

УДК 538.9:620

Фреїк Д.М.<sup>1</sup>, Криськов Ц.А.<sup>2</sup> Горічок І.В.<sup>1</sup>, Люба Т.С.<sup>1</sup>,  
Криницький О.С.<sup>1</sup>, Рачковський О.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Фізико – хімічний інститут Прикарпатського національного університету  
ім. Василя Стефаника вул. Т. Шевченко, 57, Івано-Франківськ, 56308, Україна;

<sup>2</sup>Кафедра фізики Кам'янець – Подільського державного університету  
вул. Огієнка, 61, Кам'янець – Подільський, 32300, Україна

## СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ І МЕХАНІЗМИ ЛЕГУВАННЯ СУРМОЮ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ *PbTe:Sb*

*Досліджено вплив технологічних факторів отримання легованого сурмою телуриду свинцю n-PbTe:Sb на значення питомої електропровідності та коефіцієнта термоЕРС. Встановлено, що оптимальними властивостями володіють зразки з вмістом домішки 0,2 ат.% Sb, максимальна термоелектрична потужність для яких досягається за температури  $T = 500\text{ K}$  і становить  $\alpha^2\sigma \approx 70\text{ мкВт}/(\text{K}^2\text{см})$ . Визначено кристалохімічні механізми легування та домінуючі точкові дефекти досліджуваних кристалів.*

**Ключові слова:** телурид свинцю, механізми легування, термоелектричні властивості.

*The effect of Sb doped lead telluride n-PbTe:Sb fabrication factors on the electric conductivity and the Seebeck coefficient values was studied. It was established that optimal properties are inherent in the samples with impurity content 0.2 at.% Sb the thermoelectric power of which reaches a maximum at a temperature of  $T = 500\text{ K}$  and makes  $\alpha^2\sigma \approx 70\text{ }\mu\text{W}/(\text{K}^2\text{cm})$ . The crystal-chemical doping mechanisms and the dominant point defects of investigated crystals were determined.*

**Keywords:** telluride lead, mechanisms of doping, thermoelectric properties.

### Вступ

Телурид свинцю – перспективний термоелектричний матеріал для середньо-температурних (500-700) К перетворювачів теплової енергії [1-3]. Властивості *PbTe* можна покращити шляхом модифікації хімічного складу, зокрема легуванням, та оптимізацією технологічних процесів синтезу сполуки і виготовлення термоелектричних брикетів.

В останні роки помітно зріс інтерес до дослідження властивостей халькогенідів свинцю легованих елементами п'ятої групи Періодичної таблиці [4]. Згідно даних [5], домішки *Sb* і *Bi* в *PbTe* є донорами, при чому частка електрично активних атомів відчутно менша кількості введених. Це пояснюється або утворенням електрично неактивних комплексів у ґратці сполуки (типу *Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*), або ж домішка розподіляється між катіонною (де вона є донором) і аніонною (де вона є, ймовірно, акцептором) підґратками [4, 6, 7]. У роботах [4, 8] методом емісійної месабурівської спектроскопії на ізотопі <sup>119</sup>*Sb* (<sup>119m</sup>*Sn*) показано, що домішкові атоми стибію в підґратках халькогенідів свинцю розподіляються між катіонними і аніонними підґратками, при чому в електронних зразках основна частка стибію локалізується в аніонній підґратці, а в діркових зразках – в катіонній підґратці.

Таким чином легування сурмою телуриду свинцю повинно призводити до оптимізації термоелектричних параметрів матеріалу: зростання електропровідності зразків та зменшення їх

теплопровідності. Проте, не дивлячись на вже встановлені загальні принципи легування  $PbTe:Sb$ , не до кінця вирішеним залишається питання про вплив технології приготування зразків на механізм входження домішки атомів стибію у кристалічну ґратку телуриду свинцю та її вплив на термоелектричну ефективність матеріалу вцілому.

У роботі досліджено вплив технології виготовлення зразків  $PbTe:Sb$  та їх термічної обробки на електричні характеристики, а також запропоновано кристалохімічні моделі механізмів легування кристалів.

