

В.В. Прокопів¹, М.О. Галушак², І.В. Горічок¹, Т.О. Паращук¹, О.М. Матківський¹,
В.В. Бачук², Р.О. Дзумедзей¹

Термоелектричні властивості і дефектна підсистема гетерофазних матеріалів на основі плюмбум телуриду з домішкою сурми

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна,
e-mail: fcss@pu.if.ua

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Представлено результати дослідження термоелектричних властивостей та дефектної підсистеми легованого сурмою плюмбум телуриду PbTe:Sb (8%), перспективного матеріалу для створення на його основі перетворювачів теплової енергії в електричну. Встановлені закономірності у поведінці досліджуваних властивостей, що зумовлені двофазністю матеріалу та значним впливом технологічних факторів отримання зразків на їх дефектну підсистему. Проведено моделювання дефектної підсистеми кристалів PbTe:Sb з врахуванням наявності включень додаткової фази та встановлено, що домінуючими точковими дефектами є міжвузлові атоми стибію.

Ключові слова: плюмбум телурид, легування, дефекти, тепла енергія.

Стаття постуила до редакції 11.05.2019; прийнята до друку 15.06.2019.

Вступ

Перспективність використання домішки сурми для покращення термоелектричних параметрів плюмбум телуриду зумовлена можливістю підвищення коефіцієнту термо-ЕРС PbTe, внаслідок збільшення густини станів на краю зони провідності [1]. Такий ефект досліджений, зокрема, у роботах [2-3]. Крім того, більш ефективним, з точки зору підвищення термоелектричної добротності матеріалу, може бути отримання матеріалу з включеннями додаткових фаз сурми, що додатково сприятиме зниженню коефіцієнта теплопровідності. Дослідження багатофазних матеріалів, зокрема твердих розчинів PbSbAgTe [4-5], показали наявність сильної залежності властивостей матеріалів від технологічних факторів їх отримання. При цьому безрозмірна термоелектрична добротність матеріалу за однакового хімічного складу може змінюватись у дуже широких межах (від $ZT \approx 0.6$ до $ZT \approx 1.6$) [6]. Такі закономірності найімовірніше зумовлені модифікацією дефектної підсистеми матеріалів в процесі термічних обробок. З огляду на це поставлена мета даного дослідження, яка полягає у встановленні особливостей поведінки точкових дефектів і підсистеми включень додаткових фаз PbTe:Sb (8%) та їх вплив на формування комплексу властивостей гетерофазних матеріалів.

I. Методика отримання зразків та дослідження їх властивостей

Детально методика експериментальних досліджень описана в [7]. Синтез матеріалів проводили у вакуумованих кварцових ампулах з використанням компонентів високого класу чистоти (99,999 мас.% осн. компоненту). Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру (0,05 - 0,5) мм, пресували під тиском (0,5 - 1,5) ГПа циліндричної форми зразки з $d = (5 - 8)$ мм та $h \approx (5 - 8)$ мм з наступними відпалами в діапазоні температур (500 - 650) °С.

Фазовий склад і структуру синтезованих злитків та пресованих зразків досліджували Х-дифракційними методами на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P. Холлівські вимірювали проводили у постійних магнітних та електричних полях чотиризондовим методом. Струм через зразки складав $\approx 100 - 500$ мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до повздовжньої осі циліндричного зразка при індукції 1,5 Тл.

Для вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС α і питомої електропровідності σ зразок затискали двома мідними стержнями поміщеними у піч, яка нагрівала його до заданої температури вимірювання. На один з

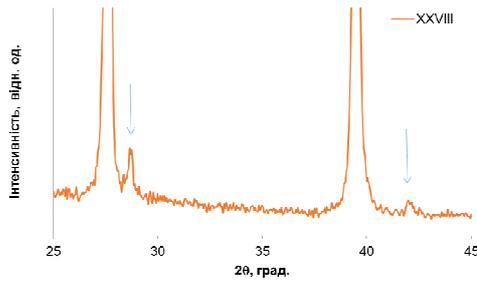
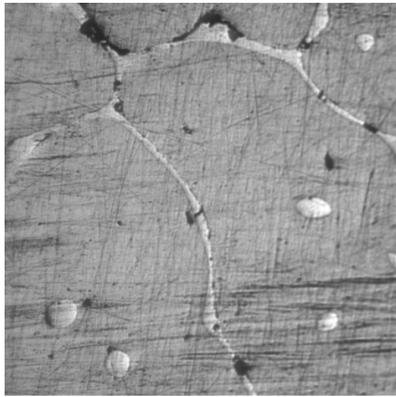


