

УДК 538.9: 620

Фреик Д.М.¹, Криськов Ц.А.², Горичок И.В.¹, Люба Т.С.¹,
Криницкий О.С.¹, Рачковский О.М.²

¹Физико-химический институт Прикарпатского национального университета
им. Василя Стефаника, ул. Т. Шевченко, 57, Ивано-Франковск, 56308, Украина;

²Кафедра физики Каменец-Подольского государственного университета,
ул. Огиенко, 61, Каменец-Подольский, 32300, Украина

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ СУРЬМОЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА $PbTe:Sb$

Исследовано влияние технологических факторов получения легированного сурьмой теллурида свинца $n-PbTe:Sb$ на значение удельной электропроводности и коэффициента термоЭДС. Установлено, что оптимальными свойствами владеют образцы с содержанием примеси 0.3 ат.% Sb, максимальная термоэлектрическая мощность для которых достигается при температуре $T = 500\text{ K}$ и составляет $\alpha^2\sigma \approx 70\text{ мкВт}/(\text{K}^2\text{см})$. Определены кристаллохимические механизмы легирования и доминирующие точечные дефекты исследуемых кристаллов.

Ключевые слова: теллурид свинца, механизмы легирования, термоэлектрические свойства.

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.

Key words: lead telluride, doping mechanisms, thermoelectric properties.

Введение

Теллурид свинца – перспективный термоэлектрический материал для среднетемпературных (500 – 700 К) преобразователей тепловой энергии [1-3]. Свойства $PbTe$ можно улучшить путем модификации химического состава, в частности легированием, а также оптимизацией технологических процессов синтеза соединения и изготовления термоэлектрических брикетов.

В последние годы заметно возрос интерес к исследованию свойств халькогенидов свинца легированных элементами пятой группы таблицы Менделеева [4]. Согласно данным [5], примеси Sb и Bi в $PbTe$ являются донорами, причем часть электрически активных атомов ощутимо меньше количества введенных. Это объясняется или образованием электрически неактивных комплексов в решетке соединения (типа Sb_2Te_3), или же примесь распределяется между катионной (где она является донором) и анионной (где она является, вероятно, акцептором) подрешетками [4, 6, 7]. В работах [4, 8] методом эмиссионной мессбауровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sb (^{119m}Sn) показано, что примесные атомы сурьмы в подрешетках халькогенидов свинца распределяются между катионными и анионными подрешетками, причем в электронных образцах основная часть сурьмы локализуется в анионной

подрешетке, а в дырочных – в катионной.

Таким образом, легирование теллурида свинца сурьмой должно приводить к оптимизации термоэлектрических параметров материала: росту электропроводности образцов и уменьшению их теплопроводности. Однако, несмотря на уже установленные общие принципы легирования $PbTe:Sb$, не до конца решенным остается вопрос о влиянии технологии приготовления образцов на механизм вхождения примеси атомов сурьмы в кристаллическую решетку теллурида свинца и ее влияние на термоэлектрическую эффективность материала в целом.

В настоящей работе исследовано влияние технологии изготовления образцов $PbTe:Sb$ и их термической обработки на электрические характеристики, а также предложены кристаллохимические модели механизмов легирования кристаллов.

Методика эксперимента

Беспримесный и легированный теллурид свинца получен методом прямого сплавления предварительно очищенных компонентов при их перемешивании в процессе синтеза. Для удаления примесей металлический свинец помещали в очищенные и высушенные ампулы из стекла марки “Ригех” или молибденового стекла, которые вакуумировали до остаточного давления 10^{-4} Па, герметизировали и размещали в двухзонную электропечь. В зоне нагревания устанавливали температуру на 70...100 К больше, чем температура плавления свинца. В свободной от вещества области ампулы поддерживали температуру 340...350 К. В таком состоянии ампулу выдерживали 5...6 ч. За это время примеси, которые имеют меньшую, чем у свинца, температуру плавления, испаряются и под действием градиента температур переносятся в свободный конец ампулы, оседая на ее стенках. После этого свободный конец ампулы вынимали из печи и наклоняли ампулу так, чтобы жидкий свинец медленно растекался по стенкам и сразу же затвердевал. Поскольку оксид свинца имеет температуру плавления около 1160 К, то он и тугоплавкие примеси остаются на стенках ампулы в месте загрузки.