## Методика експерименту

Бездомішковий та легований телуриду свинцю отримували методом прямого сплавлення попередньо очищених компонентів з їх перемішуванням в процесі синтезу. Для видалення домішок металічний свинець поміщали в очищені й висушені ампули зі скла марки "Pirex" або молібденового скла які вакуумували до залишкового тиску  $10^{-4}$  Па, герметизували та розміщали у двозонну електропіч. У зоні нагрівання встановлювали температуру на  $(70...100)^\circ\text{K}$  більшою, ніж температура плавлення свинцю. У вільній від речовини області ампули підтримували температуру  $(340...350)$  К. У такому стані ампулу витримували  $(5...6)$  год. За цей час домішки, що мають температуру плавлення меншу, ніж плумбум, випаровуються і під дією градієнта температур переносяться у вільний кінець ампули, осідаючи на її стінках. Після цього вільний край ампули виймали з печі і нахиляли ампулу так, щоб рідкий свинець повільно розтікався по стінках і зразу ж твердів. Оскільки оксид свинцю має температуру плавлення біля 1160 К, то він і тугоплавкі домішки залишаються на стінках ампули у місці завантаження.

Для очищення телуру від домішок використано метод сублімації. Вакуумована ампула з телуром поміщалась у двозонну піч нахилена таким чином, що область випаровування (гаряча зона) знаходиться на  $(7...10)$  см нижче області конденсації (холодна зона). У гарячій зоні встановлювали температуру  $770^\circ\text{K}$ , а в області конденсації –  $690$  К. Тривалість процесу – до 120 год.

Очищені компоненти  $Pb$ ,  $Te$  і легуюча домішка  $Sb$  у відповідних масових співвідношеннях завантажували у підготовлені ампули із кварцового скла марки С5-1. Ампули вакуумували до залишкового тиску  $10^{-4}$  Па і герметизували. Надалі їх розміщували у двозонній електропечі опору, а на краях ампул знаходились термопари хромель-алюмель для контролю температури. У печі встановлювали температура  $800$  К, за якої всі компоненти переходили у рідку фазу. Для підвищення гомогенності сполуки [9] при цій температурі виконувалось 6 повних коливень електропечі з відхиленням її від горизонтального положення на кути  $\pm 30^\circ$ . Після цього електропіч витримувалась впродовж 50 год. Для проходження дифузійних процесів. Потім за температури  $1240$  К піч знову здійснювала 6 повних коливень. Надалі електропіч встановлювалась горизонтально і в такому стані процес синтезу тривав ще 70 год.

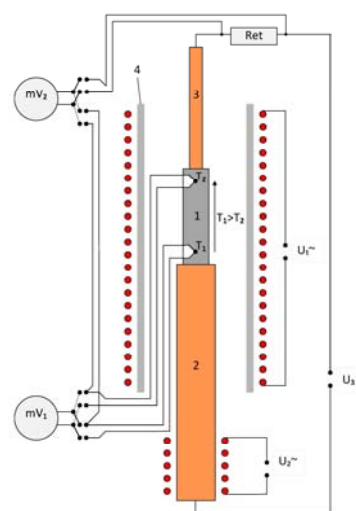


Рис. 1. Схема установки для вимірювання коефіцієнта термоЕРС та питомої електропровідності. 1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка.

Охолодження електропечі із синтезованою сполукою проводилось до температури 700 К з швидкістю 5 К/год, а надалі – з двічі більшою швидкістю до кімнатної температури.

Отриманий матеріал подрібнювали у агатовій ступці та виділивши фракції розміру 0,05 - 0,5 мм, пресували під тиском (0,5-1) ГПа, у результаті чого отримували циліндричної форми зразки з  $d = 5$  мм та  $l \approx 5-10$  мм.

Після цього зразки знову піддавались відпалу на повітрі на протязі 5 год при температурі 500 К.

Величину термоЕРС ( $\alpha$ ) і питому електропровідність ( $\sigma$ ) визначали за стандартною методикою на установці схема якої наведена на рис.1. Зразок поміщали у піч між двома мідними стержнями, один з яких нагрівався для створення градієнту температури ( $\approx 10$  К) на зразку. Вимірювання температури проводили двома хромель-алюмелевими термопарами, поміщеними у висвердлені отвори в зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги  $U_3$ . При цьому, одна з віток кожної термопары використовувалась як струмовід.