Рис. 1. X-променева дифрактограма легованого сурмою пльомбум телуриду PbTe:Sb (8%) в області рефлексів додаткової фази сурми

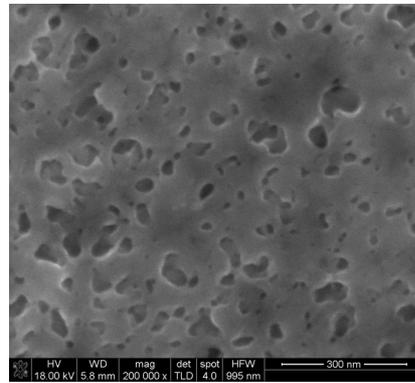
Таблиця 1

Результати X-дифракційного аналізу порошку та пресованого зразка PbTe:Sb (8 at. %)

Досліджуваний зразок	Фазовий склад	Параметр елементарної комірки a (Å) та відносний масовий вміст фази
PbTe:Sb (8 at. %) powder	PbTe (ST NaCl, SG $Fm-3m$, $Z = 4$) Sb (ST As, SG $R-3m$)	6.4581(2) 92.5(5) mass. % 7.5(2) mass. %
PbTe:Sb (8 at. %) cold pressed & annealed	PbTe (ST NaCl, SG $Fm-3m$, $Z = 4$) Sb (ST As, SG $R-3m$)	6.4577(2) 92.4(8) mass. % 7.6(3) mass. %



а)



б)

Рис. 2. Мікрофотографія поверхні зразка PbTe:Sb (8 ат. %) отриманого звикористанням оптичного (а) та скануючого електронного мікроскопа (б) (розмір зображень 450x450 мкм²).

мідних стержнів намотано додаткову піч для створення градієнту температури ($\approx 5 - 10^\circ\text{C}$) на зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом змінної напруги. Теплопровідність зразків визначали методом радіального теплового потоку [7].

II. Термоелектричні властивості PbTe:Sb (8 ат.%)

X-променеві дифрактометричні дослідження пльомбум телуриду легованого сурмою в кількості 8 ат.% підтвердили двофазність отриманого матеріалу (рис. 1). В області кутів $2\theta \approx 29^\circ$ та $2\theta \approx 42^\circ$ зафіксовано рефлексії від фази чистої сурми. Оціночний розмір ОКР за формулою Дебая-Шерера додаткової фази за піком $2\theta \approx 42^\circ$ становить 55 нм. Параметр елементарної комірки основної фази становить $a = 6,89 \text{ \AA}$ (табл. 1).

Дослідження поверхні синтезованих злитків PbTe:Sb на оптичному та скануючому електронному мікроскопі також підтвердили їх двофазність. Додаткові фази присутні як у вигляді мікро так і

нановключень. Розмір останніх – до 100 нм (рис. 2), що добре узгоджується з даними X-променевого аналізу.

На рисунку 3 представлено температурні залежності основних термоелектричних параметрів пресованих зразків. На відміну від раніше досліджуваних матеріалів, зокрема бездомішкового PbTe [7], відпал холоднпресованих зразків при 500°C 15 хв призводить до значного зниження питомої електропровідності при практично незмінному коефіцієнті термо-ЕРС.

При відпалі зразків у аргоні при температурі 650°C спостерігається значне підвищення коефіцієнту питомої електропровідності матеріалу при незмінному коефіцієнті термо-ЕРС, та одночасному рості коефіцієнта теплопровідності.

При дослідженнях гарячепресованих зразків встановлено, що після їх відпалу основні термоелектричні параметри не суттєво відрізняються від аналогічних параметрів для зразків отриманих методом холодного пресування з наступним відпалом. Відпал гарячепресованих зразків при 650°C , як і у випадку холодн пресованих, призводить до значного приросту питомої електропровідності та

