

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

Точкові дефекти, механізми утворення і термоелектричні властивості твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$

*Фізико-хімічний інститут,
кафедра фізики і хімії твердого тіла
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: freik@pu.if.ua*

Представлено аналіз концентраційних і температурних залежностей термоелектричних параметрів твердих розчинів квазібінарних систем $n\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$, $p\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$. У рамках кристалоквазіхімічного формалізму розглянуто два механізми утворення твердих розчинів на основі PbTe : заміщення йонами стибію позицій плюмбуму Sb_{Pb}^+ з утворенням катіонних вакансій $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ (I) чи нейтральних міжвузлових атомів телуру Te_i^0 (II). Показано, що реалізація механізму II пояснює спостережуване на експерименті зростання електронної χ_e та зменшення граткової χ_r складових теплопровідності при збільшенні вмісту Sb_2Te_3 у твердому розчині.

Ключові слова: тверді розчини, точкові дефекти, кристалохімічний формалізм, плюмбум телурид, стибій телурид, термоелектрика.

Стаття постуила до редакції 18.06.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Відомо [1], що термоелектрична добротність (Z) матеріалу визначається коефіцієнтом термо-е.р.с. (α), питомою електропровідністю (σ) та сумою електронної (χ_e) та граткової (χ_r) складових теплопровідності ($\chi = \chi_a + \chi_r$) через співвідношення $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$. Зрозуміло, що велике Z , за значенням якого визначається комерційне використання термоелектричного матеріалу, залежить від α і σ , які є чутливими до природи електронних станів. При цьому зменшення складових теплопровідності, які визначаються фононним спектром кристалу (χ_r) і концентрацією носіїв заряду (χ_e), є одним із ефективних напрямків підвищення значення термоелектричних добротності. У зв'язку із цим йде пошук нових сполук із складними кристалічними структурами, для яких характерна низька теплопровідність. Серед них відзначаються квазібінарні системи типу $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}} - C^{\text{V}}B_3^{\text{VI}}$ ($A^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}; C^{\text{V}} - \text{Bi}, \text{Sb}; B^{\text{VI}} - \text{Te}$) і, особливо, тверді розчини $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ [2]. Це пов'язано з тим, що плюмбум телурид є ефективним термоелектричним матеріалом в області середніх температур (500-750) К, а Sb_2Te_3 – кімнатних (300 К) [1-4].

Зауважимо, що як електронна, так і фононна підсистема кристалу суттєво залежить від його

дефектного стану: власних і домішкових точкових дефектів та їх комплексів. У даній роботі в рамках кристалохімічного формалізму зроблено детальний аналіз можливих механізмів утворення твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$, визначено їх вплив на дефектну підсистему та концентрацію як самих точкових дефектів, так і носіїв струму.

I. Фізико-хімічні властивості

Дані щодо діаграми стану системи $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ досить суперечливі. Так, згідно ДТА роботи [5], в якій досліджувалися відпалені протягом 600 год. при 800 К зразки, в системі утворюється одна сплука $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$ у результаті виродженої перитектичної реакції при 860 К (рис. 1, а). Однак існування цієї сплуки не було підтверджено рентгенографічно. Згідно [5], сплука $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$ утворює евтектику з Sb_2Te_3 при 38 мол. % PbTe з температурою плавлення 855 К. У роботах [6, 7] на основі ДТА побудовані однотипні діаграми стану простого евтектичного типу з наступними координатами евтектики: 40 мол. % PbTe ($T_{\text{пл}} = 863$ К) за даними [6] і 43 мол. % PbTe ($T_{\text{пл}} = 861$ К) за даними [7]; режим термічної обробки зразків не вказаний. Розчинність Sb_2Te_3 в PbTe для $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ визначалася в роботах [8, 9, 10]. При більш низьких температурах (573-823) К розчинність становить близько (2-4) ат. % Sb

[9, 10]. Максимальна розчинність (~ 6 ат. % Sb), отримана при дослідженні кристалізації системи PbTe-Sb₂Te₃ [11], вища, ніж розчинність при більш низьких температурах. За даними [5] межа області розчинності Sb₂Te₃ у PbTe складає ~ 2 мол. %, а [7, 9] – (4,5-5) мол. %.