Для очищения теллура от примесей использован метод возгонки. Вакуумированная ампула с теллуrom помещалась в двухзонную печь наклоненную таким образом, что область испарения (горячая зона) находится на 7...10 см ниже области конденсации (холодная зона). В горячей зоне устанавливали температуру 770 К, а в области конденсации – 690 К. Продолжительность процесса – до 120 ч.

Очищенные компоненты Pb , Te и легирующая примесь Sb в соответствующих массовых соотношениях загружали в подготовленные ампулы из кварцевого стекла марки С5-1. Ампулы вакуумировали до остаточного давления 10^{-4} Па и герметизировали. В дальнейшем их размещали в двухзонной электропечи сопротивления, а на краях ампул находились термпары хромель-алюмель для контроля температуры. В печи устанавливали температура 800 К, при которой все компоненты переходили в жидкую фазу. Для повышения гомогенности соединения [9] при этой температуре выполнялось 6 полных колебаний электропечи с отклонением ее от горизонтального положения на углы $\pm 30^\circ$. После этого электропечь выдерживалась в течении 50 ч для протекания диффузных процессов. Потом печь снова осуществляла 6 полных колебаний при температуре 1240 К. В дальнейшем электропечь устанавливалась горизонтально и в таком состоянии процесс синтеза длился еще 70 ч.

Охлаждение электропечи с синтезированным соединением проводилось до температуры 700 К со скоростью 5 К/ч, а в дальнейшем – с дважды большей скоростью до комнатной температуры.

Полученный материал измельчали в агатовой ступке, и выделив фракции размера 0.05 – 0.5 мм, прессовали под давлением (0.5 – 1) ГПа, в результате чего получали образцы цилиндрической формы с $d = 5$ мм и $l \approx 5 - 10$ мм. После этого образцы снова подвергались отжигу на воздухе на протяжении 5 ч при температуре 500 К.

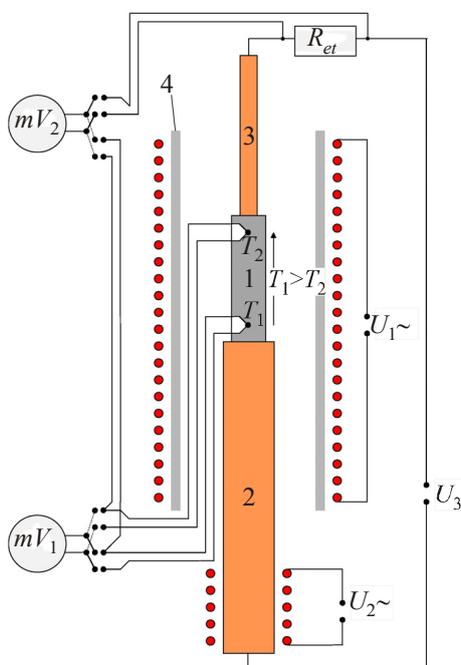


Рис. 1. Схема установки для измерения коэффициента термоЭДС и удельной электропроводности. 1 – образец; 2, 3 – медные стержни; 4 – кварцевая трубка.

Величину термоЭДС (α) и удельную электропроводность (σ) определяли по стандартной методике на установке, схема которой приведена на рис. 1. Образец помещали в печь между двумя медными стержнями, один из которых нагревался для создания градиента температуры (≈ 10 К) на образце. Измерение температуры проводили двумя хромель-алюмелевыми термопарами, помещенными в отверстия, высверленные в образце. Электропроводность определяли измеряя падение напряжения на образце, генерированную источником постоянного напряжения U_3 . При этом, одна из веток каждой термопары использовалась как проводник тока.