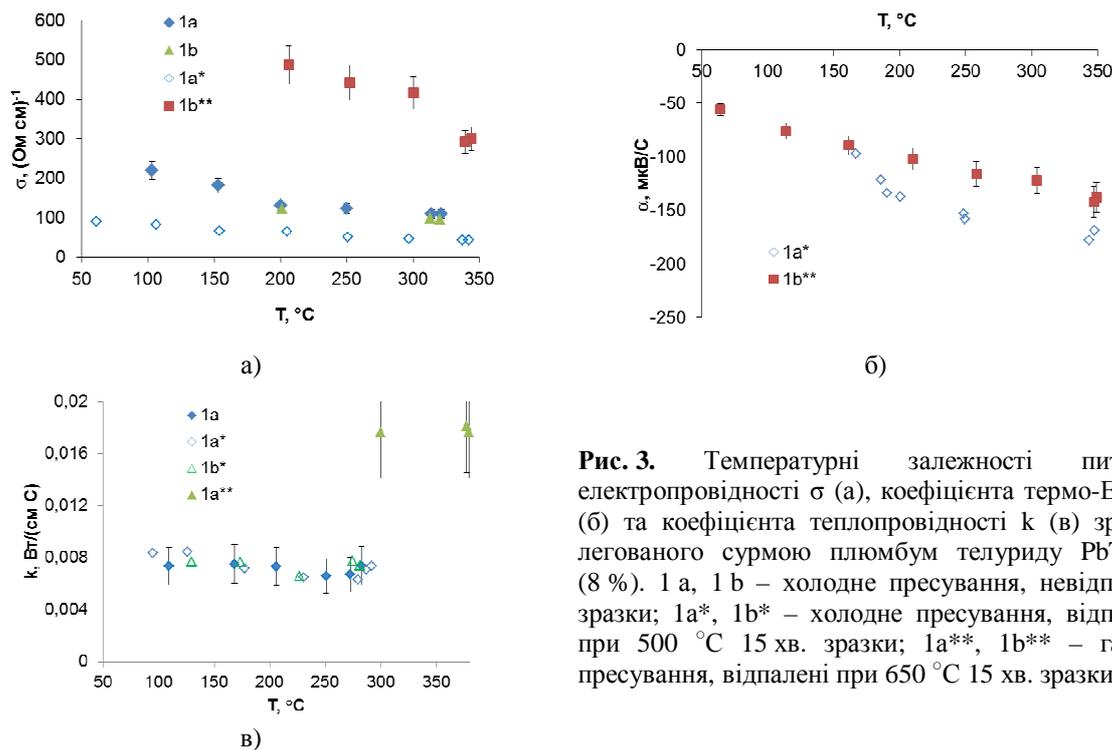


Рис. 3. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків легованого сурмою плумбум телуриду PbTe:Sb (8 %). 1 а, 1 б – холодне пресування, невідпалені зразки; 1а*, 1б* – холодне пресування, відпалені при 500 °С 15 хв. зразки; 1а**, 1б** – гаряче пресування, відпалені при 650 °С 15 хв. зразки.

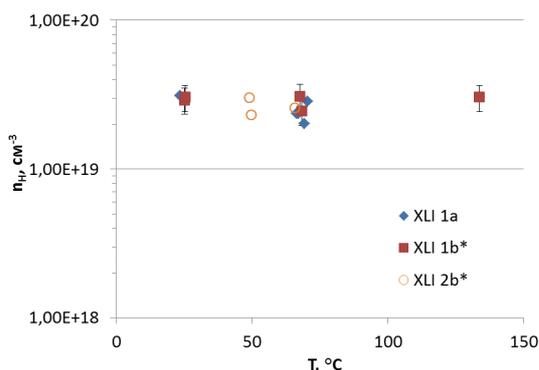


Рис. 4. Температурні залежності холлівської концентрації носіїв у зразках PbTe:Sb (8 ат. %) отриманих за різних технологічних умов: XLI 1, а – холодне пресування; XLI 1, b* – холодне пресування, відпал 500 °С 15 хв.; XLI 2b* – гаряче пресування, відпал 650 °С 15 хв.

коефіцієнту теплопровідності.

На основі дослідження ефекту Холла встановлено, що відпали пресованих зразків при температурі 500 °С чи 650 °С не змінюють концентрацію носіїв у них. Крім того, концентрація носіїв у холодно та гарячепресованих зразках є практично однаковою (рис. 4). Таким чином, можна припустити, що відмінності термоелектричних параметрів, представлених на рис. 3, для зразків з різною технологічною передісторією зумовлена не зміною концентрації чи типу домінуючих точкових дефектів. На користь цього припущення свідчить також той факт, що параметр елементарної комірки, як і відносний масовий вміст додаткової фази, невідпалених та відпалених зразків в межах похибки є однаковим (табл. 1). Тобто, відпал пресованого зразка не призводить до зміни концентрації розчиненої домішки.