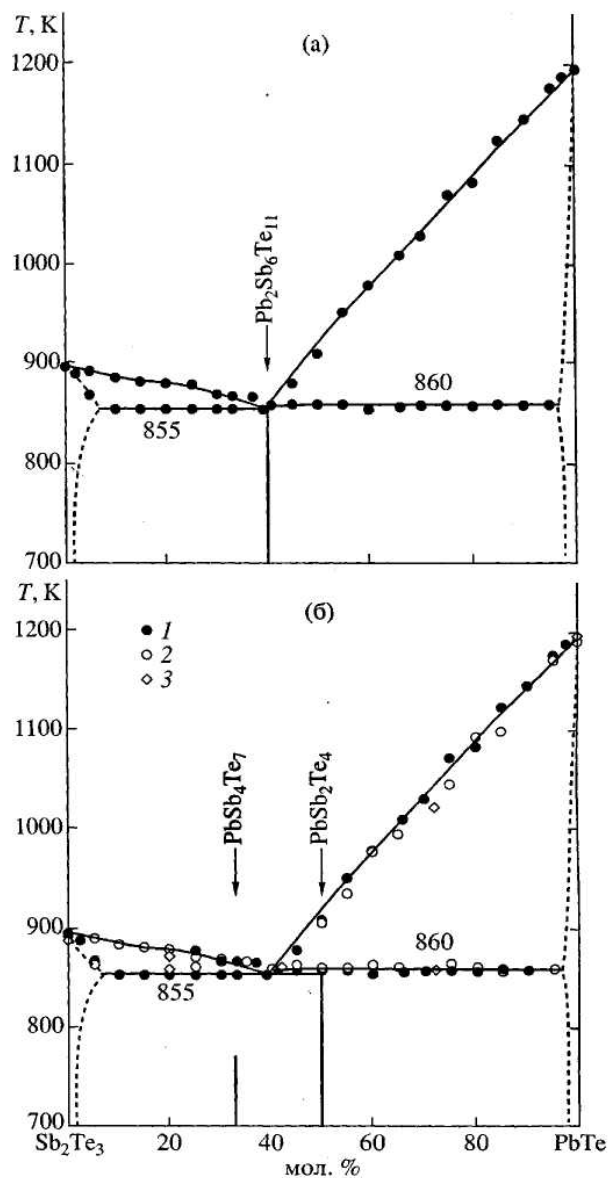


Рис. 1 Діаграма стану системи PbTe-Sb₂Te₃: а – за даними [5], б – компілятивна діаграма стану, побудована за даними: 1 – [5], 2 – [6], 3 – [7] і рентгенівськими даними роботи [12].

Термоелектричні параметри системи PbTe-Sb₂Te₃ досліджувалися в ряді робіт [2, 7, 8, 9, 13, 14]. Зокрема, на рис. 2 [13] показана залежність термоелектричних параметрів для системи (PbTe)_{1-x}(Sb₂Te₃)_x від складу (х). Питомий опір ρ твердого розчину (рис. 2 – крива 1) різко зменшується при х ≤ 0,5 і повільно при х ≥ 0,5. З залежності термо-е.р.с. α від складу (рис. 2 – крива 2) можна бачити, що твердий розчин має провідність n-типу. Величина термо-е.р.с. майже постійна при х ≤ 0,25. Крім того, є різкий максимум в точці х = 0,3. Загальна теплопровідність χ при цьому є сталою

близько 2,3 Вт·К⁻¹·м⁻¹ [13]. При цьому з ростом х величина ґраткової теплопровідності χ_ґ спадає (рис. 2 – крива 3). Термоелектрична добротність твердого розчину PbTe-Sb₂Te₃ Z від складу (рис. 2 – крива 4) при кімнатній температурі спочатку зростає до максимуму 1,03·10⁻⁴ К⁻¹, а потім зменшується з ростом х. Значення Z, отримані в роботі [13] приблизно в кілька разів більші, ніж для зразків PbTe, легованих іншими домішками [14]. Відзначимо, що домішки іоду та PbJ₂ для n-PbTe, які забезпечують оптимальне значення концентрації носіїв, мають занадто високу теплопровідність, яка і обмежує їх використання на практиці [2]. Крім того, авторами роботи [9] встановлено, що збільшення вмісту Sb₂Te₃ у твердому розчині зумовлює донорну дію при зростанні мікротвердості (Н) (рис. 3 – крива 1) і зменшенні коефіцієнта термо-е.р.с. (α) (рис. 3 – крива 3). У сплавах із вмістом Sb₂Te₃ більше (1,5-2) мол. % холлівська концентрація n_H (рис. 3 – крива 2) і термо-е.р.с. α (рис. 3 – крива 3) практично не змінюються.

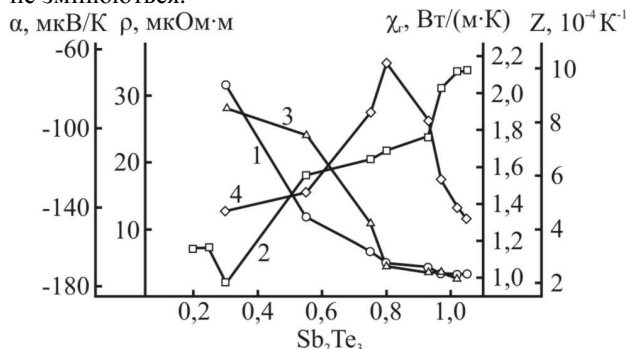


Рис. 2. Залежність термоелектричних параметрів твердого розчину PbTe-Sb₂Te₃ від складу (х): питомий опір ρ (1); коефіцієнт термо-е.р.с. α (2); ґраткова складова теплопровідності χ_ґ (3); термоелектрична добротність Z (4) [13].

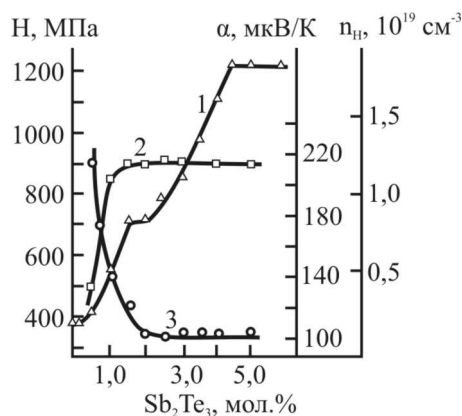


Рис. 3. Залежність мікротвердості Н (1), холлівської концентрації носіїв заряду n_H (2) та коефіцієнта термо-е.р.с. α (3) твердого розчину PbTe-Sb₂Te₃ від складу [9].

