

УДК 535.3, 535.51

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук, І.В. Горічок

Дефектна підсистема і кристалохемічна модель амфотерної дії атомів Стибію у кристалах п्लомбум телуриду PbTe:Sb

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Запропонована кристалохемічна модель точкових дефектів у легованих атомами Стибію кристалах п्लомбум телуриду з урахуванням амфотерної дії домішки (Sb_{Pb}^+ , Sb_{Te}^-). Визначено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки та її вплив на зміну типу провідності. На основі запропонованих кристалоквазіхемічних формул розраховано залежності концентрації точкових дефектів, холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту домішки.

Ключові слова: п्लомбум телурид, Стибій, легування, точкові дефекти, кристалоквазіхемічні формули.

D.M. Freik, L.V. Turovska, V.M. Boychuk, I.V. Gorichok

Defect Subsystem and Crystal-Chemical Model of Amphoteric Influence of Antimony in Lead Telluride Crystals PbTe:Sb

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Crystal-chemical model of point defects of doped by antimony lead telluride crystals considering the amphoteric influence of dopant (Sb_{Pb}^+ , Sb_{Te}^-) has been suggested. The value of disproportionation of charge state of dopant and its influence on the conductivity type has been determined. Based on the proposed crystal-quasichemical formulae dependences of concentrations of point defects, Hall concentration of current carriers on dopant content have been calculated.

Key words: lead telluride, antimony, doping, point defects, crystal-quasichemical formulas.

Стаття постуила до редакції 11.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Плюмбум телурид – ефективний термоелектричний матеріал для середньої ділянки температур 500–850 K [1]. Особливості електронної та фононної підсистем PbTe пов'язані із великим значенням відношення рухливості носіїв (μ) до ґраткової теплопровідності (χ_{T}), що і обумовлює порівняно високу його безрозмірну термоелектричну добротність ($ZT = 1,0\text{--}1,2$) [2].

Важливим завданням матеріалознавства є покращення величини ZT , значення якої є визначальним для оцінки

доцільності практичного використання: джерела електричних потужностей, холодильники устави тощо. Беручи до уваги відоме співвідношення для безрозмірної термоелектричної добротності [3]:

$$ZT = \text{const} \left(\frac{m}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} \mu \chi_{\text{T}}^{-1} T^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

можна стверджувати, що введення атомів домішок, яке призводить до зростання розсіювання фононів і суттєвого зменшення значення χ_{T} , є одним із можливих шляхів покращення її величини. Такого ж ефекту можна досягнути і у твердих розчинах [4].

В останні роки помітно зріс інтерес до дослідження природи домішкових станів, які утворюють атоми п'ятої групи в п्लомбум халькогенідах [5-9]. Згідно даних [6], домішки As, Sb і Bi в PbX є донорами, при чому частка електрично активних атомів відчутно менша 1. Можна дати два пояснення останньому ефекту: або значна кількість атомів утворює електрично неактивні комплекси в ґратці сполуки (типу Sb_2Te_3), або домішка розподіляється між катйонною (де вона є донором) і анійонною (де вона є, ймовірно, акцептором) підґратками [5, 7, 8]. У роботах [5, 9] методом емісійної мессбаурівської спектроскопії на ізотопі ^{119}Sb (^{119m}Sn) показано, що домішкові атоми Стилбію у підґратках п्लомбум халькогенідів розподіляються між катйонними і анійонними підґратками, причому в електронних зразках основна частка стилбію локалізується в анійонній підґратці, а в діркових зразках – в катйонній підґратці.

Робота присвячена аналізу амфотерного впливу атомів Стилбію на дефектну підсистему кристалів п्लомбум телуриду та з'ясування зарядового стану домішкових центрів.

1. Фізико-хімічні властивості

PbTe кристалізується у структурі типу NaCl (просторова група $F_m 3_m - O_h^5$) з параметром ґратки $a = 0,6452$ нм і характеризується двосторонньою ділянкою гомогенності, яка визначає n- або p-тип провідності і складний спектр власних точкових дефектів [10-13].

На рис. 1 приведені ізотерми розчинності в системі Pb-Sb-Te з використанням широкого спектра експериментальних методів [14]. Межі ділянки гомогенності були визначені на основі мікроскопічної аналізи даних і з положень вигинів концентраційних залежностей параметра елементарної чарунки, мікротвердості, електро-фізичних параметрів та інших властивостей для зразків, відпалених при певній температурі, а потім швидко охолоджених. Ізотерми орієнтовані в напрямку Sb_2Te_3 . Атоми Стилбію, діючи в якості донора, зсувають межі ділянки гомогенності на бік більш високих рівноважних концентрацій (рис. 1).