Натомість, дослідження мікроструктури зразків, засвідчили, що відпали зразків за різних температур призводять до об'єднання та росту включень додаткової фази (рис. 5). Таким чином, зміна,

зокрема зменшення, питомої електропровідності зразків, може бути поясненна стіканням сурми на міжзеренні межі, що призводитиме до значного зменшення рухливості вільних носіїв заряду. Натомість, приріст коефіцієнта теплопровідності, внаслідок агломерації домішки, може бути зумовленим тим, що коефіцієнт теплопровідності бездомішкової сурми ($k_{Sb} \approx 0,2$ Вт/(см К) (30 °С)) на порядок перевищує коефіцієнт теплопровідності базового матеріалу ($k_{PbTe} \approx 0,02$ Вт/(см К) (30 °С)).

III. Моделювання дефектної підсистеми кристалів

Для встановлення особливостей поведінки концентрації вільних носіїв заряду проведено моделювання дефектної підсистеми кристалів PbTe:Sb. Згідно [3, 8], домінуючими точковими дефектами можуть бути атоми стибію у катіонних вузлах, де вони проявляють донорні властивості

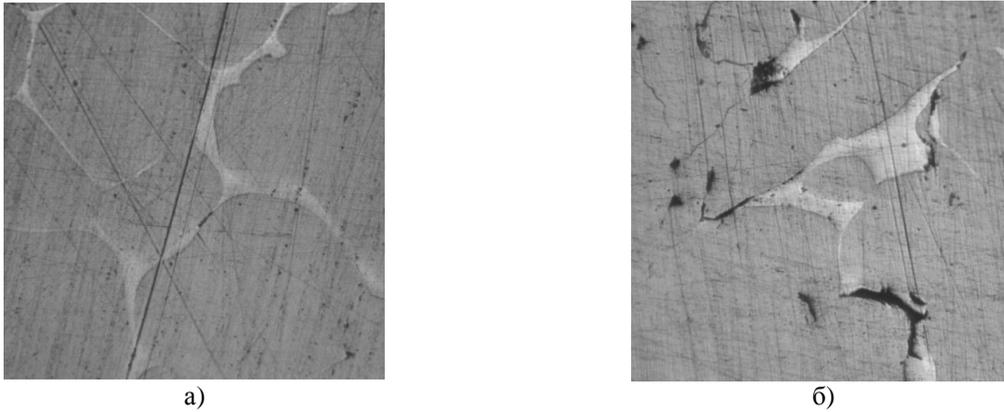


Рис. 5. Мікрофотографія поверхні зразка PbTe:Sb (8 ат. %) відпаленого за 500 °С 15 хв (а) та відпаленого 500 °С 60 хв (б) (розмір зображень 450х450 мкм²).

Sb_{Pb}^{1+} , та аніонних вузлах з реалізацією акцепторних властивостей Sb_{Pb}^{1-} . Менша величина сталої ґратки досліджуваного матеріалу (6,458 Å), у порівнянні з нелегованим матеріалом (6,460 Å), підтверджує ймовірність того, що атоми стибію розташовуються у вузлах кристалічної ґратки, оскільки ковалентний радіус стибію (1,46 Å) є меншим за радіус плумбуму (1,53 Å) та рівний радіусу телуру (1,46 Å) [9]. Крім того, ймовірним процесом може бути утворення міжвузлових атомів, як власних атомів матриці, так і атомів домішки, причому атоми стибію у міжвузлових позиціях можуть йонізуватись до стану 3+ [8]. Власні атоми матриці можуть виходити у міжвузля внаслідок їх витіснення атомами стибію. Тоді плумбум у міжвузлі буде проявляти донорні властивості, а телур, найімовірніше, буде нейтральним [10]. Проте, з огляду на те, що електронегативність телуру є більшою за електронегативність стибію, витіснення Те з свого вузла є малоймовірним. У випадку атомів плумбуму, різниця електронегативностей може бути як додатною так і від'ємною, в залежності від вибору системи електронегативностей [11]. Наприклад, за системою Полінга, електронегативності цих атомів є однаковими. Таким чином, найімовірнішими міжвузловими дефектами є атоми стибію.

