

Л.В. Туровська

## Дефектна підсистема термоелектричних твердих розчинів PbTe-BiTe

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 залежностей термоелектричних параметрів твердих розчинів n-PbTe-BiTe, p-PbTe-BiTe від складу. У рамках кристалоквазіхімічного формалізму розглянуто утворення твердих розчинів на основі PbTe. Розраховано залежності концентрації дефектів і холлівської концентрації носіїв заряду від складу твердого розчину та величини відхилення від стехіометричного складу у базовому матеріалі.

**Ключові слова:** твердий розчин, точкові дефекти, кристалохімічний формалізм, пловбум телурид, вісмут телурид.

Стаття поступила до редакції 18.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

### Вступ

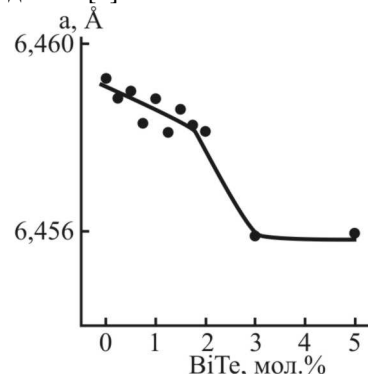
Відомо [1], що термоелектрична добротність ( $Z$ ) матеріалу визначається коефіцієнтом термо-ЕРС ( $\alpha$ ), питомою електропровідністю ( $\sigma$ ) та сумою електронної ( $\chi_e$ ) та граткової ( $\chi_r$ ) складових теплопровідності ( $\chi = \chi_e + \chi_r$ ) через співвідношення  $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$ . Якщо  $\alpha$  і  $\sigma$  є чутливими до природи електронних станів, то  $\chi_r$  визначається фононним спектром кристалу, а  $\chi_e$  – концентрацією носіїв заряду. Як електронна, так і фононна підсистеми кристалу суттєво залежать від його дефектного стану. У даній роботі проведено кристалоквазіхімічний аналіз дефектної підсистеми твердого розчину PbTe-BiTe, визначено концентрацію як самих точкових дефектів, так і носіїв струму.

### І. Фізико-хімічні властивості

Дані щодо діаграми стану квазібінарної системи PbTe-BiTe досить суперечливі. Зокрема область гомогенності на основі PbTe визначають від 0,2 до 2 мол. % BiTe [2-5].

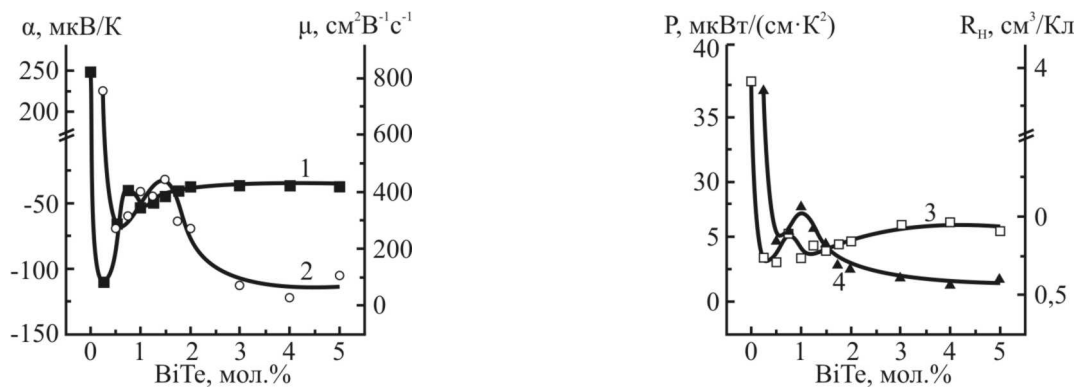
У роботах [4, 6] при вивченні твердих розчинів PbTe-BiTe виявлено глибоку дію донора Bi, різке падіння рухливості носіїв заряду та перегин у залежності концентрації носіїв заряду від складу при 0,1 ат. % Bi. Цей факт пов'язують з формуванням другої фази (Pb) і утворенням нейтральних

комплексів  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [4], а також двозонною моделлю зони провідності [6].