## Результати експерименту

Отримані зразки володіли стабільним  $n$ -типом провідності, коефіцієнт термоЕРС та питома електропровідність яких зростає із підвищенням температури (рис. 2). Як видно з рисунків, легування  $PbTe$  сурмою призводить до покращення його основних термоелектричних характеристик.

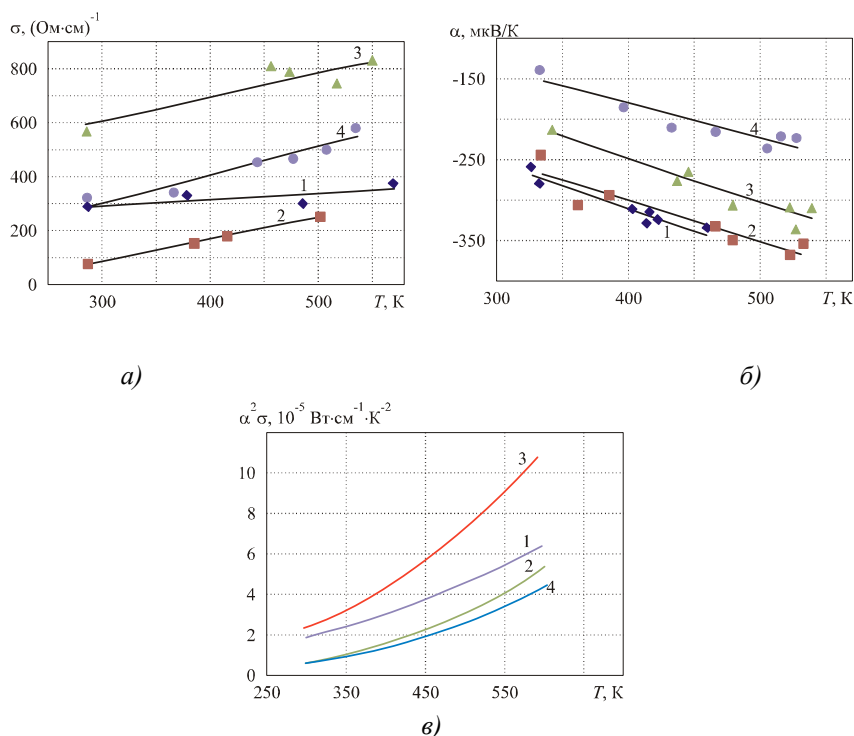


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  (б) та термоелектричної потужності  $\alpha^2 \sigma$  (в)  $PbTe:Sb$ . Вміст  $Sb$ , ат. %:

1 (◆) – 0; 2 (■) – 0.1; 3 (▲) – 0.2; 4 (●) – 1.0.

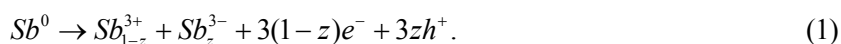
Так, зокрема, питома електропровідність зростає від значень  $\sigma \approx (100-200)$   $(\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$  для бездомішкового до  $\sigma = 700-800$   $(\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$  для легованого 0,3 ат. %  $Sb$ . Коефіцієнт термоЕРС при

цьому зменшується в середньому на 50 мкВ/К у всьому температурному інтервалі, проте абсолютне значення залишається досить високим ( $\approx 300$  мкВ/К). Збільшення концентрації домішки до 1,0 ат. % Sb призводить вже не тільки до суттєвого зменшення коефіцієнта термоЕРС, але й до зниження величини питомої електропровідності легованих зразків.

Таким чином, на основі показаних залежностей, можна стверджувати, що оптимальними термоелектричними параметрами володіє матеріал з концентрацією домішки 0,3 ат. % Sb. Величина термоелектричної потужності для зразків виготовлених з такого матеріалу при температурі  $\approx 500$  К становить  $\alpha^2\sigma \approx 70$  мкВт/(К<sup>2</sup>см), що є досить високим показником.