Варто зазначити, що у роботах [12-13], при дослідженні легованих вісмутом кристалів плумбум телуриду (бісмут, як і стибій, є елементом п'ятої групи Періодичної таблиці) розглядається можливість компенсації домішки вакансіями плумбуму, чи їх комплексами з атомами домішки, або ж комплексами Bi_2Te_3 . Проте, зважаючи на те, що стибій більш схильний до прояву амфотерних властивостей ніж бісмут, можна припустити, що компенсація у PbTe:Sb скоріше відбуватиметься атомами стибію у вузлах халькогену. Крім того, при досліджуваніх концентраціях домішки утворення вакансій є малоймовірним, оскільки вони мали б відразу ж заповнюватись атомами домішки. Утворення електронейтрального комплексу типу Sb_2Te_3 , якщо і має місце, то на електрофізичні властивості впливати не повинно. По перше тому, що комплекс є електронейтральним, а по друге, тому що атоми стибію для формування комплексу

братимуться не з розчинених у кристалічній ґратці електроактивних дефектів Sb_{Pb}^{1+} , а з електронейтральних включень. Хоча, варто зазначити, що згідно [14], такі комплекси можуть здійснювати вплив не мікротвердість матеріалу, а тому встановлення умов їх утворення може бути окремим важливим прикладним завданням.

Таким чином, розглядувана модель дефектної підсистеми кристалів PbTe:Sb враховує наявність атомів стибію у катіонних (однозарядні донори) та аніонних (однозарядні акцептори) вузлах кристалічної ґратки, а також міжвузлові атоми стибію (трикратно йонізовані донори). Концентрації дефектів можуть бути визначені методом мінімізації термодинамічного потенціалу кристалу (вільної енергії), як функції концентрації дефектів.

$$F = F_0 + E_{Sb_{Pb}^+} [Sb_{Pb}^+] + E_{Sb_{Te}^-} [Sb_{Te}^-] + E_{Sb_i^{3+}} [Sb_i^{3+}] - TS_k + F_{el} \quad (1)$$

Тут F_0 – вільна енергія кристалу, що не залежить від наявності дефектів, E – енергії утворення дефектів, S_k – конфігураційна ентропія, F_{el} – вільна енергія електронної підсистеми. У випадку нехтування впливом дірок, останній доданок визначатиметься як:

$$F_{el} = (E_c + \mu)n$$

Тут E_c – енергія дна зони провідності, μ – хімічний потенціал електронів, n – концентрація електронів.

Конфігураційна ентропія визначається як сума ентропій катіонної та аніонної підґраток, а також системи міжвузлових позицій.

$$S_{k,c} = k \cdot (N_c \ln N_c - [Sb_{Pb}^+] \ln [Sb_{Pb}^+] - (N_c - [Sb_{Pb}^+]) \ln (N_c - [Sb_{Pb}^+]))$$

$$S_{k,a} = k \cdot (N_a \ln N_a - [Sb_{Te}^-] \ln [Sb_{Te}^-] - (N_a - [Sb_{Te}^-]) \ln (N_a - [Sb_{Te}^-]))$$

$$S_{k,i} = k \cdot (N_i \ln N_i - [Sb_i^{3+}] \ln [Sb_i^{3+}] - (N_i - [Sb_i^{3+}]) \ln (N_i - [Sb_i^{3+}]))$$

Зважаючи, що концентрація йонізованих домішок значно перевищує власну, рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$n = [Sb_{Pb}^+] - [Sb_{Te}^-] + 3[Sb_i^{3+}]$$

У [15] показано, що концентрація електронів у PbTe з врахуванням залежності ефективного маси

Термоелектричні властивості і дефектна підсистема гетерофазних матеріалів на основі плюмбум телуриду...

електронів від їх концентрації може бути визначена як:

$$n = \alpha^3 \cdot a^2 \cdot N_{C,0}^2 \cdot e^{-\frac{\mu}{kT}},$$

де:

$$N_{C,0} = \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Тут α – поправка, що враховує концентраційну залежність ефективної маси електронів у зоні провідності PbTe. Тоді, з рівняння електронейтральності можна визначити хімічний потенціал електронів:

$$\mu = \frac{1}{2b} kT \cdot \ln \left(\frac{[Sb_{Pb}^+] - [Sb_{Te}^-] + 3[Sb_i^{3+}]}{\alpha^3 \cdot a^2 \cdot N_{C,0}^2} \right)$$