Представлені в роботі [8] гальваномігнітні і термомагнітні дані для матеріалів, у яких Sb займає переважно катйонні позиції, показані на рис. 2 у залежності від температури при нульовій напруженості магнітного поля. Концентрація носіїв у цьому випадку розраховувалася з вимірів коефіцієнта Холла R_H . Значення n мають слабку залежність від температури. Питомий опір ρ в даному випадку з ростом температури збільшується, при цьому значення коефіцієнта термо-е.р.с. α помітно зменшується з ростом T. У випадку заміщення Sb анійонних позицій гальвано-

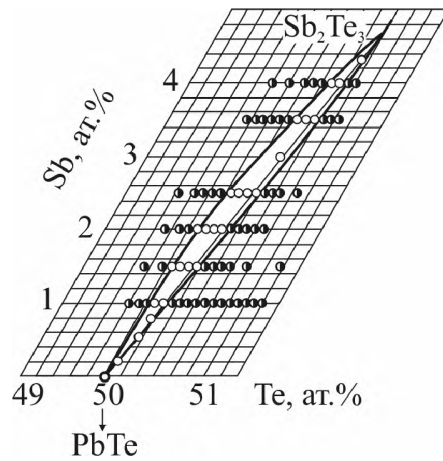


Рис. 1. Ізотерми розчинності в системі Pb-Sb-Te за 820 К [14].

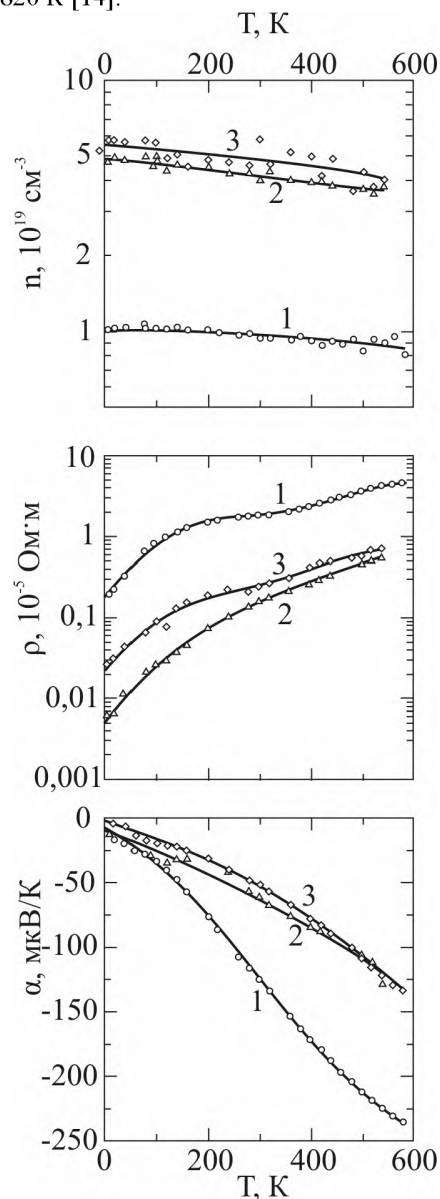


Рис. 2. Температурні залежності концентрації носіїв (n), питомого опору (ρ) та коефіцієнта термо-е.р.с. (α) кристалів: $Pb_{0,9975}Sb_{0,0025}Te$ (1); $Pb_{0,995}Sb_{0,005}Te$ (2); $Pb_{0,99}Sb_{0,01}Te$ (3) [8].

магнітні і термомагнітні дані представлені на рис. 3. Для всіх зазначених термоелектричних параметрів (R_H , ρ , α) спостерігаємо перегини кривих в околі температурних точок 200 К і 400 К.