**Рис. 1.** Концентраційна залежність параметра елементарної комірки ( $a$ ) від вмісту BiTe в твердому розчині PbTe-BiTe [7].

Термоелектричні властивості твердого розчину PbTe-BiTe та визначення параметра ґратки представлено в роботі [7]. Видно, що при введенні BiTe параметр ґратки зменшується (рис. 1). Легування p-PbTe призводить до інверсії провідності з p- на n-тип вже при 0,25 мол. % BiTe (рис. 2 – крива 1). Концентрація електронів при цьому досягає  $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Максимальне значення коефіцієнта термоелектричної потужності  $\alpha^2 \sigma$  ( $\sim 37 \text{ мкВт}/(\text{см} \cdot \text{K}^2)$ ) при кімнатній температурі мають склади 0,25 мол. % BiTe (рис. 2 – крива 4), яке перевищує значення для нелегованих кристалів PbTe [7].



**Рис. 2.** Залежності коефіцієнта термо-е.р.с.  $\alpha$  (1), рухливості носіїв заряду  $\mu$  (2), коефіцієнта Холла  $R_H$  (3) і коефіцієнта термоелектричної потужності  $\alpha^2 \sigma$  (4) в від вмісту BiTe в твердому розчині PbTe-BiTe при кімнатній температурі [7].

Введення домішки BiTe в PbTe повинно викликати утворення дефектів заміщення  $\text{Bi}_{\text{Pb}}$ , які дають один електрон в зону провідності [8]. Враховуючи амфотерні властивості Bi [9] процес часткового переходу атомів Bi з підгратки Pb в підгратку Te досить ймовірний. Також не можна відкидати можливість розміщення атомів Bi в тетраедричних порожнинах компактної упаковки атомів Te, проте останнє припущення суперечить даним [7] щодо зменшення параметра ґратки зі збільшенням вмісту домішки (рис. 1).

поняття антиструктури [10], яка для плюмбум телуриду має вигляд  $V_{\text{Pb}}^{\prime\prime} V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ , де  $V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}$  і  $V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$  – двозарядні вакансії плюмбуму і телуру відповідно; „’” і „•” – негативний і позитивний заряди відповідно. Кристалоквазіхімічна формула твердого розчину записується як суперпозиція легуючого кластера, утвореного на основі антиструктури основної матриці, і формули базової сполуки.

З урахуванням заміщення атомами Bi позицій Pb ( $\text{Bi}_{\text{Pb}}^+$ ) формула для легуючого кластера матиме вигляд:

## II. Кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів

В основі кристалоквазіхімічного підходу лежить



Тоді кристалоквазіхімічна формула n-PbTe-BiTe як суперпозиція легуючого кластера (1) з

кристалоквазіхімічною формулою n-PbTe [11]:

$$(1-x) \left\{ \left[ \text{Pb}_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{\prime\prime} V_{\alpha\sigma\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[ \text{Te}_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{\bullet\bullet} \right]_{\text{Te}} \left( \text{Pb}_{\alpha\sigma}^{\bullet\bullet} \right)_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \right\} + x \left\{ \text{Bi}_{\text{Pb}}^+ \text{Te}_{\text{Te}}^x + e^- \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ \text{Pb}_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x \text{Bi}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}^+ V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[ \text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet} \right]_{\text{Te}} \left( \text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i + \{ (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x \} e^- \quad (2)$$

Аналогічним чином у випадку p-PbTe-BiTe:

$$(1-x) \left\{ \left[ \text{Pb}_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{\prime\prime} V_{\beta\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[ \text{Te}_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{\bullet\bullet} \right]_{\text{Te}} \left( \text{Te}_{\beta\gamma}^x \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^+ \right\} + x \left\{ \text{Bi}_{\text{Pb}}^+ \text{Te}_{\text{Te}}^x + e^- \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ \text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Bi}_{\beta(1-\delta)(1-x)}^+ V_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime} V_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[ \text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet} \right]_{\text{Te}} \left( \text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ + xe^- \quad (3)$$

Тут  $x$  – мольна частка BiTe,  $e^-$  – електрон,  $h^+$  – дірка,  $\alpha$  ( $\beta$ ) – величина початкового відхилення від

стехіометрії на боці Pb (Te),  $\delta$  – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій

плюмбуму,  $\sigma$  ( $\gamma$ ) – частка міжвузлового Pb (Te), „x” – нейтральний заряд.