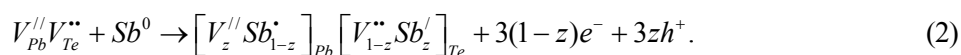
## Кристалохімічні механізми легування

Поведінка концентрації електронів в залежності від вмісту домішки Sb може бути пов'язана із характером дефектної підсистеми кристалічної структури – видом точкових дефектів та їх зарядовим станом [5]. Той факт, що стибій може займати як позиції плюмбуму, так і позиції телуру в кристалічній структурі PbTe, можна описати диспропорцією її зарядового стану. Сتيبій, заміщуючи плюмбум у його підгратці, є донором. При цьому реалізується його йонізація із стану  $Sb^0(5s^25p^3)$  в стан  $Sb^{3+}(5s^25p^0) + 3e^-$ . Відносно підгратки  $Pb^{2+}$  домішка знаходиться у стані  $Sb^{3+} \rightarrow Sb_{Pb}^{1+}$ . У підгратці телуру стибій йонізується  $Sb^0(5s^25p^3) \rightarrow Sb^{3-}(5s^25p^6) + 3h^+$  і є акцептором, при цьому відносно підгратки  $Te^{2-}$  домішка знаходиться у стані  $Sb^{3-} \rightarrow Sb_{Te}^{1-}$ . Отже, диспропорція домішки запишеться наступним чином:



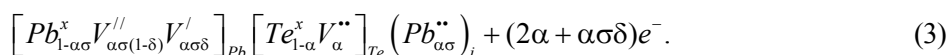
Тут  $z$  – величина диспропорціонування зарядового стану Sb. Співвідношення між концентраціями  $Sb^{3+}$  та  $Sb^{3-}$  і визначатиме донорну чи акцепторну дію легуючої домішки.

З погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури [10], легуючий кластер для домішки сурми за умови розміщення йонів Sb як у катіонній, так і аніонній підгратках буде представлено наступним чином:

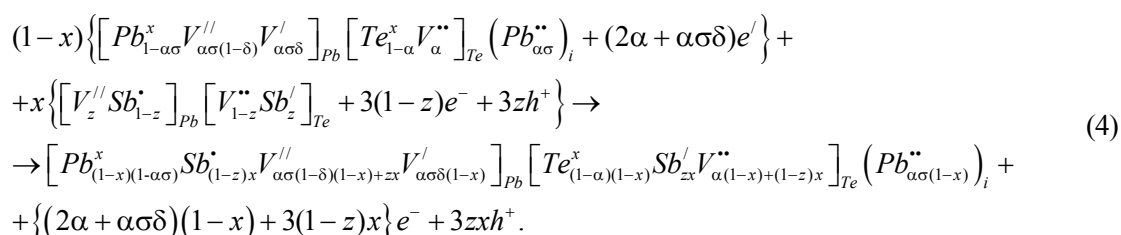


Тут  $V_{Pb}^{//}V_{Te}^{**}$  – антиструктура PbTe;  $V_{Pb}^{//}$ ,  $V_{Te}^{**}$  – вакансії Pb і Te відповідно,  $e^-$  – електрон,  $h^{\bullet}$  – дірка, „ $\bullet$ ”, „ $\bullet^{\bullet}$ ”, „ $x^{\bullet}$ ” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічна формула  $n$ -PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підгратці (одно- і двозарядні вакансії плюмбуму  $V_{Pb}^I$ ,  $V_{Pb}^{II}$ ), згідно [11], має вигляд:



Її суперпозиція з легуючим кластером представить кристалоквазіхімічну формулу  $n$ -PbTe:Sb:



Тут  $x$  – атомна частка  $Sb$ ,  $\alpha$  – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці  $Pb$ ,  $\delta$  – коефіцієнт диспропорції зарядового стану вакансій плюмбуму,  $\sigma$  – частка міжвузлових атомів плюмбуму.

Запропонований механізм легування, а також отримані кристалоквазіхімічні формули дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці ( $\alpha$ ), значення диспропорціювання зарядового стану атомів стибію ( $z$ ) та її вмісту ( $x$ ). Так, згідно кристалоквазіхімічної формули, повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

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

де  $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x)$ ,  $p = 3Azx$ ,  $[Sb_{Te}'] = Azx$ ,  $[V_{Pb}''] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + zx)$ ,  $[V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$ ,  $[Sb_{Pb}'] = A(1-z)x$ ,  $[V_{Te}''] = A(\alpha(1-x) + (1-z)x)$ ,  $[Pb_i''] = A\alpha\sigma(1-x)$ ,  $|q_{V_{Pb}''}| = |q_{Sb_{Pb}'}| = |q_{Sb_{Te}'}| = 1$ ,  $|q_{V_{Pb}'}| = |q_{V_{Te}''}| = |q_{Pb_i''}| = 2$ . Тут  $A = 2Z/a^3$ ,  $Z$  – число структурних одиниць в елементарній комірці,  $a$  – параметр ґратки.