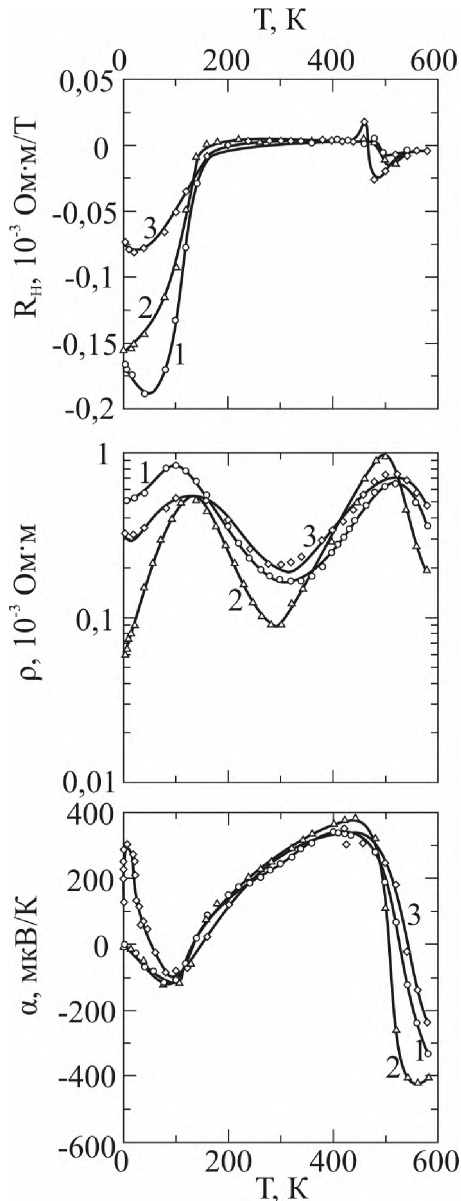


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнта Холла (R_H), питомого опору (ρ) та коефіцієнта термо-е.р.с. (α) кристалів: $PbSb_{0.0025}Te_{0.9975}$ (1); $PbSb_{0.005}Te_{0.995}$ (2); $PbSb_{0.01}Te_{0.99}$ (3) [8].

У роботі [15] електропровідність (σ), коефіцієнт термо-е.р.с. (α), теплопровідність (κ), концентрація носіїв (n) були виміряні за 300 К компенсаційним методом при постійному струмі в постійному магнітному полі в залежності від вмісту атомів Стилбю N_{Sb} . Залежність термо-е.р.с. від складу (рис. 4 – крива 1) має мінімум при 0,3 ат. % Sb . Для зразків, легованих Sb в кількостях вище 0,1 ат. %, має місце зміна знака α , тобто Sb є донором в $PbTe$. Концентрація носіїв (рис. 4 – крива 2) зростає із збільшенням вмісту домішки до 0,3 ат.%. При цьому значення

електропровідності (рис. 4 – крива 3) та теплопровідності (рис. 4, крива – 4) зменшуються зі збільшенням концентрації Sb .

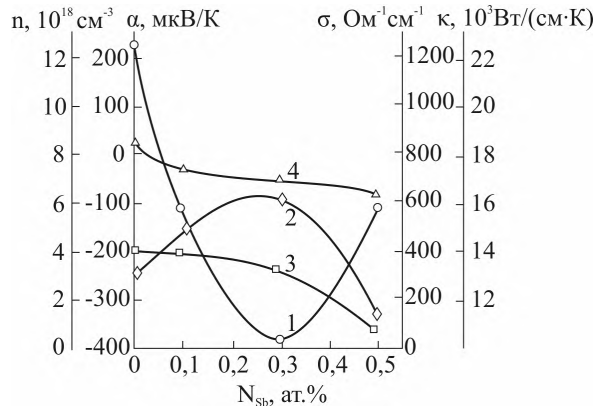
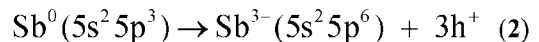


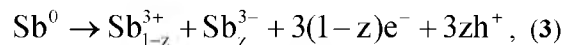
Рис. 4. Залежність термоелектричних параметрів кристалів $PbTe:Sb$ від вмісту стилбю: 1 – коефіцієнт термо-е.р.с. α ; 2 – концентрація носіїв n ; 3 – електропровідність σ ; 4 – теплопровідність κ [15].

II. Кристалоквазіхімічне моделювання

Той факт, що домішка може займати як позиції свинцю, так і позиції телуру в кристалічній структурі $PbTe$, можна описати диспропорціонуванням її зарядового стану. Стилбій, заміщуючи свинець у його підгратці, є донором з реалізацією його йонізації із стану $Sb^0(5s^25p^3)$ в стан $Sb^{3-}(5s^25p^6) + 3e^-$. Відносно підгратки Pb^{2+} домішка знаходиться у стані $Sb^{3+} \rightarrow Sb_{Pb}^+$. У підгратці телуру атоми Стилбю йонізуються:



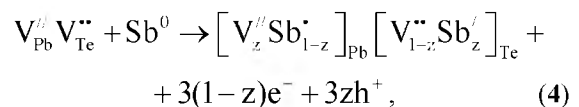
і є акцепторами, і при цьому відносно підгратки Te^{2-} домішка знаходиться у стані $Sb^{3-} \rightarrow Sb_{Te}^-$. Отже, диспропорціонування домішки запишеться наступним чином:



де z – величина диспропорціонування зарядового стану Sb .

Співвідношення між Sb^{3+} та Sb^{3-} і визначатиме донорну чи акцепторну дію домішки.

