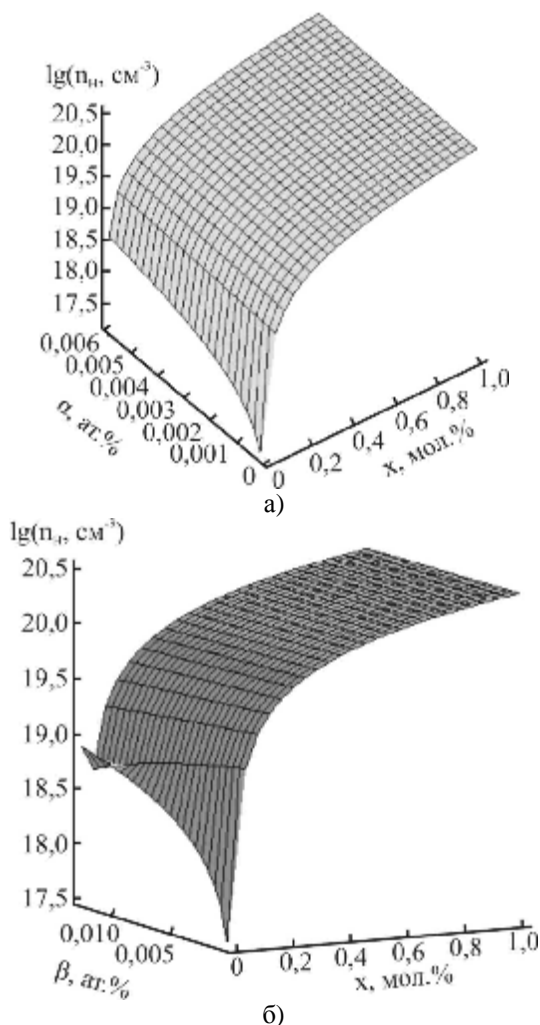


Рис. 7. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму від початкового відхилення від стехіометрії в $PbTe$ та вмісту домішки для кристалів $n-PbTe-Sb_2Te_3$ (а) та $p-PbTe-Sb_2Te_3$ (б) у випадку реалізації механізму II.

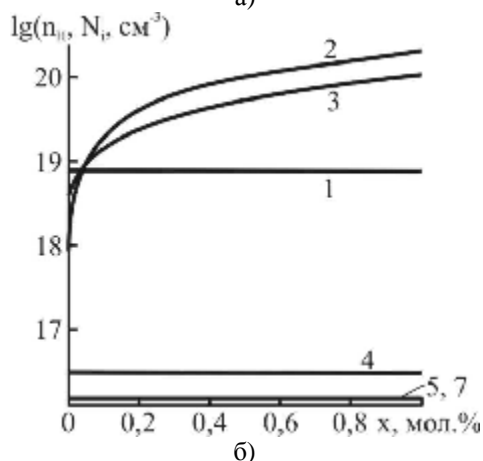
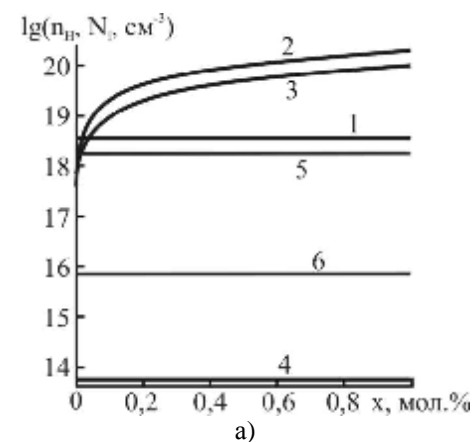


Рис. 8. Залежність холлівської концентрації носіїв струму ($1 - n_H$) та концентрації домінуючих точкових дефектів N_i для кристалів $n\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ (а) та $p\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ від складу твердого розчину. Механізм I. N_i : 2 – Sb_{Pb}^+ ; 3 – $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$; 4 – V_{Pb}^- ; 5 – $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$; 6 – $\text{Pb}_{\text{Sb}}^{2+}$; 7 – Te^0 .

Sb_{Pb}^+ (рис. 8, б – крива 2) та двозарядних катіонних вакансій $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ (рис. 8, б – крива 3). При цьому концентрації V_{Pb}^- , $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, Te^0 дають незначний вклад в провідність і практично не змінюються з ростом x (рис. 8, б – криві 4, 5, 7).

З рис. 9, а видно, що у випадку реалізації механізму II для кристалів $n\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ можна зробити висновок про те, що найбільший вклад в провідність дають Sb_{Pb}^+ та Te^0 (рис. 9, а – криві 2, 7), концентрація яких різко зростає з ростом вмісту Sb_2Te_3 , а також концентрація $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, яка змінюється незначно зі зміною складу твердого розчину (рис. 9, а – крива 5). Вклад $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$, V_{Pb}^- , $\text{Pb}_{\text{Sb}}^{2+}$ значно менший (рис. 9, а – криві 3, 4, 6). У випадку $p\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ для механізму II (рис. 9, б) домінуючими дефектами є Sb_{Pb}^+ , Te^0 , $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$. Концентрація Sb_{Pb}^+ і Te^0 зростають зі збільшенням x (рис. 9, б – криві 2, 7), а концентрація $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ зменшується незначно (рис. 9, б – крива 3). При цьому концентрація V_{Pb}^- і $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ практично не дають вкладу в провідність і не змінюються з ростом вмісту домішки (рис. 9, б – криві 4, 5).