Запропоновані механізми легування, а також кристалоквазіхімічні формули (2)-(3) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від

стехіометричного складу у базовій сполуці ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) і складу твердого розчину (x). Так, зокрема для n-PbTe-BiTe, згідно кристалоквазіхімічної формули (2), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$n + |q_{V_{Pb}''}|[V_{Pb}'''] + |q_{V_{Pb}'}| [V_{Pb}'] = |q_{V_{Te}''}| [V_{Te}'''] + |q_{Pb_i''}| [Pb_i'''] + |q_{Bi_{Pb}'}| [Bi_{Pb}'], \quad (2')$$

де

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

$$[V_{Pb}'''] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x), \quad [V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x),$$

$$[Bi_{Pb}'] = Ax, \quad [V_{Te}'''] = A\alpha(1-x), \quad [Pb_i'''] = A\alpha\sigma(1-x),$$

$$|q_{V_{Pb}'}| = |q_{Bi_{Pb}'}| = 1, \quad |q_{V_{Pb}''}| = |q_{V_{Te}''}| = |q_{Pb_i''}| = 2.$$

Тут  $A = \frac{2Z}{a^3}$ , Z – число структурних одиниць в

елементарній коміріці, а – параметр ґратки.

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

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

Аналогічно для p-PbTe-BiTe, згідно (3), рівняння електронейтральності:

$$|q_{V_{Pb}''}| [V_{Pb}'''] + |q_{V_{Pb}'}| [V_{Pb}'] = p + |q_{V_{Te}''}| [V_{Te}'''] + |q_{Bi_{Pb}'}| [Bi_{Pb}'], \quad (3')$$

де

$$p = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x), \quad n = Ax,$$

$$[V_{Pb}'''] = A\beta(1-\delta)(1-x), \quad [V_{Pb}'] = A\beta\delta(1-x),$$

$$[Bi_{Pb}'] = Ax, \quad [V_{Te}'''] = A\beta\gamma(1-x), \quad |q_{V_{Pb}'}| = |q_{Bi_{Pb}'}| = 1,$$

$$|q_{V_{Pb}''}| = |q_{V_{Te}''}| = 2.$$

Холлівська концентрація буде:

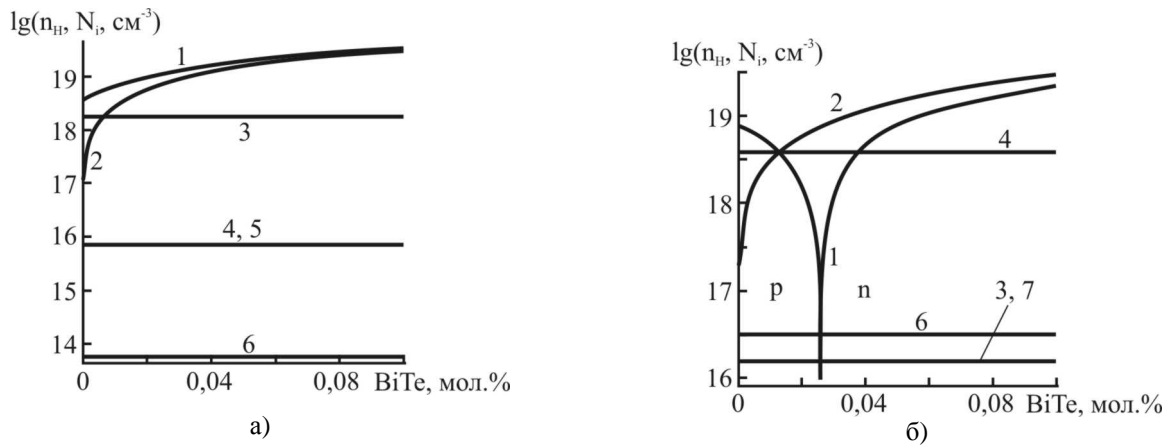
$$n_H = A|\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) - x|. \quad (3'')$$