З погляду кристалоквазіхімічної теорії, яка ґрунтується на означенні антисруктури [16], легуючий кластер для домішки стилбю, за умови розміщення йонів Sb як у катйонній, так і аніонній підгратках, буде представлено наступним чином:



де $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$ – антиструктура PbTe;
 $V_{Pb}^{//}, V_{Te}^{**}$ – вакансії Pb і Te відповідно;
 e^- – електрон;
 h^+ – дірка;
 $„/”, „/”, „x”$ – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підґратці (одно- і двозарядні вакансії п्लомбуму $V_{Pb}^{//}, V_{Pb}^{//}$), згідно [17], має вигляд:

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

Її суперпозицію з легуючим кластером (4) можна представити у вигляді кристалоквазіхімічної формули n-PbTe:Sb:

$$(1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta}^{//} \right]_{Pb} \left[Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \right\} + x \left\{ \left[V_z^{//} Sb_{1-z}^{\cdot} \right]_{Pb} \left[V_{1-z}^{**} Sb_z^{\cdot} \right]_{Te} + 3(1-z)e^- + 3zh^+ \right\} \rightarrow \rightarrow \left[Pb_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x Sb_{(1-z)x}^{\cdot} V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+zx}^{//} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{//} \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x Sb_{zx}^{\cdot} V_{\alpha(1-x)+(1-z)x}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{**})_i + \left\{ (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + 3(1-z)x \right\} e^- + 3zxh^+, \quad (6)$$

де x – атомна частка Sb;
 α – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb;
 δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій п्लомбуму;
 σ – частка міжвузлових атомів п्लомбуму.

Аналогічно запишемо для p-PbTe:Sb. Кристалоквазіхімічна формула нестехіометричного p-PbTe за [17] має вигляд:

$$\left[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{//} \right]_{Pb} \left[Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^+ \quad (7)$$

Тоді для p-PbTe:Sb будемо мати:

$$(1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{//} \right]_{Pb} \left[Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^+ \right\} + x \left\{ \left[V_z^{//} Sb_{1-z}^{\cdot} \right]_{Pb} \left[V_{1-z}^{**} Sb_z^{\cdot} \right]_{Te} + 3(1-z)e^- + 3zh^+ \right\} \rightarrow \rightarrow \left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x Sb_{(1-z)x}^{\cdot} V_{\beta(1-\delta)(1-x)+zx}^{//} V_{\beta\delta(1-x)}^{//} \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x Sb_{zx}^{\cdot} V_{\beta\gamma(1-x)+(1-z)x}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i + \left\{ \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 3zx \right\} h^+ + 3(1-z)xe^-, \quad (8)$$

де β – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Te.

Запропонований механізм легування, а також кристалоквазіхімічні формули (6) та (8) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α, β), значення диспропорціонування зарядового стану домішки (z) та її вмісту (x). Так, зокрема для n-PbTe:Sb, згідно кристалоквазіхімічної формули (6), повне рівняння електронейтральності запишемо наступним чином:

$$n + |q_{V_{Pb}^{//}}| [V_{Pb}^{//}] + |q_{V_{Pb}^{//}}| [V_{Pb}^{//}] + |q_{Sb_{Te}^{\cdot}}| [Sb_{Te}^{\cdot}] = p + |q_{V_{Te}^{**}}| [V_{Te}^{**}] + |q_{Pb_i^{**}}| [Pb_i^{**}] + |q_{Sb_{Pb}^{\cdot}}| [Sb_{Pb}^{\cdot}], \quad (9)$$

де $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x)$;

$$p = 3Azx;$$

$$[Sb_{Te}^{\cdot}] = Azx;$$

$$[V_{Pb}^{//}] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + zx);$$

$$[V_{Pb}^{//}] = A\alpha\sigma\delta(1-x);$$

$$[Sb_{Pb}^{\cdot}] = A(1-z)x;$$

$$[V_{Te}^{**}] = A(\alpha(1-x) + (1-z)x);$$

$$[Pb_i^{**}] = A\alpha\sigma(1-x);$$

$$|q_{V_{Pb}^{//}}| = |q_{Sb_{Pb}^{\cdot}}| = |q_{Sb_{Te}^{\cdot}}| = 1;$$

$$|q_{V_{Te}^{**}}| = |q_{V_{Te}^{**}}| = |q_{Pb_i^{**}}| = 2;$$

$$A = \frac{2Z}{a^3}, \quad Z - \text{число структурних одиниць в елементарній чарунці};$$

a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму $n_H = |n - p|$ в цьому випадку буде визначатися так:

$$n_H = A \left| (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x - 3zx \right|. \quad (10)$$

Аналогічно для p-PbTe:Sb, згідно (8), рівняння електронейтральності має вигляд:

$$n + |q_{V_{Pb}^{//}}| [V_{Pb}^{//}] + |q_{V_{Pb}^{//}}| [V_{Pb}^{//}] + |q_{Sb_{Te}^{\cdot}}| [Sb_{Te}^{\cdot}] = p + |q_{V_{Te}^{**}}| [V_{Te}^{**}] + |q_{Sb_{Pb}^{\cdot}}| [Sb_{Pb}^{\cdot}], \quad (11)$$