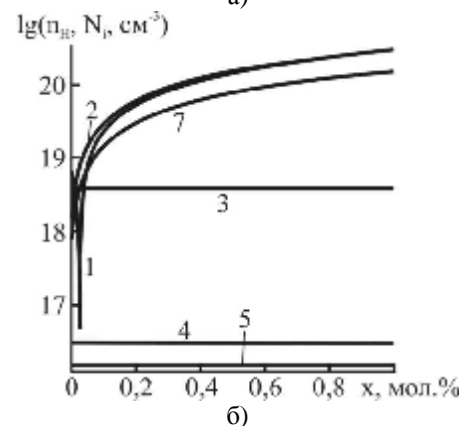
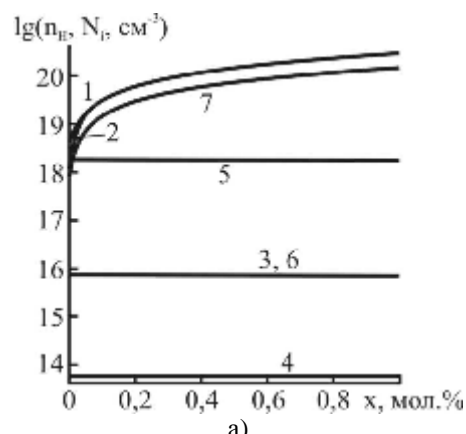


Рис. 9. Залежність холлівської концентрації носіїв струму ($1 - n_H$) та концентрації домінуючих точкових дефектів N_i для кристалів $n\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ (а) та $p\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ від складу твердого розчину. Механізм II. N_i : 2 – Sb_{Pb}^+ ; 3 – $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$; 4 – V_{Pb}^- ; 5 – $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$; 6 – $\text{Pb}_{\text{Sb}}^{2+}$; 7 – Te^0 .

Висновки

1. Проведено синтез і досліджено фазовий склад, структуру і електричні властивості твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$.

2. Встановлено, що збільшення вмісту Sb_2Te_3 у твердому розчині зумовлює монотонне зменшення сталої ґратки, зменшення коефіцієнта Зеебека з виходом на насичення при концентраціях > 1 мол.%, а немонотонну зміну питомої електропровідності з мінімумом при 1 мол.% Sb_2Te_3 .

3. Запропоновано механізми утворення твердих розчинів $n\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ та $p\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ та їх кристалоквазіхімічні формули.

4. Розраховано залежності концентрації носіїв струму та точкових дефектів у кристалах твердих розчинів від складу та початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці.

5. Встановлено, що домінуючим механізмом утворення твердого розчину $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ є заміщення стибієм позицій плумбуму Sb_{Pb}^+ з утворенням міжвузлового телуру Te_i^0 .

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік АНВШ України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Криськов Ц.А. – кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики Кам'янець-Подільського державного університету;
Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;
Люба Т.С. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Туровська Л.В. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;
Криницький О.С. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Матківський О.М. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Яремій І.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] D.M. Freik, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzej, Ju.V. Lisjuk, V.P. Koznjuk, A.P. Koznjuk. FHTT 13(1), 220 (2012).
- [2] D.M. Freik, R.O. Dzumedzej, I.V. Gorichok, L.I. Nikiruj, S.I. Mudrij. FHTT 14(2), 390 (2013).
- [3] L.D. Borisova. Phys. stat. sol. (a) 53, K19 (1979).
- [4] Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin, Kl. Schmidt-Rohr, J. Heremans. Physical Review B 80, 125208-1 (2009).
- [5] V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, S.A. Nemov, P.P. Seregin, N.N. Troickaja, S.I. Bondarevskij. Fizika i tehnika poluprovodnikov 34(8), 1321 (1997).
- [6] Ju.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov. Metody issledovanija poluprovodnikov v primenenii k hal'kogenidam svinca (Nauka, Moskva, 1968).
- [7] S.A. Nemov, P.P. Seregin, S.M. Irkaev, N.P. Seregin. Fizika i tehnika poluprovodnikov 37(3), 279 (2003).
- [8] D.M. Freik, I.V. Gorichok, N.I. Dykun, Yu.V. Lysyuk. Journal of Thermoelectricity 2, 42 (2011).
- [9] B.I. Boltaks. Diffuzija i tochechnye defekty v poluprovodnikah (Nauka, Leningrad, 1972).
- [10] P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X.-P. Jia, G.-T. Zou. Chin.Phys.Lett. 22(8), 2103 (2005).
- [11] T.S. Ljuba, V.I. Makovishin. Zbirnik tez konferencii molodih vchenih z fiziki napivprovodnikov «Lashkar'ovs'ki chitannja – 2013» z mizhnarodnoju uchastju (Kiiv, Ukraïna, 2013).
- [12] V.M. Bojchuk, O.V. Tkachik, L.V. Turovs'ka, N.I. Dikun. Fizika i himija tverdogo tila 8(2), 366 (2007).

D.M. Freik¹, Ts.A. Krisko², I.V. Gorichok¹, T.S. Lyba¹, L.V. Turovska,
O.S Krunutcky¹, O.M. Matkivsky¹, I.P. Jaremij¹

Synthesis and Thermoelectric properties Solid Solutions PbTe-Sb₂Te₃

¹Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57,
Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua
²Kamyanets-Podilsky State University, Ogienko Str. 61,
Kamyanets-Podilsk, 32300, Ukraine, e-mail: fizkaf@ua.fm

The results of the study thermoelectric properties of solid solutions PbTe-Sb₂Te₃ in the range of 0-5 mol.% Sb₂Te₃ are presented. Done crystal chemical analysis of defect subsystem of solid solutions on the basis of which done conclusions about possible mechanisms of occurrence of antimony atoms in the crystal lattice.