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

$$n_H = A|(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x - 3zx|. \quad (6)$$

На рис. 3–5 представлені розрахунки залежності холлівської концентрації носіїв струму та концентрації точкових дефектів в кристалах  $PbTe:Sb$  від вмісту домішки та диспропорціювання зарядового стану атомів стибію.

З розрахунку холлівської концентрації (рис. 3) видно, що при значенні  $z < 0.5$  домішка чинить донорну дію  $[Sb_{Pb}^{1+}] > [Sb_{Te}^{1-}]$ , а при переважанні йонів стибію в позиціях телуру ( $z > 0.5$ ) – акцепторну. Так для випадку  $z = 0.7$  з ростом концентрації введеної домішки відбувається зменшення концентрації основних електронів, конверсія провідності з  $n$ - на  $p$ -тип та подальше зростання концентрації дірок (рис. 3 – крива 4). У випадку  $z = 0.5$  (рис. 3 – крива 3) відбувається повна самокомпенсація домішки (концентрації йонів  $Sb_{Pb}^{1+}$  та  $Sb_{Te}^{1-}$  рівні) і холлівська концентрація в обох випадках зменшується незначно. Відзначені вище особливості поведінки холлівської концентрації носіїв струму в залежності від вмісту домішки та її зарядового стану добре ілюструється на просторовій діаграмі (рис. 4).

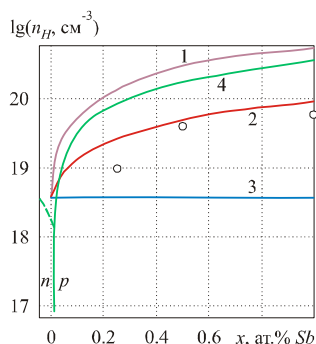


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму в кристалах  $n\text{-PbTe:Sb}$  від вмісту сурми для різних значень величини диспропорціонування зарядового стану атомів стибію  $z$ :  
1 – 0,2; 2 – 0,45; 3 – 0,5; 4 – 0,7. Точки – експеримент [7], криві – розрахунок.

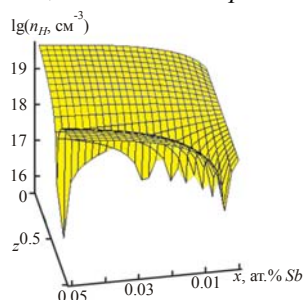


Рис. 4. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму кристалів  $n\text{-PbTe:Sb}$  від вмісту  $Sb$  ( $x$ ) та величини диспропорціонування її зарядового стану ( $z$ ).

З розрахунку концентрації точкових дефектів для випадку легування сурмою (рис. 5) видно, що домінуючими дефектами є йони стибію, заміщені як у підґратку плюмбуму  $Sb^+_{Pb}$ , так і в підґратку телуру  $Sb^-_{Te}$  плюмбум телуриду, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту легуючої домішки  $Sb$ . Значний вклад у провідність вносять також двократно йонізовані вакансії плюмбуму  $V^{2-}_{Pb}$  та двозарядні вакансії телуру  $V^{2+}_{Te}$ , концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки.

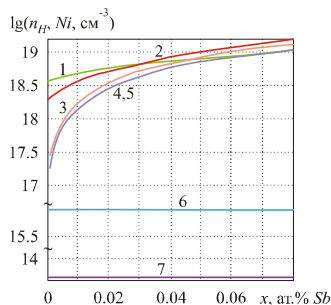


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв струму ( $1 - n_H$ ) та концентрації домінуючих точкових дефектів  $N_i$  для кристалів  $n\text{-PbTe:Sb}$  від вмісту домішки  $Sb$  ( $x$ ) при  $z = 0,45$ .  $N_i$ : 2 –  $[V^{2+}_{Te}]$ ; 3 –  $[Sb^+_{Pb}]$ ; 4 –  $[Sb^-_{Te}]$ ; 5 –  $[V^{2-}_{Pb}]$ ; 6 –  $[Pb^{2+}_i]$ ; 7 –  $[V_{Pb}]$ ; 8 –  $[Te^0_i]$ .