Результаты эксперимента

Полученные образцы имели стабильный n -тип проводимости, их коэффициент термоЭДС и удельная электропроводность возрастает с повышением температуры (рис. 2). Как видно из рисунков, легирование $PbTe$ сурьмой приводит к улучшению его основных термоэлектрических характеристик. Так, в частности, удельная электропроводность возрастает от значений $\sigma \approx 100 - 200$ (Ом·см) $^{-1}$ для беспримесных до $\sigma \approx 700 - 800$ (Ом·см) $^{-1}$ для легированного 0.3 ат. % Sb . Коэффициент термоЭДС при этом уменьшается в среднем на 50 мкВ/К во всем температурном интервале, однако абсолютное значение остается достаточно высоким (≈ 300 мкВ/К). Увеличение концентрации примеси до 1.0 ат. % Sb приводит уже не только к существенному уменьшению коэффициента термоЭДС, но и к снижению величины удельной электропроводности легированных образцов.

Таким образом, на основе анализа полученных зависимостей, можно утверждать, что

оптимальными термоэлектрическими параметрами владеет материал с концентрацией примеси 0.3 ат. % Sb . Величина термоэлектрической мощности для образцов изготовленных из такого материала при температуре ≈ 500 К составляет $\alpha^2\sigma \approx 70$ мВт/(К²см), что является достаточно высоким показателем.

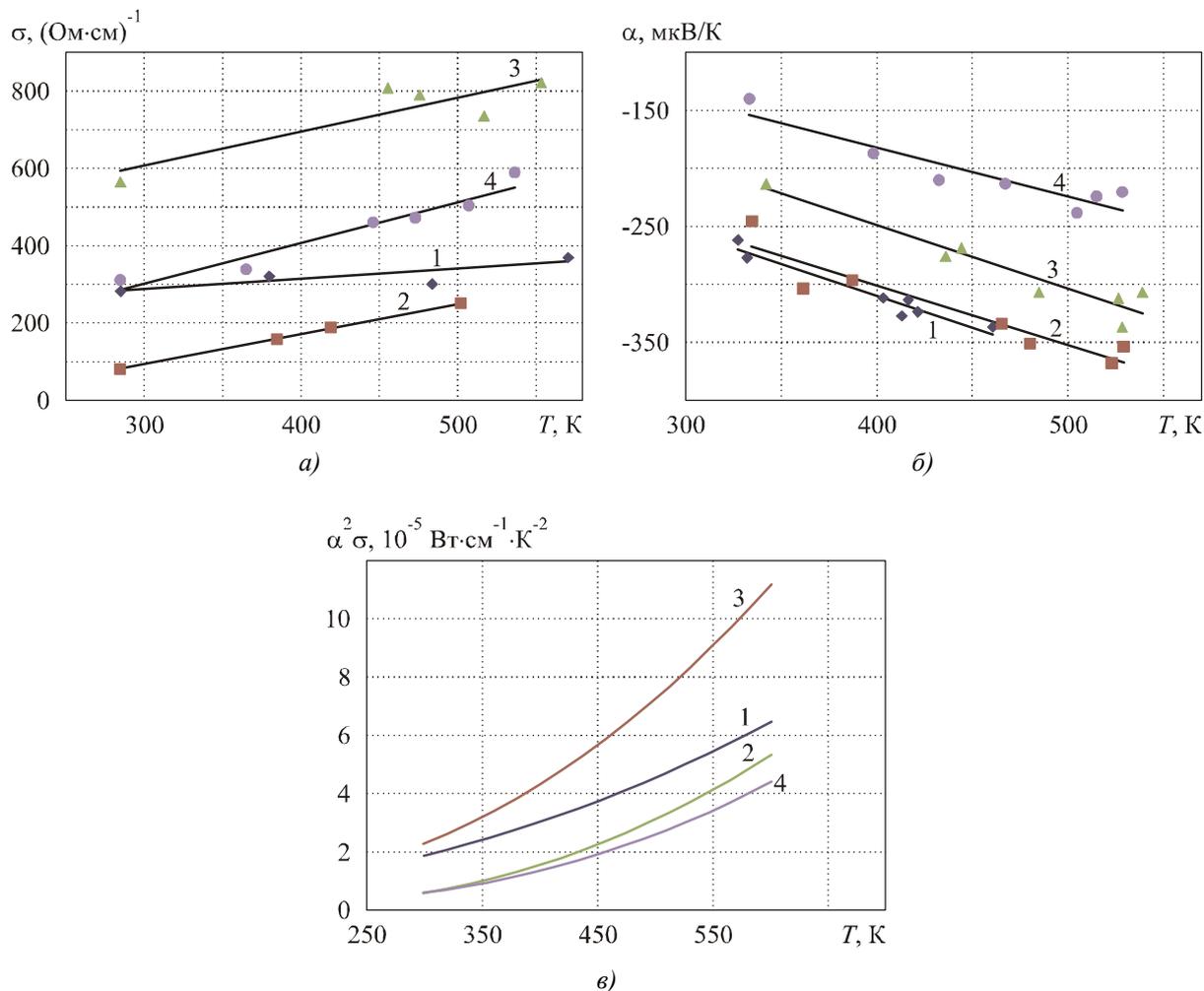
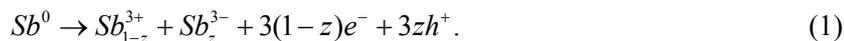