### III. Аналіз результатів дослідження

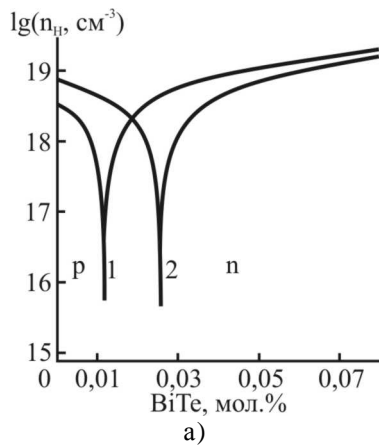
Деякі результати проведених розрахунків холлівської концентрації носіїв струму і концентрації домінуючих точкових дефектів представлено на рис. 3–5.

Видно, що як для n-PbTe-BiTe, так і p-PbTe-BiTe домінуючими дефектами є домішкові атоми бісмуту в катіонних позиціях  $Bi_{Pb}^+$  (рис. 3. – крива 2), концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту BiTe. При цьому у випадку n-PbTe-BiTe значний вклад в провідність дають аніонні вакансії  $V_{Te}^{2+}$

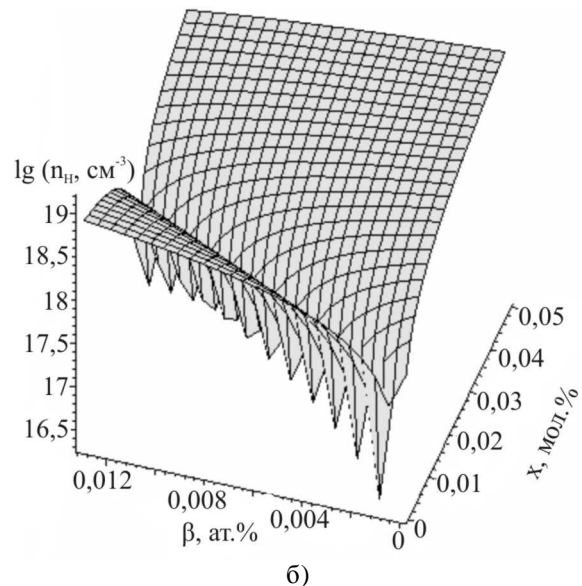
(рис. 3, а – крива 3). Вклад  $Pb_i^{2+}$ ,  $V_{Pb}^{2-}$ ,  $V_{Pb}^-$  значно менший, і їх концентрація практично не змінюється з ростом вмісту домішки (рис. 3, а – криві 4, 5, 6). Холлівська концентрація носіїв струму  $n_H$  у твердому розчині n-PbTe-BiTe зростає зі збільшенням вмісту BiTe (рис. 3, а – крива 1). У випадку p-PbTe-BiTe достатньо високу концентрацію мають катіонні вакансії  $V_{Pb}^{2-}$  (рис. 3, б – крива 4), яка практично не змінна. Концентрації таких точкових дефектів як  $V_{Te}^{2+}$ ,  $V_{Pb}^-$ ,  $Te_i^0$  малі, і зміна їх при рості вмісту BiTe незначна (рис. 3, б – криві 3, 6, 7). Вже при малому вмісті BiTe у p-PbTe відбувається різке зменшення концентрації основних носіїв, інверсія провідності з p- на n-тип і подальший ріст концентрації електронів (рис. 3, б – крива 1). Слід відзначити, що зі збільшенням значення початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці PbTe на боці телуру має місце зміщення кривої термодинамічного p-n-переходу на бік більших концентрацій BiTe (рис. 4). Ці ж дані добре ілюструє просторова діаграма  $n_H$ - $\beta$ -x (рис. 5).



**Рис. 3.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 –  $n_H$ ) та концентрації домінуючих точкових дефектів (2-7 –  $N_i$ ) для кристалів n-PbTe-BiTe (а) та p-PbTe-BiTe (б) від вмісту BiTe. 2 –  $\text{Bi}_{\text{Pb}}^+$ ; 3 –  $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ ; 4 –  $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ ; 5 –  $\text{Pb}_{\text{Te}}^{2+}$ ; 6 –  $\text{V}_{\text{Pb}}^-$ ; 7 –  $\text{Te}_{\text{e}}^0$ .