де $n = 3A(1-z)x$;

$$p = A(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 3zx);$$

$$[Sb_{Te}^{\cdot}] = Azx;$$

$$[V_{Pb}^{//}] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + zx);$$

$$[V_{Pb}^{//}] = A\beta\delta(1-x);$$

$$[Sb_{Pb}^{\cdot}] = A(1-z)x;$$

$$[V_{Te}^{2+}] = A(\beta\gamma(1-x) + (1-z)x);$$

$$|q_{V_{Pb}^{2+}}| = |q_{Sb_{Pb}^{+}}| = |q_{Sb_{Te}^{-}}| = 1;$$

$$|q_{V_{Sb}^{2+}}| = |q_{V_{Te}^{2+}}| = 2.$$

Холлівська концентрація в цьому випадку дорівнює:

$$n_H = A|3(1-z)x - \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) - 3zx|. \quad (12)$$

III. Результати та обговорення

На рис. 5–9 представлені розрахунки залежностей холлівської концентрації носіїв струму (n_H) та концентрації точкових дефектів у кристалах PbTe:Sb від вмісту домішки (x) та диспропорціювання її зарядового стану (z).

З результатів розрахунку холлівської концентрації (рис. 5) видно, що при значенні $z < 0,5$ домішка чинить донорну дію ($[Sb_{Pb}^{+}] > [Sb_{Te}^{-}]$). Зокрема для n-PbTe:Sb (рис. 5, а – криві 1, 2) має місце зростання концентрації основних носіїв заряду, а для р-PbTe:Sb (рис. 5, б – криві 1, 2): зменшення концентрації основних носіїв, термодинамічний р-п-перехід та подальше зростання концентрації електронів. При переважанні йонів стибію у позиціях телуру $z > 0,5$ ($[Sb_{Te}^{-}] > [Sb_{Pb}^{+}]$) має місце протилежна залежність: у випадку n-PbTe:Sb (рис. 5, а – крива 4) відбувається зменшення концентрації основних носіїв, конверсія провідності з n- на р-тип та подальше зростання концентрації дірок. Для р-PbTe:Sb (рис. 5, б – крива 4) спостерігаємо значне зростання концентрації основних носіїв. У випадку $z = 0,5$ (рис. 5 – крива 3) відбувається повна самокомпенсація домішки (концентрації йонів Sb_{Pb}^{+} та Sb_{Te}^{-} рівні) і холлівська концентрація в обох випадках зменшується на малу величину. Відзначені вище особливості поведінки холлівської концентрації носіїв струму в залежності від вмісту домішки та її зарядового стану добре ілюструється на просторовій діаграмі (рис. 6).

Спираючись на експериментальні дані [8, 15] щодо донорної дії домішки, можна зробити висновок про те, що на практиці має місце реалізація випадку $z < 0,5$, тобто концентрація йонів стибію у стані Sb_{Pb}^{+} переважає над концентрацією Sb_{Te}^{-} . Зокрема, порівнюючи експериментальні дані роботи [8] із розрахунком даної роботи (рис. 5), значення величини диспропорціювання зарядового стану домішки дорівнює $z \approx 0,45$.

З розрахунку концентрації точкових дефектів для випадку легування стибієм (рис. 7) видно, що домінуючими дефектами як для n-PbTe:Sb, так і для р-PbTe:Sb є йони стибію, які вкорінені як у

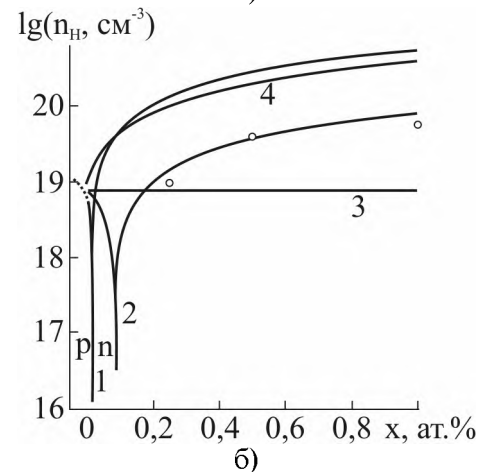
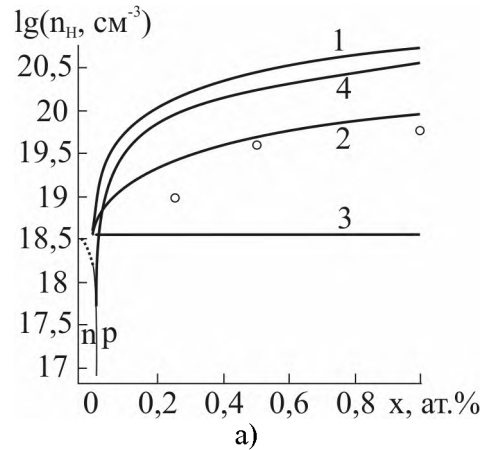


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) в кристалах n-PbTe:Sb (а) та р-PbTe:Sb (б) від вмісту стибію для різних значень величини диспропорціювання зарядового стану домішки z: 1 – 0,2; 2 – 0,45; 3 – 0,5; 4 – 0,7. Точки – експеримент [8].