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности σ (а), коэффициента термоЭДС α (б) и термоэлектрической мощности $\alpha^2\sigma$ (в) $PbTe:Sb$ от температуры. Содержание Sb , ат. %: 1 (♦) – 0; 2 (■) – 0.1; 3 (▲) – 0.2; 4 (●) – 1.0.

Кристаллохимические механизмы легирования

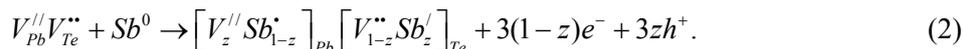
Поведение концентрации электронов в зависимости от содержания примеси Sb может быть связано с характером дефектной подсистемы кристаллической структуры – видом точечных дефектов и их зарядовым состоянием [5]. Тот факт, что сурьма может занимать позиции как свинца, так и теллура в кристаллической структуре $PbTe$, можно объяснить диспропорционированием ее зарядового состояния. Сурьма, замещающая свинец в его подрешетке, является донором. При этом реализуется ее ионизация из состояния $Sb^0(5s^{25}p^3)$ в состояние $Sb^{3+}(5s^{25}p^0) + 3e^-$. Относительно решетки Pb^{2+} примесь находится в состоянии $Sb^{3+} \rightarrow Sb_{Pb}^{1+}$. В решетке теллура сурьмы ионизируется $Sb^0(5s^{25}p^3) \rightarrow Sb^{3-}(5s^{25}p^6) + 3h^+$ и является акцептором; при этом относительно решетки Te^{2-} примесь находится в состоянии $Sb^{3-} \rightarrow Sb_{Te}^{1-}$.

Итак, диспропорционирование примеси запишется следующим образом:



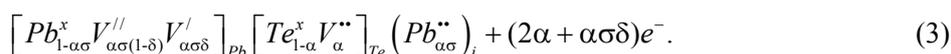
Здесь z – величина диспропорционирования зарядового состояния Sb . Соотношение между концентрациями Sb^{3+} и Sb^{3-} и будет определять донорное или акцепторное действие легирующей примеси.

С точки зрения кристаллоквазихимического подхода, который основывается на понятии антиструктуры [10], легирующий кластер для примеси сурьмы при условии размещения ионов Sb как в катионной, так и анионной подрешетках будет представлено следующим образом:

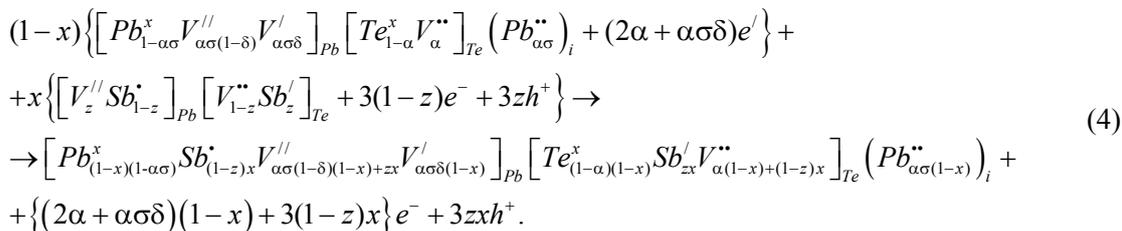


Здесь $V_{Pb}^{//}V_{Te}^{**}$ – антиструктура $PbTe$; $V_{Pb}^{//}$, V_{Te}^{**} – вакансии Pb и Te соответственно; e^- – электрон; h^+ – дырка; верхние индексы „//”, „**”, „x” – отрицательный, положительный заряды и нейтральный атом соответственно.