Питання, пов'язані зі зменшенням величини теплопровідності твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ при збільшенні Sb₂Te₃ вивчалися у роботах [2, 13]. Зокрема, показано, що величина χ для сплаву PbTe із 1,02 мол. % Sb₂Te₃ (концентрація носіїв

$1,03 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) складає $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 500 К, в той час як теплопровідність PbTe, легованого PbJ₂, (концентрація носіїв $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) є значно вищою $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при тій же температурі. Інші термоелектричні параметри твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ також мають оптимальні значення (рис. 4). Останнє підтверджує думку про добру термоелектричну ефективність цих твердих розчинів. При цьому мінімальну теплопровідність і максимальне $ZT = 1,17$ має склад $(\text{PbTe})_{0,992}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,008}$ при 500 К (рис. 4, 5). Для PbTe-PbJ₂ безрозмірна термоелектрична добротність всього $ZT = 0,9$. Крім того, значення $ZT > 1$ для твердого розчину $(\text{PbTe})_{0,992}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,008}$ характерне для великого температурного діапазону (470-750) К (рис. 4 – крива 5). Спостережуваний феномен пов'язаний співвідношенням між ґратковою (χ_r) і електронною (χ_e) складовими теплопровідності (рис. 5). Зокрема, χ_r для $x \geq 0,008 \text{ Sb}_2\text{Te}_3$ залишається майже незмінною і складає всього $\approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. 5).

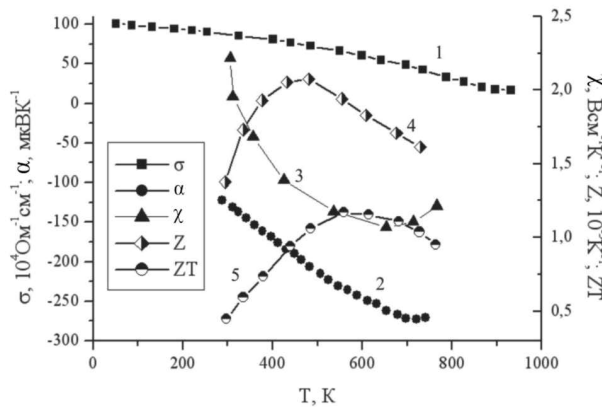


Рис. 4 Температурні залежності питомої електропровідності (σ – 1), коефіцієнта термо-е.р.с. (α – 2), теплопровідності (χ – 3), термоелектричної добротності (Z – 4) безрозмірної термоелектричної ефективності (ZT – 5) твердого розчину $(\text{PbTe})_{0,992}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,008}$ [2].

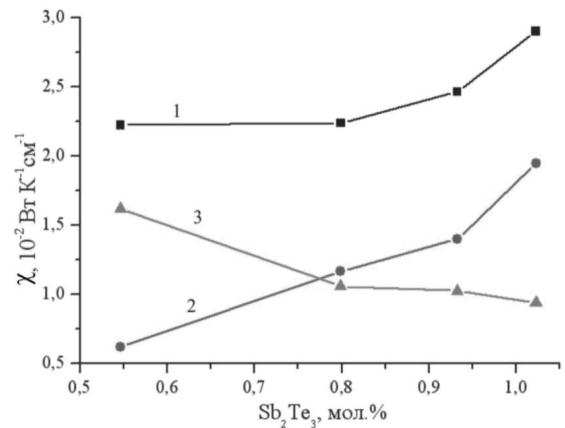


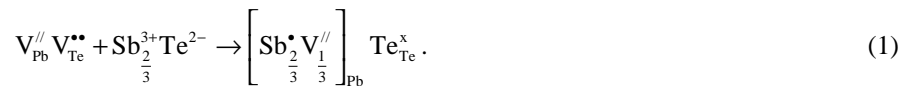
Рис. 5. Залежність загальної (χ – 1), електронної (χ_e – 2) і ґраткової (χ_r – 3) теплопровідностей твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ від складу [2].

II. Механізми утворення твердих розчинів і кристалоквазіхімічні формули

Розглянемо два можливих механізмів утворення твердого розчину PbTe-Sb₂Te₃: заміщення йонами стибію позицій пльомбуму з утворенням катіонних вакансій (механізм I) та заміщення Pb 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 компоненту прийме вигляд: $\text{Sb}_{\frac{2}{3}}^{3+}\text{Te}_{\frac{1}{3}}^{2-}$.

Легуючий кластер в такому випадку запишеться як:



Тут $V_{\text{Pb}}^{//} V_{\text{Te}}^{**}$ – антиструктура PbTe, $V_{\text{Pb}}^{//}$, V_{Te}^{**} – вакансії Pb і Te відповідно, „/”, „•”, „x” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно.