підґратці плюмбуму Sb_{Pb}^{+} , так і в підґратці телуру Sb_{Te}^{-} кристалічної ґратки плюмбум телуриду, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту легуючої домішки Sb (рис. 7 – криві 3, 4). Значний вклад у провідність вносять також двократно йонізовані вакансії плюмбуму V_{Pb}^{2-} та двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} , концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки (рис. 7 – криві 5, 2). Варто відмітити, що концентрація таких точкових дефектів як Pb_i^{2+} , V_{Pb}^{-} у випадку n-PbTe:Sb (рис. 7, а – криві 6, 7) та V_{Pb}^{-} , Te_i^0 для р-PbTe:Sb (рис. 7, б – криві 7, 8) зі зростання вмісту стибію зменшуються незначно.

На основі розрахованих парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів (рис. 8) видно, що у випадку n-PbTe:Sb найбільший вклад у провідність дають двозарядні аніонні вакансії V_{Te}^{2+} (рис. 8, а – крива 1), а для кристалів р-PbTe:Sb при малому вмісті домішки відповідальними за р-тип провідності є двозарядні вакансії

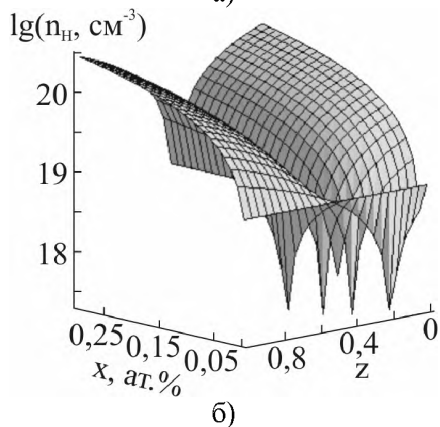
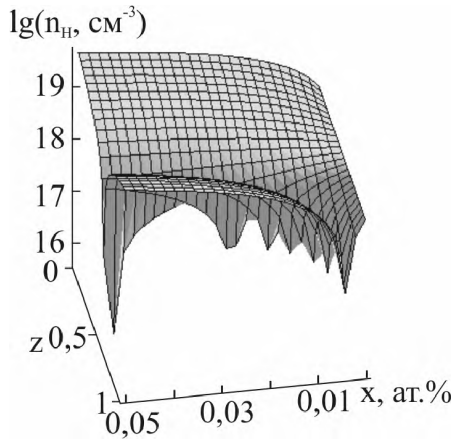


Рис. 6. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H) кристалів n-PbTe:Sb (а) та р-PbTe:Sb (б) від вмісту домішки (x) та величини диспропорціювання її зарядового стану (z).

плумбуму V_{Pb}^{2-} (рис. 8, б – крива 3), а при більшому вмісті – значний вклад у провідність дають двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} (рис. 8, б – крива 1). Такий перерозподіл у концентраціях акцепторних і донорних дефектів добре ілюструє співвідношення інтегральних коефіцієнтів компенсації (рис. 9).

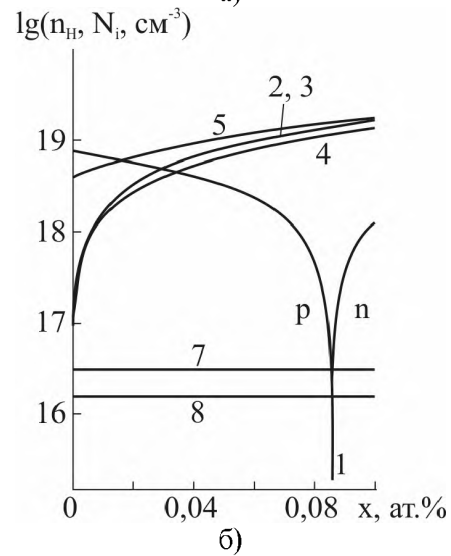
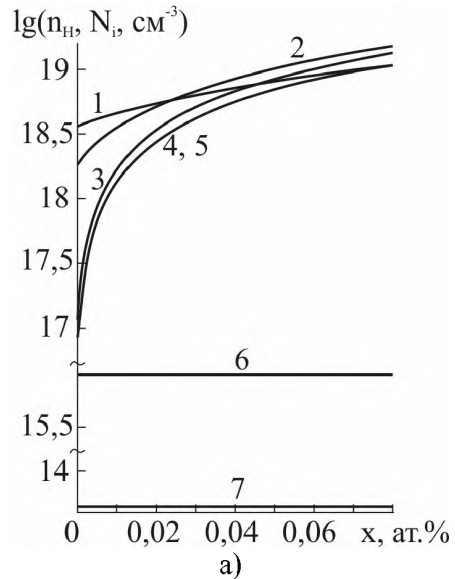