Кристаллоквазихимическая формула $n-PbTe$ со сложным спектром точечных дефектов в катионной подрешетке (одно- и двухзарядные вакансии свинца V_{Pb}^{\prime} , $V_{Pb}^{//}$), согласно [11], имеет вид:



Ее суперпозиция с легирующим кластером представит Кристаллоквазихимическую формулу $n-PbTe:Sb$:



Здесь x – атомная часть Sb , α – величина начального отклонения от стехиометрии на стороне Pb , δ – коэффициент диспропорционирования зарядового состояния вакансий свинца, σ – доля междоузельных атомов свинца.

Предложенный механизм легирования, а также полученные кристаллоквазихимические формулы дают возможность найти аналитические зависимости как концентрации отдельных точечных дефектов, так и носителей тока от величины отклонения от стехиометрического состава в базовом соединении (α), значение диспропорционирования зарядового состояния атомов сурьмы (z) и ее содержимого (x). Так, согласно кристаллоквазихимической формуле, полное уравнение электронейтральности запишется следующим образом:

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

где $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x)$, $p = 3Azx$ $[Sb_{Te}^{\prime}] = Azx$, $[V_{Pb}^{\prime}] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + zx)$, $[V_{Pb}^{//}] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$, $[Sb_{Pb}^{\bullet}] = A(1-z)x$, $[V_{Te}^{**}] = A(\alpha(1-x) + (1-z)x)$, $[Pb_i^{**}] = A\alpha\sigma(1-x)$, $|q_{V_{Pb}^{\prime}}| = |q_{Sb_{Pb}^{\bullet}}| = |q_{Sb_{Te}^{\prime}}| = 1$, $|q_{V_{Pb}^{//}}| = |q_{V_{Te}^{**}}| = |q_{Pb_i^{**}}| = 2$. Здесь $A = 2Z/a^3$, Z – число структурных единиц в элементарной ячейке, a – параметр решетки.

Холловская концентрация носителей тока n_H в этом случае будет определяться как

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

На рис. 3 – 5 представлены расчеты зависимости холловской концентрации носителей тока и концентрации точечных дефектов в кристаллах $PbTe:Sb$ от содержания примеси и диспропорционирования зарядового состояния атомов сурьмы.

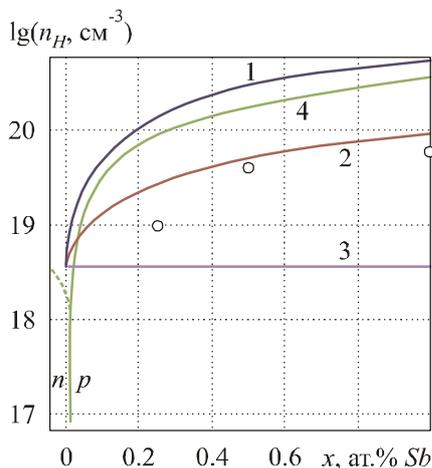


Рис. 3. Зависимость холловской концентрации носителей тока в кристаллах $n-PbTe:Sb$ от содержания сурьмы для разных значений величины диспропорционирования зарядового состояния атомов сурьмы z : 1 – 0.2; 2 – 0.45; 3 – 0.5; 4 – 0.7. Точки – эксперимент [7], кривые – расчеты.