## Аналіз результатів дослідження

Спираючись на отримані експериментальні дані, а також результати робіт [7, 12] щодо донорної дії домішки і беручи до уваги можливі моделі кристалохімічних механізмів легування  $n\text{-PbTe:Sb}$ , можна зробити висновок про те, що у нашому випадку концентрація йонів стибію в стані  $Sb^{I+}_{Pb}$  переважає над концентрацією  $Sb^{I-}_{Te}$ . Зокрема, порівнюючи експериментальні дані залежності холлівської концентрації в  $PbTe$  від вмісту сурми [7] із проведеними розрахунками (рис. 3),

визначено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки  $Sb$ , яке дорівнює  $z \approx 0,45$ .

Характер отриманих температурних залежностей коефіцієнта термоЕРС відповідає аналогічним даним робіт [12] та [7]. По-перше, ріст температури зумовлює збільшення абсолютного значення  $\alpha$  [7], а, по-друге, на концентраційній залежності коефіцієнта термоЕРС спостерігається максимум в околі концентрації домішки 0.2 ат. %  $Sb$  [12]. Варто звернути увагу на те, що у роботі [7] досліджували кристалічні зразки, вирізані з синтезованого зливка, хімічна формула якого представляється як  $Pb_{1-x}Sb_xTe$ . Тобто, додавання домішки здійснювали з урахуванням заміщення стибієм атомів плумбуму. В той же час у роботі [12] хімічну формулу досліджуваних зразків, отриманих методом Бріджмена, подано як  $PbTe+x$  ат. %  $Sb$ . При цьому, за кімнатної температури та однакових концентраціях домішки величина коефіцієнта термоЕРС для зразків, досліджених у [12], майже вдвічі перевищує аналогічне значення для зразків, досліджуваних у [7].

Результати даної та однієї з наших попередніх робіт [13] підтверджують таку закономірність. Тобто більш ефективним, з точки зору збільшення величини  $\alpha$ , є легування сурмою шляхом додавання до стехіометричної шихти  $PbTe$ . При цьому, спосіб приготування термоелектричних зразків – вирізання з синтезованого зливку, вирізання із злитку, отриманого методом Бріджмена чи використання металокерамічного методу, – не є визначальним фактором зростання коефіцієнта Зеебека в процесі легування.

Зміна питомої електропровідності зразків зі збільшенням кількості введеної домішки (рис. 2) є подібною до отриманої у [7] і відрізняється від аналогічної залежності, отриманої у [12]. Так, згідно [12], ріст кількості  $Sb$  у  $PbTe$  зумовлює монотонне зменшення величини  $\sigma$  у діапазоні концентрацій (0–0.5) ат. %  $Sb$ , тоді як у роботі [7] спостерігали ріст питомої електропровідності зразків зі збільшенням концентрацій домішки від 0.25 до 0.5 ат. %  $Sb$  і наступне її зменшення при 1.0 ат. %  $Sb$ . Зазначимо, що чисельне значення питомої електропровідності нелегованих зразків ( $\approx 300$  (Ом·см)<sup>-1</sup>) близьке до величини, представленої у [12] ( $\approx 400$  (Ом·см)<sup>-1</sup>).

Температурна зміна питомої електропровідності, на відміну від представленої у [7], характеризується додатнім нахилом. Представлення залежності  $\sigma(T)$  у координатах  $\ln(\sigma) - 1/T$ , дало можливість оцінити енергії активації провідності, яка для зразків, легованих стибієм у кількості 0.1 та 0.3 ат %, становить  $\approx (0.01-0.02)$  еВ.