Тоді кристалоквазіхімічна формула n-PbTe–

Sb₂Te₃ як суперпозиція легуючого кластера (1) з кристалоквазіхімічною формулою n-PbTe [15]:

$$\begin{aligned}
 & (1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\alpha\sigma}^x \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' \text{V}_{\alpha\sigma\delta}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\alpha}^x \text{V}_{\alpha}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma}'' \right)_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \right\} + \\
 & + x \left\{ \left[\text{Sb}_{\frac{2}{3}} \text{V}_{\frac{1}{3}}'' \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x \right\} \rightarrow \\
 & \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x \text{Sb}_{\frac{2}{3}x} \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}'' \text{V}_{\frac{1}{3}x} \text{V}_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}'' \right)_i + \\
 & + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)e^-.
 \end{aligned} \tag{2}$$

Аналогічним чином у випадку p-PbTe-Sb₂Te₃:

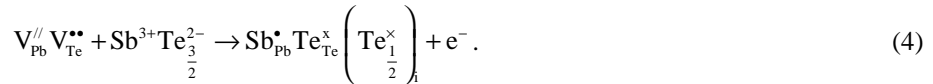
$$\begin{aligned}
 & (1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}'' \text{V}_{\beta\delta}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma}^x \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^+ \right\} + \\
 & + x \left\{ \left[\text{Sb}_{\frac{2}{3}} \text{V}_{\frac{1}{3}}'' \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x \right\} \rightarrow \\
 & \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Sb}_{\frac{2}{3}x} \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)}'' \text{V}_{\frac{1}{3}x} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i + \\
 & + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+.
 \end{aligned} \tag{3}$$

Тут x – мольна доля Sb₂Te₃, e^- – електрон, h^+ – дірка, α (β) – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb (Te), δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій свинцю, σ (γ) – частка міжвузлового Pb (Te).

Механізм II. З розрахунку на 1 атом стибію та з

урахуванням зарядового стану йонів формула для легуючого компоненту прийме вигляд: $\text{Sb}^{3+}\text{Te}_{\frac{3}{2}}^{2-}$.

Легуючий кластер буде:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для n-PbTe-Sb₂Te₃:

$$\begin{aligned}
 & (1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\alpha\sigma}^x \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' \text{V}_{\alpha\sigma\delta}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\alpha}^x \text{V}_{\alpha}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma}'' \right)_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \right\} + \\
 & + x \left\{ \text{Sb}_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x \left(\text{Te}_{\frac{1}{2}}^x \right)_i + e^- \right\} \rightarrow \\
 & \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x \text{Sb}_{\frac{2}{3}x} \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}'' \text{V}_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}'' \right)_i \left(\text{Te}_{\frac{1}{2}x}^x \right)_i + \\
 & + \{(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x\}e^-.
 \end{aligned} \tag{5}$$

Для p-PbTe-Sb₂Te₃:

$$\begin{aligned}
 & (1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma}^x \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^+ \right\} + \\
 & + x \left\{ \text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet} \text{Te}_{\text{Te}}^x \left(\text{Te}_{\frac{1}{2}}^x \right)_i + e^- \right\} \rightarrow \\
 & \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Sb}_x^{\bullet} \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)+\frac{1}{2}x}^x \right) + \\
 & + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ + xe^-.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Запропоновані механізми легування, а також кристалоквазіхімічні формули (2), (3), (5), (6) 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) і складу твердого розчину (x). Так, зокрема для механізму I у випадку $n\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$, згідно кристалоквазіхімічної формули (2), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$n + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}}| [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}}| [\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}] + |q_{\text{Pb}_i^{\bullet}}| [\text{Pb}_i^{\bullet}] + |q_{\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}}| [\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}], \tag{2'}$$

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

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = A \left(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + \frac{1}{3}x \right),$$

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\alpha\sigma\delta(1-x), \quad [\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}] = \frac{2}{3}Ax,$$

$$[\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}] = A\alpha(1-x), \quad [\text{Pb}_i^{\bullet}] = A\alpha\sigma(1-x),$$

$$|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}}| = |q_{\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}}| = 1, \quad |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| = |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}}| = |q_{\text{Pb}_i^{\bullet}}| = 2.$$

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

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

$$n_H = A(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x). \tag{2''}$$

Аналогічно для $p\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$, згідно (3), рівняння електронейтральності:

$$|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}}| [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = p + |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}}| [\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}] + |q_{\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}}| [\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}], \tag{4'}$$

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

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = A \left(\beta(1-\delta)(1-x) + \frac{1}{3}x \right), \quad [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\beta\delta(1-x),$$

$$[\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}] = \frac{2}{3}Ax, \quad [\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}] = A\beta\gamma(1-x), \quad |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}}| = |q_{\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}}| = 1,$$

$$|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| = |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}}| = 2.$$

Холлівська концентрація буде:

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

Для механізму II у випадку $n\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$, згідно (5):

$$n + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}}| [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = p + |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}}| [\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}] + |q_{\text{Pb}_i^{\bullet}}| [\text{Pb}_i^{\bullet}] + |q_{\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}}| [\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}], \tag{5'}$$