Рис. 7. Залежність холлівської концентрації носіїв струму ($1 - n_H$) та концентрації домінуючих точкових дефектів N_i для кристалів n-PbTe:Sb (а) та р-PbTe:Sb (б) від вмісту домішки Sb (x) при $z = 0,45$. N_i : 2 – V_{Te}^{2+} ; 3 – Sb_{Pb}^+ ; 4 – Sb_{Te}^- ; 5 – V_{Pb}^{2-} ; 6 – Pb_i^{2+} ; 7 – V_{Pb}^- ; 8 – Te_i^0 .

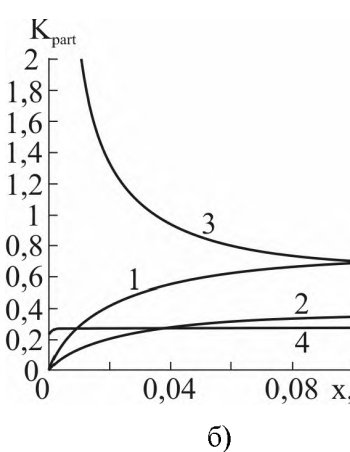
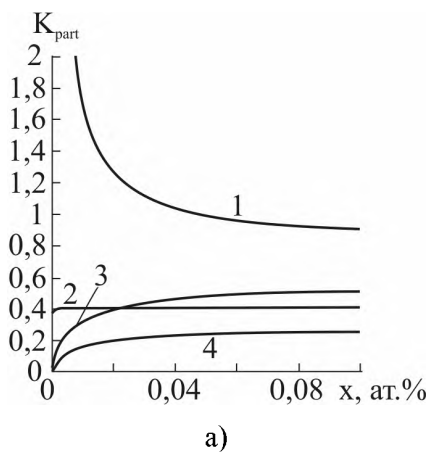


Рис. 8. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_{part}

$$1 - K_{V_{Te}^{2+}} = \frac{2V_{Te}^{2+}}{2V_{Pb}^{2-} + V_{Pb}^- + Sb_{Te}^-};$$

$$2 - K_{Sb_{Pb}^+} = \frac{Sb_{Pb}^+}{2V_{Pb}^{2-} + V_{Pb}^- + Sb_{Te}^-};$$

$$3 - K_{V_{Pb}^{2-}} = \frac{2V_{Pb}^{2-}}{2V_{Te}^{2+} + Sb_{Pb}^+};$$

$$4 - K_{Sb_{Te}^-} = \frac{Sb_{Te}^-}{2V_{Te}^{2+} + Sb_{Pb}^+}$$

в кристалах n-PbTe:Sb (а) та р-PbTe:Sb (б) від вмісту стибію при $z = 0,45$.

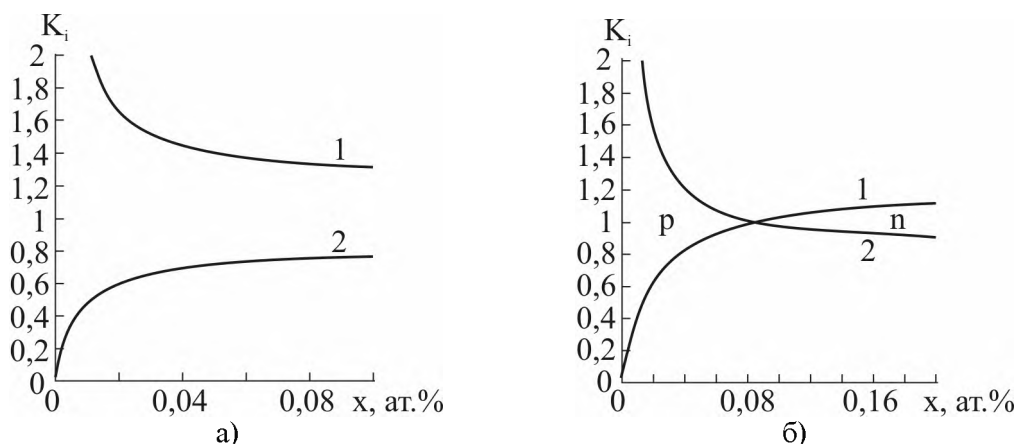


Рис. 9. Залежність інтегральних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_{int} (1 – $K_d = \frac{2V_{Te}^{2+} + Sb_{Pb}^+}{2V_{Pb}^{2-} + V_{Pb}^- + Sb_{Te}^-}$, 2 – $K_a = \frac{Sb_{Te}^- + 2V_{Pb}^{2-} + V_{Pb}^-}{2V_{Te}^{2+} + Sb_{Pb}^+}$) у кристалах n-PbTe:Sb (а) та p-PbTe:Sb (б) від вмісту стибію при $z = 0,45$.