Припускаючи, що при досліджуваних температурах домінуючим є розсіювання електронів на оптичних фонах [14-15], на основі отриманих залежностей  $\alpha(T)$  можна визначити положення рівня Фермі, що є однією з основних характеристик напівпровідникового матеріалу і в значній мірі визначає його кінетичні властивості. Для цього використано формулу Писаренко, справедливу для концентрацій носіїв менше  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> [7], у вигляді

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{k}{e} \left( \frac{5}{2} + r + \ln \left( \frac{N_C}{n} \right) \right) \\ &= \frac{k}{e} \left( \frac{5}{2} + r + \ln \left( \frac{N_C}{N_C \cdot F_{1/2}(\mu, T)} \right) \right) = \frac{k}{e} \left( \frac{5}{2} + r - \ln(F_{1/2}(\mu, T)) \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Тут  $N_C = (2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$  – густина станів у зоні провідності,  $n = N_C \cdot F_{1/2}(\mu, T)$  – концентрація електронів у зоні провідності,  $F_{1/2}(\mu, T)$  – інтеграл Фермі половинного індексу.

З формули (7) отримуємо  $F_{1/2}(\mu, T) = \exp(5/2 + r - \alpha \cdot e/k)$ . Тоді для концентрації домішки 0.3 ат. %  $Sb$  хімічний потенціал електронів за температури 300 К становить 0.12 еВ, а за 500 К – 0.05 еВ. Відповідно концентрації електронів становлять  $\lg(n) = 18.6$  см<sup>-3</sup> та

$\lg(n) = 18.1 \text{ см}^{-3}$ . При цьому враховано, що ефективна маса електронів є функцією їх концентрації [16]:

$$m^* = m_0 \left( 1 + \frac{2\mu}{E_g} \right). \quad (8)$$

Отже, досліджувані кристали є слабо виродженими напівпровідниками, концентрація електронів у яких зменшується з ростом температури. Така ж залежність  $n(T)$  отримана і в роботі [7].

Проте, зважаючи на положення рівня Фермі, доцільніше використати замість формули (7) залежність справедливую саме для вироджених напівпровідників [1].

$$S = \frac{k}{e} \cdot \frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{\mu} \left( r + \frac{3}{2} \right), \quad (9)$$

У цьому випадку для концентрації домішки 0.3 ат. % *Sb* хімічний потенціал електронів при температурах 300 К і 500 К становить 0.075 еВ і 0.080 еВ, а відповідні концентрації електронів, визначені з використанням чисельного розрахунку інтеграла Фермі, рівні  $\lg(n) = 18.54 \text{ см}^{-3}$  та  $\lg(n) = 18.97 \text{ см}^{-3}$ . Як і з використанням (7), враховано залежність ефективної маси від їх концентрації згідно (8). Отже, з використанням (9) концентрація електронів зростає з ростом температури.

З аналізу розрахованої температурної залежності  $n(T)$ , поданої у координатах  $\ln(n) - 1/T$ , отримано енергію активації 0.01 еВ для кристалів *PbTe* з вмістом стибію 0.3 ат. % *Sb*. Враховуючи близькість визначених енергій активації з температурних залежностей електропровідності та концентрації електронів, можна зробити висновок про те, що основним чинником росту  $\sigma$  є активація електронів з дефектних рівнів, що підтверджується і кристалохімічним аналізом.

З отриманих значень  $n$  та поданих на рис. 2 залежностей  $\sigma(T)$  визначено рухливості електронів. Зокрема, з концентрацією домішки 0.3 ат. % *Sb* та температурах 300 К і 500 К значення  $\mu$  рівні відповідно  $\approx 1180 \text{ (см}^2/\text{В}\cdot\text{с)}$  та  $\approx 540 \text{ (см}^2/\text{В}\cdot\text{с)}$ . Такі високі рухливості можуть свідчити про структурну досконалість отриманих кристалів.

Варто зауважити, що проведені розрахунки носять наближений характер в силу того, що напівпровідник є слабо виродженим, а використані формули справедливі для невиродженого (7) та сильно виродженого (9) матеріалу. Також інтеграл Фермі, який використовувався для розрахунку  $F$  та  $n$ , поданий у наближенні  $E \sim k^2$ , тоді як в дійсності у *PbTe* зона провідності не є параболічною.