Для розрахунку концентрацій точкових дефектів у кристалі при заданій температурі T , необхідно знайти похідні від вільної енергії (1) по кожному з дефектів, та прирівнявши їх до нуля, розв'язати отриману систему рівнянь. Провівши відповідні операції дана система матиме вигляд:

$$[Sb_{Pb}^+][Sb_{Pb}^+] - [Sb_{Te}^-] + 3[Sb_i^{3+}]^{\frac{1}{2b}} = N_c (\alpha^3 \cdot a^2 \cdot N_{C,0}^2)^{\frac{1}{2b}} \exp \left(-\frac{E_{Sb_{Pb}^+} + E_c + \frac{1}{2b} kT}{kT} \right) \quad (2)$$

$$[Sb_{Te}^-][Sb_{Pb}^+] - [Sb_{Te}^-] + 3[Sb_i^{3+}]^{\frac{1}{2b}} = N_a (\alpha^3 \cdot a^2 \cdot N_{C,0}^2)^{\frac{1}{2b}} \exp \left(-\frac{E_{Sb_{Te}^-} - E_c - \frac{1}{2b} kT}{kT} \right) \quad (3)$$

$$[Sb_i^{3+}][Sb_{Pb}^+] - [Sb_{Te}^-] + 3[Sb_i^{3+}]^{\frac{3}{2b}} = N_i (\alpha^3 \cdot a^2 \cdot N_{C,0}^2)^{\frac{3}{2b}} \exp \left(-\frac{E_{Sb_i^{3+}} + 3E_c + \frac{3}{2b} kT}{kT} \right) \quad (4)$$

Варто зазначити, що ніяких додаткових умов зв'язку для концентрацій різних домішкових дефектів тут використовувати не потрібно, оскільки включення додаткових фаз є додатковими джерелами домішки з кількістю значно вищою ніж розчинена у ґратці.

IV. Енергетичні параметри точкових дефектів

Енергії утворення дефектів, згідно [15], можна представити як

$$E_i = E_0 - \frac{Z}{|Z|} \varepsilon_i \pm \left\{ 3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) \quad (5)$$

де E_0 – енергія утворення нейтрального дефекту, Z – зарядовий стан дефекту, ε – енергія йонізації дефекту, x – кількість атомів в околі дефекту, що змінили частоту своїх коливань з ω_0 на ω . Для атомів заміщення третій доданок у (5) буде відсутній, а для міжвузлового атома перед третім доданком повинен стояти знак «+».

Зміни частот коливань в околі атомів заміщення визначені за формулою [16]: $\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{T_{Sb} \theta_{PbTe}}{T_{PbTe} \theta_{Sb}}$.

Враховуючи дані [11, 17, 18], отримаємо: $\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{904 \text{ K} \cdot 125 \text{ K}}{1191 \text{ K} \cdot 200 \text{ K}} = 0,47$. Вважали, що дана величина є однаковою для обох дефектів заміщення. У випадку міжвузлового атома зміну частот вважали варіаційним параметром.

За даними [3], домішка стибію створює рівні близько екстремальних точок дозволених зон. З огляду на це вважали, що $\varepsilon(Sb_{Pb}^+) = E_c$, а $\varepsilon(Sb_{Te}^-) = E_v$. Зважаючи на те, що енергія утворення дефекту значно більша за енергію його йонізацію, таке припущення не повинно суттєво вплинути на результат.

З метою отримання енергій утворення точкових дефектів використано квантово-механічні розрахунки з використанням пакету FireFly 7 (PCGameSS) та обмеженого методу Хартрі-Фока. При цьому використано кластер з 27 атомів (одна елементарна комірка структури NaCl) та валентний базис. Встановлення відповідності моделі реальній структурі кристала здійснювали шляхом співставлення міжатомних відстаней та енергій міжатомних зв'язків у кластері після процесу оптимізації його геометрії відповідним експериментальним величинам. Задача із побудовою кластера вважалася завершеною, якщо кристалографічні параметри кластерів після оптимізації геометрії не більше ніж на 1-2% відрізнялись від відомих експериментальних значень. Енергію утворення дефекту визначали як різницю між енергіями бездефектного кластера та кластера у центрі якого розміщувався дефект. Згідно отриманих результатів, енергії утворення дефектів Sb_{Pb} та Sb_{Te} складають 3,19 eV та 3,21 eV відповідно. Енергія утворення міжвузлового атома Sb є більшою і становить 4,33 eV.

V. Результати проведених розрахунків

Результати проведених розрахунків представлено на рис. 6 окремо для моделі без міжвузлових атомів стибію (рис. 6, а) та з їх врахуванням (рис. 6, б). Використання отриманих енергій утворення дефектів заміщення для розрахунку концентрацій точкових дефектів, а також зміни частот коливань $\omega/\omega_0 = 0,47$, не дозволяє отримати значення концентрацій електронів близьких до експериментальних ($\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, рис. 6, а). тому можна припустити, що ймовірність участі міжвузлових атомів стибію у формуванні числових значень n_H є високою. З іншого боку, висока енергія утворення міжвузлового атома Sb мала б вказувати на низьку концентрацію таких дефектів у кристалах. Проте, враховуючи те, що зміна частоти коливань міжвузлових атомів є варіаційним параметром, можна оцінити