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

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x), \quad [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\alpha\sigma\delta(1-x),$$

$$[\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}] = Ax, \quad [\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}] = A\alpha(1-x), \quad [\text{Pb}_i^{\bullet}] = A\alpha\sigma(1-x),$$

$$|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}}| = |q_{\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}}| = 1, \quad |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| = |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}}| = |q_{\text{Pb}_i^{\bullet}}| = 2.$$

Холлівська концентрація носіїв струму n_H в

цьому випадку буде визначатися як:

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

Аналогічно для $p\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$, згідно (6), рівняння електронейтральності:

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

де $p = A\beta(2 - 2\gamma - \delta)(1 - x)$, $n = Ax$,
 $[V_{Pb}''] = A\beta(1 - \delta)(1 - x)$, $[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1 - x)$,
 $[Sb_{Pb}^{\bullet}] = Ax$, $[V_{Te}''] = A\beta\gamma(1 - x)$, $|q_{V_{Pb}'}| = |q_{Sb_{Pb}^{\bullet}}| = 1$,
 $|q_{V_{Pb}''}| = |q_{V_{Te}''}| = 2$.

Холлівська концентрація в цьому випадку:
 $n_H = A|\beta(2 - 2\gamma - \delta)(1 - x) - x|$. (6'')

III. Аналіз результатів дослідження

Деякі результати проведених розрахунків холлівської концентрації носіїв струму і концентрації домінуючих точкових дефектів представлено на рис. 6–11. 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. 6, а – крива 1), так і для $p-PbTe-Sb_2Te_3$ (рис. 6, 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. 6, а – крива 2). У випадку $p-PbTe-Sb_2Te_3$ (рис. 6, 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_H . 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. 7 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) для випадку як $n-PbTe-Sb_2Te_3$, так і $p-PbTe-Sb_2Te_3$ добре ілюструють просторові діаграми (рис. 8-9).

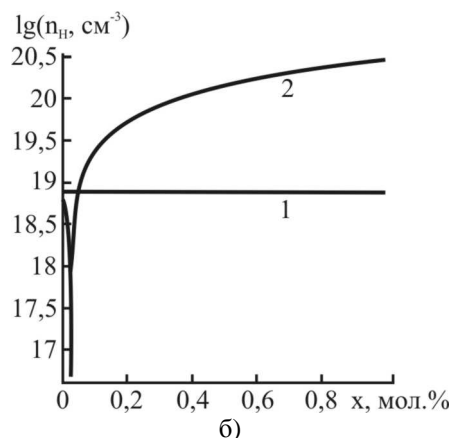
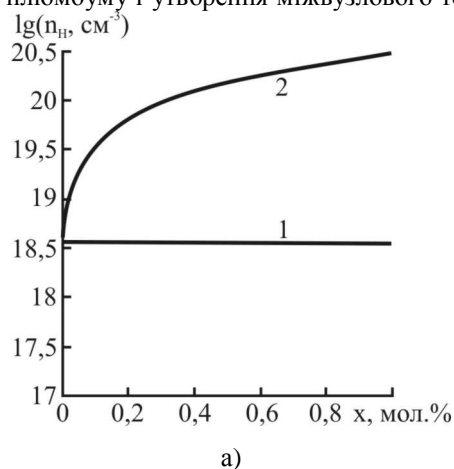


Рис. 6. Залежність холлівської концентрації носіїв струму для кристалів $n-PbTe-Sb_2Te_3$ (а) та $p-PbTe-Sb_2Te_3$ (б) від складу (x) при реалізації механізму I (1) та механізму II (2).

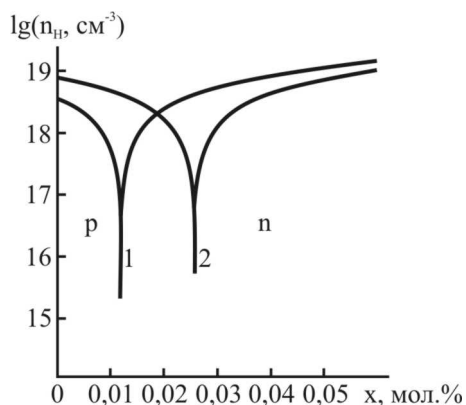


Рис. 7. Залежність холлівської концентрації носіїв струму для кристалів $p-PbTe-Sb_2Te_3$ від складу (x) при реалізації механізму II для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на боці телуру β , ат. %: 1 – 0,006; 2 – 0,013.