## Висновки

1. Проведено синтез і досліджено температурні залежності питомої електропровідності та коефіцієнта термоЕРС легуваного сурмою плюмбум телуриду *n-PbTe:Sb*. Встановлено, що легування зумовлює підвищення основних термоелектричних характеристик матеріалу.
2. На основі запропонованих кристалохімічних формул для нестехіометричних кристалів *n-PbTe:Sb*, які враховують складний спектр точкових дефектів у плюмбум телуриді ( $V_{Pb}^{2-}$ ,  $V_{Pb}^{1-}$ ,  $V_{Te}^{2+}$ ,  $Pb_i^{2+}$ ,  $Te_i^0$ ) та різний зарядовий стан йонів домішки  $Sb^{3+}$  і  $Sb^{3-}$ , встановлено, що механізмом легування є заміщення йонами стибію як катіонних, так і аніонних вакансій, а його донорний вплив визначається переважанням заміщення атомами стибію катіонних вакансій ( $[Sb_{Pb}^{1+}] > [Sb_{Te}^{1-}]$ ). Величина диспропорціонування зарядового стану домішки *Sb* становить  $z = 0.45$ .
3. Оптимальними параметрами для використання як матеріалу *n*-віток термоелектричних



перетворювачів володіють зразки плюмбум телуриду з концентрацією 0.3 ат.% *Sb*, термоелектрична потужність якого при температурі  $\approx 500$  К становить  $\alpha^2\sigma \approx 70$  мкВт/(К<sup>2</sup>см). Отримані зразки володіють досконалою структурою, про що свідчать високі значення рухливості носіїв струму ( $\approx 540$  см<sup>2</sup>/В·с).

## Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Anatyshuk L.I. Thermoelectricity.V.1. Physics of Thermoelectricity / L.I. Anatyshuk. – Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, 1998. – 376 p.
3. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Повышение термоэлектрической эффективности / Е.П. Сабо // Термоэлектричество. – 2000. – №4. – С. 49–57.
4. Положение примесных атомов сурьмы в решетке *PbTe*, определенное методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии / В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, С.А. Словоно [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 34, № 8. – С. 1321–1322.
5. Равич Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца // Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. М.: Наука, 1968. – 384 с.
6. Положение примесных атомов мышьяка в решетке *PbTe* / С.А. Словоно, П.П. Серегин, С.М. Иркаев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 279–281.
7. Antimony as an amphoteric dopant in lead telluride / Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin [et al] // Physical Review B. – 2009. – 80. – P. 125208-1–125208-10.
8. Состояния атомов сурьмы и олова в халькогенидах свинца / Г.А. Бордовский, С.А. Словоно, А.В. Марченко [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 45. – № 4. – С. 437 – 440.
9. Пат. 43898 Украина. Способ получения высокооднородных халькогенидных полупроводниковых материалов *A<sup>4</sup>B<sup>6</sup>* / О.И. Власенко, С.М. Левицкий, Ц.А. Криськов [и др.]. – 2009.
10. Лисняк С.С. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела / С.С. Лисняк // Неорганические материалы. – 1992 – Т. 32. – № 2. – С. 1913–1917.
11. Кристаллоквазихимические формулы нестехиометрического теллурида серебра со сложным спектром точечных дефектов и процессы самолегирования / В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровская [и др.] // Физика и химия твердого тела. – 2007. – Т. 8. – № 2. – С. 366 – 373.
12. Borisova L.D. Thermoelectric Properties of Impurity Doped *PbTe* / L.D. Borisova // Phys. stat. sol. (a). – 1979. – 53. – K19–K22.
13. Синтез и термоэлектрические свойства *PbTe:Sb* / Д.М. Фреик, И.В. Горичок, Р.О. Дзумедзей [и др.] // ФХТТ. – 2012. – Т. 13. – № 1. – С. 220 – 223.
14. Дзумедзей Р.О. Высокотемпературное рассеяние в легированных кристаллах теллурида серебра *PbTe:Sb(Bi, In)* / Р.О. Дзумедзей // ФХТТ. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 844 – 848.
15. Заячук Д.М. К вопросу в доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца / Д.М. Заячук // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31. – № 2. – С. 217 – 221.
16. Дубровская И.Н. Исследование непараболичности зоны проводимости *PbTe* методом измерения термоЭДС в сильном магнитном поле / И.Н. Дубровская, Ю.И. Равич // ФТТ. – 1966. – Т.8. № 5. – С. 1455 – 1460.

Надійшла до редакції 28.11.12.