Висновки

1. Проаналізовані фізико-хімічні властивості кристалів свинцю телуриду, легованих стибієм PbTe:Sb.

2. Запропоновано кристалокхімічні формули нестехіометричних кристалів n- та p-PbTe:Sb, які враховують складний спектр точкових дефектів у свинцю телуриді (V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^- , V_{Te}^{2+} , Pb_{Te}^{3+} , Te_{Pb}^{3-}) та різний зарядовий стан йонів домішки Sb^{3+} та Sb^{3-} .

3. Встановлено, що механізмом легування є

заміщення йонами стибію як катйонних, так і аніонних вакансій.

4. Визначено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки Sb, яке складає $z \approx 0,45$, та її вплив на реалізацію конверсії провідності для кристалів PbTe:Sb.

5. Розраховано залежності холлівської концентрації носіїв струму та концентрації точкових дефектів кристалів n- та p-PbTe:Sb від складу. Показано, що домінуючими дефектами в даному випадку є йони стибію у вузлах кристалічної ґратки свинцю телуриду Sb_{Pb}^+ , Sb_{Te}^- , двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} та свинцю V_{Pb}^{2-} .

Література

1. **Анатьчук Л.И.** Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1979. – 676 с.
2. **Шперун В.М.** Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. За заг. ред. Фреїка Д.М. / В.М Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. – Івано-Франківськ: Плай, 2002. – 250 с.
3. **Гурлева Е.А.** Термоэлектрическая эффективность твердых растворов с рассеянным фононов на нецентральных кристаллах / Е.А. Гурлева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.Н. Равич, М.Н. Федоров // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 292–298.
4. **Алексеева Г.П.** Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ / Г.П. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Нуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.Н. Равич // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, № 8. – С. 935–939.
5. **Мастеров В.Ф.** Положение примесных атомов сурьмы в решетке PbTe, определенное методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии / В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин, Н.Н. Троицкая, С.И. Бондаревский // Физика и техника полупроводников. – 1997, – Т. 34, № 8. – С. 1321–1322.
6. **Равич Ю.И.** Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. – Москва: Наука, 1968. – 384 с.
7. **Немов С.А.** Положение примесных атомов мышьяка в решетке PbTe / С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев, Н.П. Серегин // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 279–281.
8. **Jaworski С.М.** Antimony as an amphoteric dopant in lead telluride / Christopher M. Jaworski, Janusz Tobola, E.M. Levin, Klaus Schmidt-Rohr, Joseph P. Heremans // Physical Review B. – 2009. – V 80. – P. 125208-1–125208-10.
9. **Бордовский Г.А.** Состояния атомов сурьмы и олова в халькогенидах свинца / Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, А.В. Зайцева, М.Ю. Кожокар, П.П. Серегин // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 4. – С. 437–440.

10. **Dariel M.P.** Carrier concentration gradient generated in p-type PbTe crystals by unidirectional solidification / M.P. Dariel, Z. Dashevsky, A. Jarashnely, S. Shusterman, A. Horowitz // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 234. – P. 164–170.
11. **Gelbstein Y.** Mechanical properties of PbTe-based thermoelectric semiconductors / Y. Gelbstein, G. Gotesman, Y. Lishzinker, Z. Dashevsky, M.P. Dariel // Scripta Materialia. – 2008. – V. 58. – P. 251-254.
12. **Абрикосов Н.Х.** Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. – Москва: Наука, 1975. – 196 с.
13. **Gierlotka W.** Thermodynamic optimization of Pb-Te using ionic liquid model / W. Gierlotka, J. Lapsa, D. Jendrzeczyk-Handzlik // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 479. – P. 152-156.
14. **Rogacheva E.I.** Non-stoichiometry and properties of ternary semiconductor phases of variable composition based on IV–VI compounds // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – V. 66. – P. 2104–2111.
15. **Borisova L.D.** Thermoelectric Properties of Impurity Doped PbTe // Phys. stat. sol. (a). – 1979. – V. 53. – P. K19–K22.
16. **Лисняк С.С.** Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 29, № 9. – С. 1913-1917.
17. **Бойчук В.М.** Кристаллоквазіхімічні формули нестехіометричного свинцю телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси само легування / Бойчук В.М., Ткачик О.В., Туровська Л.В., Дикун Н.І. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 2. – С. 366–373.

Фреїк Д.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Туровська Л.В. – аспірант кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Бойчук В.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики.

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хемічного інституту.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.