Из расчета холловской концентрации (рис. 3) видно, что при значении $z < 0.5$ примесь совершает донорное воздействие ($[Sb_{Pb}^{1+}] > [Sb_{Te}^{1-}]$), а при преобладании ионов сурьмы в позициях теллура ($z > 0.5$) – акцепторное. Так для случая $z = 0.7$ с увеличением концентрации введенной примеси происходит уменьшение концентрации основных электронов, конверсия проводимости с n - на p -тип и дальнейший рост концентрации дырок (рис. 3 – кривая 4). В случае $z = 0.5$ (рис. 3 – кривая 3) происходит полная самокомпенсация примеси (концентрации ионов Sb_{Pb}^{1+} и Sb_{Te}^{1-} равны) и холловская концентрация в обоих случаях уменьшается незначительно. Отмеченные выше особенности поведения холловской концентрации носителей тока в зависимости от содержания примеси и ее зарядового состояния хорошо иллюстрируется пространственной диаграммой (рис. 4).

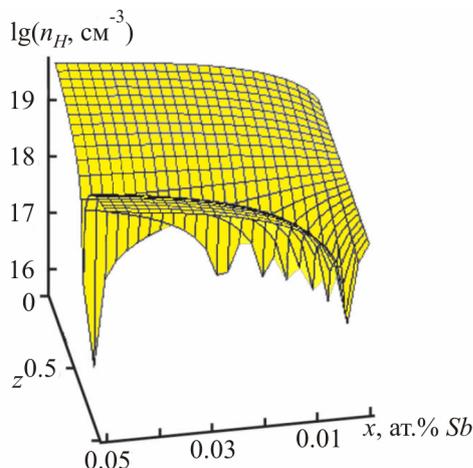


Рис. 4. Пространственная диаграмма зависимости холловской концентрации носителей тока кристаллов $n-PbTe:Sb$ от содержания Sb (x) и величины диспропорционирования ее зарядового состояния (z).

Из расчета концентрации точечных дефектов для случая легирования сурьмой (рис. 5) видно, что доминирующими дефектами являются ионы сурьмы, внедренные как в подрешетку свинца Sb_{Pb}^+ , так и в подрешетку теллура Sb_{Te}^- теллурида свинца, концентрация которых возрастает с увеличением содержания легирующей примеси Sb . Значительный вклад в проводимость вносят также двухкратно ионизированные вакансии свинца V_{Pb}^{2-} и двухзарядные вакансии теллура V_{Te}^{2+} , концентрация которых растет с увеличением содержания примеси.

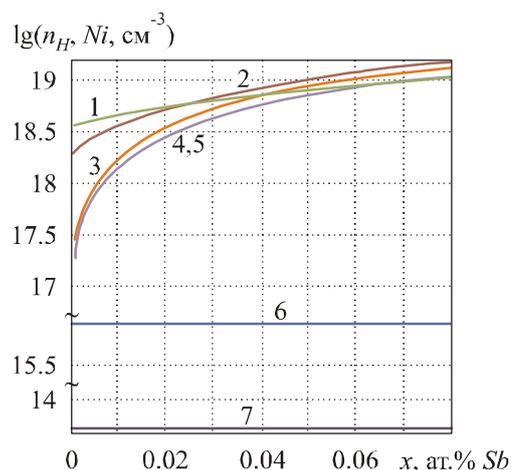


Рис. 5. Зависимость холловской концентрации носителей тока ($1 - n_H$) и концентрации доминирующих точечных дефектов Ni для кристаллов $n-PbTe:Sb$ от содержания примеси Sb (x) при $z = 0.45$. Ni : 2 - $[V_{Te}^{2+}]$; 3 - $[Sb_{Pb}^+]$; 4 - $[Sb_{Te}^-]$; 5 - $[V_{Pb}^{2-}]$; 6 - $[Pb_i^{2+}]$; 7 - $[V_{Pb}]$; 8 - $[Te_i^0]$.

Анализ результатов исследования

Основываясь на полученных экспериментальных данных, а также результатах работ [7, 12] относительно донорного воздействия примеси и принимая во внимание возможные модели кристаллохимических механизмов легирования $n-PbTe:Sb$, можно сделать вывод о том, что в нашем случае концентрация ионов сурьмы в состоянии Sb_{Pb}^{1+} преобладает над концентрацией Sb_{Te}^{1-} . В частности, сопоставляя экспериментальные данные зависимости холловской концентрации в $PbTe$ от содержания сурьмы [7] с результатами расчетов (рис. 3), определены значения величины диспропорционирования зарядового состояния примеси Sb , которое равно $z \approx 0.45$.