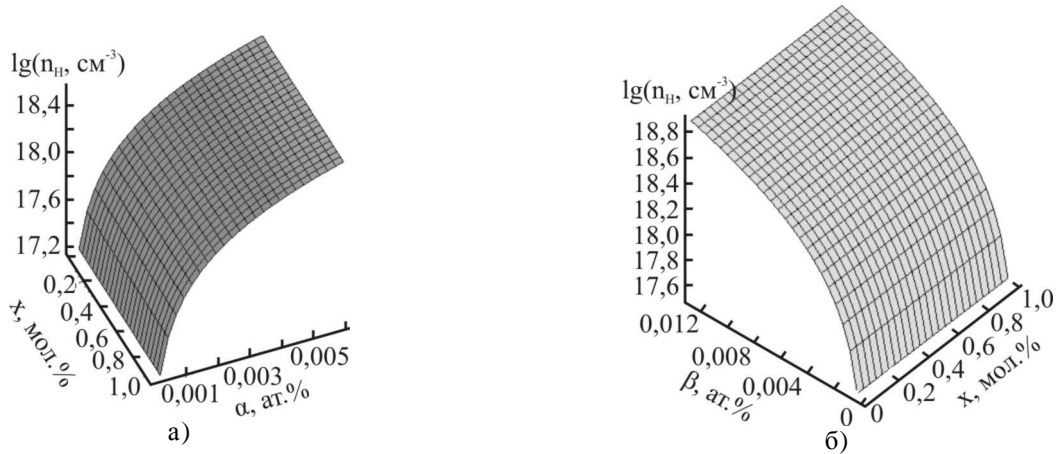


Рис. 8. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму від початкового відхилення від стехіометрії в PbTe (α , β) та вмісту домішки (x) для кристалів n-PbTe-Sb₂Te₃ (а) та р-PbTe-Sb₂Te₃ (б). Механізм I.

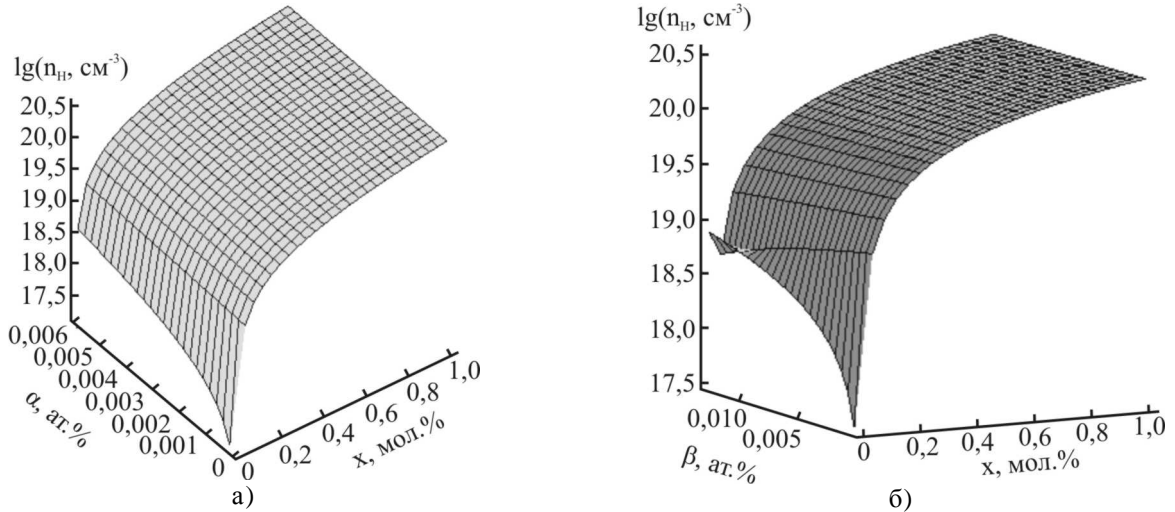


Рис. 9. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму від початкового відхилення від стехіометрії в PbTe (α , β) та вмісту домішки (x) для кристалів n-PbTe-Sb₂Te₃ (а) та р-PbTe-Sb₂Te₃ (б). Механізм II.

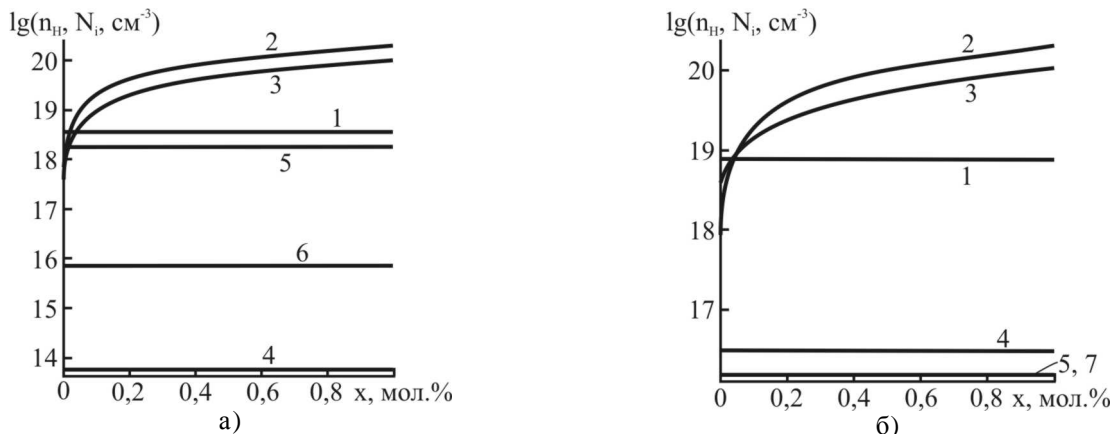


Рис. 10. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 – n_H) та концентрації домінуючих точкових дефектів (2-7 – N_i) для кристалів n-PbTe-Sb₂Te₃ (а) та р-PbTe-Sb₂Te₃ від складу твердого розчину (x). Механізм I. 2 – Sb_{Pb}^+ ; 3 – V_{Pb}^{2-} ; 4 – V_{Pb}^- ; 5 – V_{Te}^{2+} ; 6 – Pb_{Te}^{2+} ; 7 – Te_{Te}^0 .