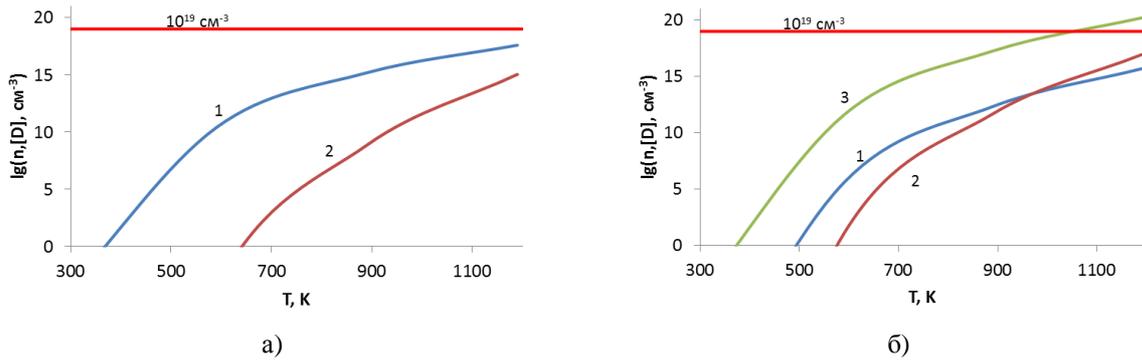


Рис. 6. Термодинамічно рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалах PbTe:Sb в залежності від температури: а – модель, що не враховує можливість утворення міжвузлових атомів стибію, б – модель, що враховує можливість утворення міжвузлових атомів стибію. 1 - Sb_{Pb}^{1+} , 2 - Sb_{Te}^{1-} , 3 - Sb_i^{3+} .

максимально можливі концентрації цих дефектів, припускаючи, що $\omega/\omega_0 = 0,2$. Згідно [18-19], зміна частот коливань в околі точкових дефектів більш ніж у 5 разів є малоюмовірною.

За таких параметрів розрахунку можна отримати значення n близькі до експериментальних (рис. 6, б). Концентрації міжвузлових дефектів порядку 10^{19} cm^{-3} , тобто величини порядку вимірюваних концентрацій носіїв, спостерігаються при температурах $\approx 1100 \text{ K}$ ($830 \text{ }^\circ\text{C}$). Отже, можна вважати, що вимірювані при температурах до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ концентрації носіїв (рис. 4) зумовлені не рівноважними точковими дефектами, а загартованими. Причому досліджувані температури відпалу ($500 \text{ }^\circ\text{C}$ і $650 \text{ }^\circ\text{C}$) є значно нижчими за температуру гартування, через що і концентрація носіїв після відпалів не змінюється.

Тут варто зауважити, що при 1000 K власна концентрація носіїв становить $n_i \approx 10^{18,9} \text{ cm}^{-3}$, тобто є співмірною з концентрацією йонізованих дефектів. Отже, для більш коректного розрахунку в області цих температур необхідно врахувати власні електрони та дірки. Також, можливо, варто врахувати процеси гартування, що може дати більш точні значення концентрацій носіїв при кімнатних температурах. Проте отриманий результат цілком задовільно пояснює спостережувані закономірності у властивостях досліджуваних зразків, а тому можна вважати, що запропонована модель та параметри точкових дефектів якісно правильно відображають особливості дефектної підсистеми кристалів PbTe:Sb.

Висновки

1. Досліджено комплекс термоелектричних параметрів (питома електропровідність, коефіцієнт

термо-ЕРС, коефіцієнт теплопровідності, ефект Холла) гетерофазних матеріалів PbTe:Sb (8 ат.%).

2. Показано, що суттєва залежність питомої електропровідності матеріалу від технологічних умов отримання дослідних зразків, зокрема температури та часу відпалу, зумовлена формуванням у кожному з випадків включень додаткових фаз відмінних за формою та розміром, що, відповідно, зумовлює і різний вплив на рухливість носіїв.

3. Температурна залежність холлівської концентрації електронів у досліджуваному діапазоні температур визначається концентрацією загартованих від температур $\approx 1100 \text{ K}$ ($830 \text{ }^\circ\text{C}$) електроактивних точкових дефектів, що зумовлює відсутність температурної залежності $n_H(T)$ у діапазоні температур до $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. На основі моделювання дефектної підсистеми з використанням методу мінімізації вільної енергії кристалу як функції концентрації точкових дефектів, показано, що домінуючими точковими дефектами у досліджуваних матеріалах є міжвузлові атоми стибію Sb_i^{3+} .