Характер полученных температурных зависимостей коэффициента термоЭДС соответствует аналогичным данным работ [12] и [7]. Во-первых, повышение температуры обуславливает увеличение абсолютного значения α [7], а, во-вторых, на концентрационной зависимости коэффициента термоЭДС наблюдается максимум в окрестности концентрации примеси 0.3 ат. % Sb [12]. Следует обратить внимание на то, что в работе [7] исследовали кристаллические образцы вырезанные из синтезированного слитка, химическая формула которого $Pb_{1-x}Sb_xTe$. То есть, добавление примеси осуществляли с учетом замещения сурьмой атомов свинца. В то же время в работе [12] химическая формула исследуемых образцов, полученных методом Бриджмена, имела вид $PbTe + x$ ат. % Sb . При этом, при комнатной температуре и одинаковых концентрациях примеси, величина коэффициента термоЭДС для образцов, исследованных в [12], почти вдвое превышает аналогичное значение для образцов исследуемых в [7].

Результаты данной и одной из предыдущих наших работ [13] подтверждают такую

закономерность. С точки зрения увеличения величины α , более эффективным является легирование сурьмой путем добавления к стехиометрической шихте $PbTe$. При этом, способ приготовления термоэлектрических образцов – вырезание из синтезированного слитка, вырезание из слитка полученного методом Бриджмена или использование металло-керамического метода, – не является определяющим фактором увеличения коэффициента Зеебека в процессе легирования.

Изменение удельной электропроводности образцов при увеличении количества введенной примеси (рис. 2) подобна полученной в [7] и отличается от аналогичной зависимости, полученной в [12]. Так согласно [12], увеличение количества Sb в $PbTe$ обуславливает монотонное уменьшение величины σ в диапазоне концентраций 0–0.5 ат. % Sb , тогда как в работе [7] наблюдали, увеличение удельной электропроводности образцов при повышении концентраций примеси от 0.25 до 0.5 ат. % Sb и последующее ее уменьшение при 1.0 ат. % Sb . Отметим, что численное значение удельной электропроводности нелегированных образцов (≈ 300 (Ом·см) $^{-1}$) близко к величине, представленной в [12] (≈ 400 (Ом·см) $^{-1}$).

Температурное изменение удельной электропроводности, в отличие от представленной в [7], характеризуется положительным наклоном. Представление температурной зависимости σ в координатах $\ln(\sigma) - 1/T$, дало возможность оценить энергии активации проводимости, которая для образцов легированных сурьмой в количестве 0.1 и 0.3 ат. %, составляет $\approx 0.01 - 0.02$ эВ.

Допуская, что при исследуемых температурах доминирующим является рассеяние электронов на оптических фононах [14–15], на основе полученных зависимостей $\alpha(T)$ можно определить положение уровня Ферми, который является одним из основных характеристик полупроводникового материала и в значительной мере определяет его кинетические свойства. Для этого использована формула Писаренко, справедливая для концентраций носителей меньше 10^{19} см $^{-3}$ [7], в виде

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

Здесь, $N_C = (2\pi m_e^* kT / h^2)^{3/2}$ – плотность состояний в зоне проводимости, $n = N_C \cdot F_{1/2}(\mu, T)$ – концентрация электронов в зоне проводимости, $F_{1/2}(\mu, T)$ – интеграл Ферми половинного индекса.