**Рис. 4.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму для кристалів p-PbTe-BiTe від вмісту BiTe для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на боці телуру  $\beta$ , ат. %: 1 - 0,006; 2 – 0,013.



**Рис. 5.** Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму від початкового відхилення від стехіометрії на боці телуру ( $\beta$ ) та вмісту домішки ( $x$ ) для кристалів p-PbTe-BiTe.

## Висновки

1. Проаналізована залежність електричних параметрів твердого розчину PbTe-BiTe від складу.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули утворення твердих розчинів n-PbTe-BiTe та p-PbTe-BiTe.
3. Розраховано залежності концентрації носіїв струму та точкових дефектів твердих розчинів від складу та початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці.
4. Показано, що домінуючими дефектами є йони

бісмуту в позиціях плюмбуму  $\text{Bi}_{\text{Pb}}^+$  та аніонні вакансії  $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$  у випадку n-PbTe-BiTe чи катіонні вакансії  $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$  для p-PbTe-BiTe.

*Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження та обговорення результатів.*

*Робота виконана в рамках держбюджетної теми № 0107U006768 МОНУ.*

**Туровська Л.В.** – аспірант.

- [1] Л.И. Анатичук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник*. Наукова думка. К. 676 с. (1979).
- [2] Н.С. Голованова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева, Л.Д. Личева. Легирование кристаллов теллурида свинца висмутом в процессе выращивания // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **20** (4), сс. 574-577 (1984).
- [3] Т.Д. Айтеева, Н.С. Голованова, В.П. Зломанов, А.И. Лебедев, О.И. Тананаева. Электрические свойства и фотолюминесценция кристаллов теллурида свинца, легированных висмутом // *ФТП*, **20** (1), сс. 44-46 (1986).
- [4] Б.А. Ефимова, Г.Ф. Захарюгина, Л.А. Колomoец. Термоэлектрические свойства твердых растворов PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и PbSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **4** (32), с. 32 (1968).
- [5] Н.Х. Абрикосов, Е.В. Скуднова, Л.В. Порецкая, Т.А. Осипова. Исследование системы Bi-Pb-Te // *Журнал неорганической химии*, **5** (10), сс. 1682-1686 (1969).
- [6] В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, Л.А. Шапиро. Влияние примеси висмута на энергетический спектр и рассеяние электронов в теллуриде свинца // *ФТП*, **6** (11), сс. 2140-2143 (1972).
- [7] T.V. Tavrina, E.I. Rogacheva, V.I. Pinegin. Structural, thermoelectric and galvanomagnetic properties of PbTe-BiTe semiconductor solid solutions // *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, **4** (4), сс. 430-434 (2005).
- [8] Ш.Б. Атакулов, С.М. Отажонов, Р.Т. Расулов, Н. Розиюхунова, Х. Илхомхужаева. Термоэлектрическая эффективность пленок теллурида свинца при легировании элементами V группы // *Физическая инженерия поверхности*, **7** (1-2), сс. 119-122 (2009).
- [9] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, В.П. Макеенко, Р.Б. Мельник, С.А. Немов. Самокомпенсация донорного действия висмута в теллуриде свинца // *ФТП*, **18** (3), сс. 489-492 (1984).
- [10] С.С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **32** (2), сс. 1913-1917 (1992).
- [11] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Кристаллоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегуювання // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8** (2), сс. 366-373 (2007).

L.V. Turovska

## Defect Subsystem of Thermoelectric PbTe-BiTe 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](mailto:freik@pu.if.ua)*

Analysis of dependences of thermoelectric parameters of n-PbTe-BiTe, p-PbTe-BiTe solid solutions on their contents has been presented. By the crystal-chemical formalism formation of solid solutions based on PbTe has been examined. Dependence of concentrations of point defects and Hall concentrations of current carriers on solid solution content and the value of deviation from the stoichiometric composition of the base material has been calculated.