Робота виконана в рамках виконання проектів за державним замовленням МОН України, державні реєстраційні номери 0117U006425 та 0119U100062.

Прокопів В.В. – професор, к.ф.-м.н., завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Галушак М.О. – професор, д.ф.-м.н.;
Горічок І.В. – к.х.н., старший науковий співробітник;
Паращук Т.О. – к.ф.-м.н.;
Матківський О.М. – к.ф.-м.н.;
Бачук В.В. – к.ф.-м.н.;
Дзумедзей Р.О. – науковий співробітник.

- [1] K. Hoang, S. D. Mahanti, P. Jena., Physical Review B, 76, 115432-1, (2007).
 [2] L.D. Borisova. Phys. stat. sol. (a), 53, K19 (1979).
 [3] Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin, Kl. Schmidt-Rohr, J. Heremans, Physical Review B. 80, 125208-1 (2009).

- [4] Jayaram Dadda, Eckhard Müller Susanne Perlt, Thomas Höche, Paula Bauer Pereira, Raphaël P. Hermann, *J. Mater. Res.*, 26(15), S1800, (2011) (DOI: 10.1557/jmr.2011.142).
- [5] Lijun Wu, Jin-Cheng Zheng, Juan Zhou, Qiang Li, Jihui Yang, and Yimei Zhu, *Journal of Applied Physics*, 105, 094317, (2009).
- [6] Harold Schock, et al., *Thermoelectric Conversion of Waste Heat to Electricity in an IC Engine Powered Vehicle* (Michigan State University Iowa State University Northwestern University NASA Jet Propulsion Laboratory Cummins Engine Company, 2011).
- [7] I.V. Horichok, I.M. Lischynskyy, S.I. Mudryy, A.S. Oberemok, T.O. Semko, I.M. Hatsevych, O.M. Matkivskyy, G.D. Mateyik, R.O. Dzumedzey, *SEMST*, 14 (3), 53 (2017) (DOI: 10.18524/1815-7459.2017.3.105564).
- [8] Е.И. Рогачева, С.Г. Любченко, *Термоэлектричество* 3, 23, (2005).
- [9] Б.И. Болтакс, *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках* (Наука, Ленинград, 1972).
- [10] Д.М. Заячук, А. Шендеровський, *Український фізичний журнал* 36(11), 1692 (1991).
- [11] С.С. Бацанов, *Структурная химия. Факты и зависимости* (Диалог-МГУ, Москва, 2000).
- [12] Ю.И. Равич, С.А. Немов, В.И. Прошин, *ФТП* 28(2), 271, (1994).
- [13] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич, *ФТП* 28(3), 369, (1994).
- [14] Е.И. Рогачева, С.А. Лаптев, *НМ* 20(8), 1347, (1984).
- [15] D.M. Freik, I.V. Gorichok, M.V. Shevchuk, L.V. Turovska, *Physics and Chemistry of Solid State*, 12(2), 378 (2011).
- [16] В.В. Светухин, С.В. Булярский, Д.В. Санчишин, *Письма в ЖТФ* 30(6), 9, (2004).
- [17] И.Л. Кнунянц, *Химическая энциклопедия. В пяти томах* (Советская энциклопедия, Москва, 1988).
- [18] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушчак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк, *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках А4В6* (Плай, Івано-Франківськ, 1999).
- [19] Ф. Крегер *Химия несовершенных кристаллов* (Мир, Москва, 1969).

V. V. Prokopiv¹, M. O. Galushchak², I. V. Horichok¹, T. O. Parashchuk¹, O. M. Matkivskiy¹, V. V. Bachuk², R. O. Dzumedzey¹

Thermoelectric Properties and a Defective Subsystem of Heterophasic Materials on the Basis of a Lead Telluride with Impurity of Antimony

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua*

²*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.*

The results of the study of thermoelectric properties and the defective subsystem of lead telluride doped by antimony PbTe:Sb (8%), promising material for the creation of heat energy converters on their basis. The regularities in the behavior of the properties investigated, which are due to the biphasicity of the material and the significant influence of the technological factors of obtaining samples on their defective subsystem, are established. The modeling of the defect subsystem of PbTe:Sb crystals was carried out taking into account the presence of additional phase inclusions and it was found that dominant point defects are internode atoms of antimony.

Keywords: Lead telluride, doping, defects, heat energy.