Из формулы (7) получаем $F_{1/2}(\mu, T) = \exp(5/2 + r - \alpha \cdot e/k)$. Тогда для концентрации примеси 0.3 ат. % Sb химический потенциал электронов при температуре 300 К составляет 0.12 эВ, а при 500 К – 0.05 эВ. Соответственно концентрации электронов составляют $\lg(n) = 18.6$ см $^{-3}$ и $\lg(n) = 18.1$ см $^{-3}$. При этом учтено, что эффективная масса электронов является функцией их концентрации [16]:

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

Таким образом, исследуемые кристаллы являются слабыврожденными полупроводниками, концентрация электронов в которых уменьшается с ростом температуры. Такая же зависимость $n(T)$ получена и в работе [7]. Однако, принимая во внимание положение уровня Ферми, более целесообразно использовать вместо формулы (7) зависимость

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

справедливую именно для вырожденных полупроводников [1].

В этом случае для концентрации примеси 0.3 ат. % Sb химический потенциал электронов при температурах 300 К и 500 К составляет 0.075 эВ и 0.080 эВ, а соответствующие концентрации электронов, определенные с использованием численных расчетов интеграла Ферми, равны $\lg(n) = 18.54 \text{ см}^{-3}$ и $\lg(n) = 18.97 \text{ см}^{-3}$. Как и при использовании (7), учтена зависимость эффективной массы от их концентрации согласно (8). Таким образом, согласно (9), концентрация электронов увеличивается с ростом температуры.

Из анализа рассчитанной температурной зависимости $n(T)$, представленной в координатах $\ln(n) - 1/T$ получена энергия активации 0.01 эВ для кристаллов $PbTe$ с содержанием сурьмы 0.3 ат. % Sb . Учитывая близость энергий активации, определенных из температурных зависимостей электропроводности и концентрации электронов, можно сделать вывод о том, что основным фактором возрастания σ является активация электронов из уровней дефектов, что подтверждается и кристаллохимическим анализом.

Используя значения n и представленные на рис. 2 зависимости $\sigma(T)$, определена подвижность электронов. В частности, при концентрации примеси 0.3 ат. % Sb и температурах 300 К и 500 К значения μ принимают значения, соответственно, ≈ 1180 и $\approx 540 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Такие высокие подвижности могут свидетельствовать о структурном совершенстве полученных кристаллов.

Следует отметить, что проведенные расчеты носят приближенный характер в силу того, что полупроводник является слабо вырожденным, а использованные формулы справедливы для невырожденного (7) и сильно вырожденного (9) материала. Кроме того, интеграл Ферми, используемый для расчетов F и n , найден в приближении $E \sim k^2$, тогда как в действительности в $PbTe$ зона проводимости не является параболической.

Выводы

1. Проведен синтез и исследованы температурные зависимости удельной электропроводности и коэффициента термоЭДС теллурида свинца $n-PbTe:Sb$, легированного сурьмой. Установлено, что легирование предопределяет повышение основных термоэлектрических характеристик материала.
2. На основе предложенных кристаллоквахимических формул для нестехиометрических кристаллов $n-PbTe:Sb$, учитывающих сложный спектр точечных дефектов в теллуриде свинца (V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{1-} , V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} , Te_i^0) и разное зарядовое состояние ионов примеси Sb^{3+} и Sb^{3-} , установлено, что механизм легирования представляет собой замещение ионами сурьмы как катионных, так и анионных вакансий, а его донорный характер определяется преобладанием замещения атомами сурьмы катионных вакансий ($[Sb_{Pb}^{1+}] > [Sb_{Te}^{1-}]$). Величина диспропорционирования зарядового состояния примеси Sb составляет $z = 0.45$.
3. Оптимальными параметрами для использования в качестве материала n -веток термоэлектрических преобразователей обладают образцы теллурида свинца с концентрацией 0.3 ат.% Sb , термоэлектрическая мощность $\alpha^2\sigma$, которого при температуре ≈ 500 К достигает $\approx 70 \text{ мкВт}/(\text{К}^2\text{см})$. Полученные образцы имеют совершенную структуру, о чем свидетельствуют высокие значения подвижности носителей тока ($\approx 540 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$).

Литература

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. Насрединов, С.А. Словно [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. Словно, 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. – 125208-1–125208-10 pp.
8. Состояния атомов сурьмы и олова в халькогенидах свинца / Г.А. Бордовский, С.А. Словно, 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^4B^6 / 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. – К 19 – К 22.
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.

Поступила в редакцию 28.11.2012.