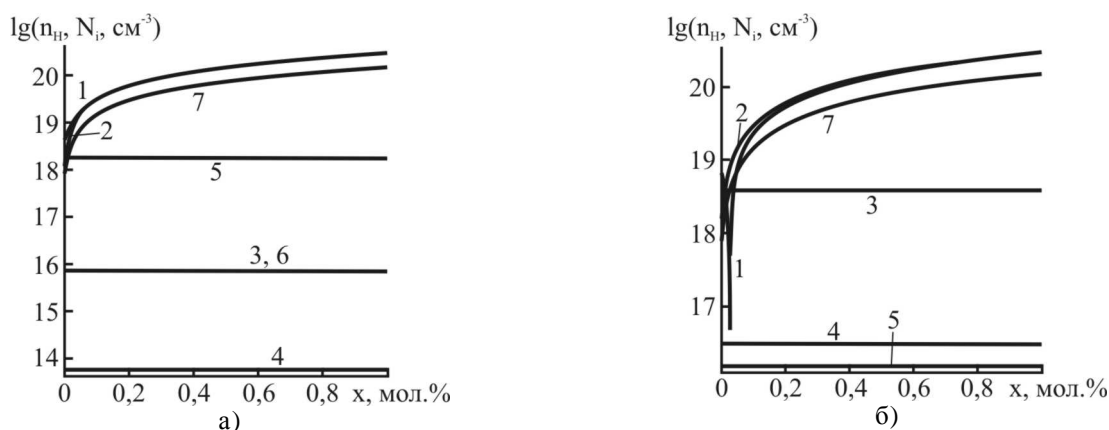


Рис. 11. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 – n_H) та концентрації домінуючих точкових дефектів (2-7 – N_i) для кристалів $n\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ (а) та $p\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ від складу твердого розчину (x). Механізм II. 2 – Sb_{Pb}^+ ; 3 – $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$; 4 – V_{Pb}^- ; 5 – $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$; 6 – $\text{Pb}_{\text{Sb}}^{2+}$; 7 – Te^0 .

Особливості, що спостерігаються у зміні концентрації носіїв заряду (рис. 6-9), зв'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 10-11). Так, у випадку реалізації механізму I для кристалів $n\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ (рис. 10, а) найбільший вклад в провідність дають йонізовані атоми стибію на місці плюмбуму Sb_{Pb}^+ (рис. 10, а – крива 2) та двозарядні катіонні вакансії $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ (рис. 10, а – крива 3), концентрація яких помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки та двозарядні аніонні вакансії $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ (рис. 10, а – крива 5), концентрація яких зі зміною складу твердого розчину зменшується незначно. Концентрації ж однозарядних катіонних вакансій V_{Pb}^- та міжвузлового плюмбуму $\text{Pb}_{\text{Sb}}^{2+}$ значно менші (рис. 10, а – криві 4, 6). Для кристалів $p\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ (механізм I) спостерігаємо значне зростання концентрації йонізованого стибію в позиціях плюмбуму Sb_{Pb}^+ (рис. 10, б – крива 2) та двозарядних катіонних вакансій $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ (рис. 10, 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. 10, б – криві 4, 5, 7).

З рис. 11, 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 домішкові дефекти Sb_{Pb}^+ (рис. 11, а – крива 2), концентрація яких різко зростає з ростом вмісту Sb_2Te_3 , а також катіонні вакансії $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, концентрація яких змінюється незначно зі зміною складу твердого розчину (рис. 11, а – крива 5). Вклад $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$, V_{Pb}^- , $\text{Pb}_{\text{Sb}}^{2+}$ значно менший (рис. 11, а – криві 3, 4, 6). Міжвузловий телур Te^0 має значну концентрацію, яка зростає з ростом x (рис. 11, а – крива 7). У випадку $p\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ для механізму II

(рис. 11, б) домінуючими дефектами є Sb_{Pb}^+ , Te^0 , $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$. Концентрація Sb_{Pb}^+ і Te^0 зростають зі збільшенням x (рис. 11, б – криві 2, 7), а концентрація $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ зменшується незначно (рис. 11, б – крива 3). При цьому точкові дефекти V_{Pb}^- і $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ практично не дають вклад в провідність і їх концентрація не змінюється з ростом вмісту домішки (рис. 11, б – криві 4, 5).

Порівнюючи результати розрахунків (рис. 6-9) із експериментальними даними (рис. 2-5), можна стверджувати, що у випадку твердого розчину $n\text{-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ відповідальними за ріст холлівської концентрації носіїв струму (рис. 3 – крива 2), зменшення питомого опору (рис. 2 – крива 1) і зростання електронної складової теплопровідності (рис. 5 – крива 2) зі збільшенням вмісту Sb_2Te_3 відповідальними є йонізовані атоми стибію на місці плюмбуму Sb_{Pb}^+ і вакансії телуру $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ (механізм II), які є донорами (рис. 11 – криві 2, 5). Спостережуване зменшення граткової складової теплопровідності (рис. 2 – крива 3; рис. 5 – крива 3) можна пов'язати із утворенням нейтральних міжвузлових атомів телуру Te^0 (рис. 11 – крива 7), які є ефективними центрами розсіювання короткохвильових фононів.

Висновки

1. Проаналізована залежність електричних параметрів твердого розчину $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ від складу і температури.
2. 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.
3. Розраховано залежності концентрації носіїв струму та точкових дефектів твердих розчинів від складу та початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці.
4. Встановлено, що домінуючим механізмом утворення твердого розчину $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ є

заміщення стибієм позицій плюмбуму Sb_{Pb}^+ з утворенням міжвузлового телуру Te_3^0 .

5. Показано, що йонізований стибій Sb_{Pb}^+ і вакансії телуру $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ зумовлюють зростання електронної складової теплопровідності, а нейтральні міжвузлові атоми телуру Te_3^0 – зменшення граткової складової теплопровідності у твердому розчині $\text{n-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ зі збільшенням вмісту Sb_2Te_3 .

Робота виконана при фінансуванні в рамках держбюджетної теми № 0107U006768 МОНУ та наукового проекту Державного агентства з питань науки, інновацій та інформації України

№ 0110U007675.

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;

Туровська Л.В. – аспірант;

Бойчук В.М. – кандидат хімічних наук, доцент.

- [1] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник.* – Наукова думка. К., 676 с. (1979).
- [2] P. Zhu, Y. Imal, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, G. Zou. Enhanced thermoelectric properties of PbTe alloyed with Sb_2Te_3 // *Journal of Physics Condensed Mater.*, **17**, pp. 7319-7326 (2005).
- [3] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика плюмбум телуриду та його аналогів.* Плай, Івано-Франківськ, 250 с. (2000).
- [4] Е.А. Гурлева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.Н. Равич, М.Н. Федоров. Термоэлектрическая эффективность твердых растворов с рассеянием фононов на нецентральных кристаллах // *Физика и техника полупроводников*, **37** (3), сс. 292–298 (2003).
- [5] Н.Х. Абрикосов, Е.И. Елагина, М.А. Попова. Исследование системы $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ // *Изв. АН СССР Неорган. материалы*, **1** (12), сс. 2151-2154 (1965).
- [6] T. Hirai, Y. Takeda, K. Kurota. The pseudo-binary $\text{V}_2\text{VI}_3\text{-IVVI}$ compounds system, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-SnSe}$ // *J. Less-Common Met*, **13** (3), pp. 352-356 (1967).
- [7] R.A. Reynolds. Phase relations and thermoelectric properties of the alloy system $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ and $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ // *J. Electrochem. Soc.*, **114** (5), pp. 526-529 (1967).
- [8] T. Ikeda, V.A. Ravi, G.J. Snyder. Formation of Sb_2Te_3 Widmanstätten precipitates in thermoelectric PbTe // *Acta Materialia*, **57**, pp. 666–672 (2009).
- [9] Е.И. Рогачева, С.А. Лаптев. Область гомогенности монотеллурида свинца в системе Pb-Sb-Te // *Изв. АН СССР Неорган. Материалы*, **20** (8), сс. 1347-1349 (1984).
- [10] T. Ikeda, V.A. Ravi, L.A. Collins, S.M. Haile, G.J. Snyder. Development and Evolution of Nanostructure in Bulk Thermoelectric Pb-Te-Sb Alloys // *J. Elect. Mat.* **37**, pp. 716-720 (2007).
- [11] T. Ikeda, S.M. Haile, V.A. Ravi, H. Azizgolshani, F. Gascoin, G.J. Snyder. Solidification processing of alloys in the pseudo-binary $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ system // *Acta Materialia*, **55**, pp. 1227–1239 (2007).
- [12] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Т.Е. Свечникова, Е.С. Авилов, М.А. Кретова, В.С. Земсков. Синтез и структура слоистых соединений в системах $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ // *Неорганические материалы*, **40** (12), сс. 1440-1447 (2004).
- [13] P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X.-P. Jia, G.-T. Zou. High thermoelectric properties of PbTe doped with Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 // *Chin. Phys. Lett.*, **22** (8), pp. 2103-2105 (2005).
- [14] K. Kishimoto, K. Yamamoto, T. Koyanagi. Influences of potential barrier scattering on the thermoelectric properties of sintered n-type PbTe with a small grain size // *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, pp. 501-508 (2003).
- [15] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Кристаллоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8** (2), сс. 366-373 (2007).

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

Point defects, Mechanisms of Formation and Thermoelectric Properties of PbTe-Sb₂Te₃ Solid Solutions

*Department of Physics and Chemistry of Solid State
Physicochemical Institute
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua*

Analysis of concentration and temperature dependences of thermoelectric parameters of solid solutions of n-PbTe-Sb₂Te₃, p-PbTe-Sb₂Te₃ quasi-binary systems have been presented. By the crystal-chemical formalism two mechanisms of formation of solid solutions based on PbTe: replacement of antimony ions lead positions Sb_{Pb}⁺ with the formation of cation vacancies V_{Pb}²⁻ (I) or neutral interstitial tellurium atoms Te_i⁰ (II) have been examined. It has been shown that the implementation of the mechanism II explains the observed in experiment increase of electron χ_e and reducing of lattice χ_r thermal components of conductivity with increasing of Sb₂Te₃ content in solid solution.