

УДК 539.2

## Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Л.Й. Межиловська, М.А. Лоп'янка Атомні дефекти і термоелектричні властивості системи PbTe-CrTe

Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ 76000, Україна, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

Запропоновано кристалоквазіхімічний механізм утворення твердого розчину та зроблено аналіз його дефектної підсистеми.

**Ключові слова:** телурид свинцю, телурид хрому, дефекти.

Стаття постуила до редакції 21.08.2001; прийнята до друку 12.09.2002

### I. Вступ

Телурид свинцю відноситься до середньо-температурних термоелектричних матеріалів з шириною забороненої зони  $\Delta\varepsilon = 0,32$  eV при 300 K і кристалічною ґраткою типу NaCl з параметром  $a = 6,461$  Å. Температура плавлення складає  $T_{пл} = 1190$  K. Двостороння область гомогенності PbTe сприяє відхиленню від стехіометричного складу як у бік металу, так і у бік халькогену. У першому випадку переважаючими дефектами являються вакансії халькогену, які обумовлюють електронну провідність матеріалу. У другому випадку переважають вакансії металу і реалізується провідність р-типу [1, 2].

Ефективність використання матеріалу визначається можливостями досягнення високих значень термоелектричних параметрів:  $\alpha$ ,  $\sigma$  і  $\alpha^2\sigma$ ,  $Z = \alpha^2\sigma\chi^{-1}$  [3], а також його стійкістю як до теплових полів, так і до атмосферних газів. Одним із можливих шляхів покращення вказаних характеристик є введення гетеровалентних атомів заміщення при утворенні твердих розчинів [3].

За кристалохімічними параметрами до PbTe дуже близькі телуриди перехідних металів, у нашому випадку CrTe [4].

У роботі запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння утворення дефектів у твердих розчинах PbTe-CrTe, на основі яких пояснено залежність термоелектричних параметрів від їх складу.

### II. Методика експерименту і основні результати

Для одержання сплавів системи телурид свинцю-

телурид хрому використовували згідно [4] попередньо синтезовані кристали PbTe і CrTe із свинцю С-00, очищеного витягуванням за методом Чохральського у водні; телуру марки Т-1, очищеного вакуумною дистиляцією; електролітичного хрому з вмістом 99,9 мол. % основної речовини. Сплави отримували в графітових тиглях при 1500 K в атмосфері гелію під тиском 5 МПа з перемішуванням розплаву. Злитки подрібнювали в інертному середовищі у вібраційному млинку. Одержані металокерамічні зразки, відпалювали при 1100 K протягом 200 год. з наступним загартуванням.

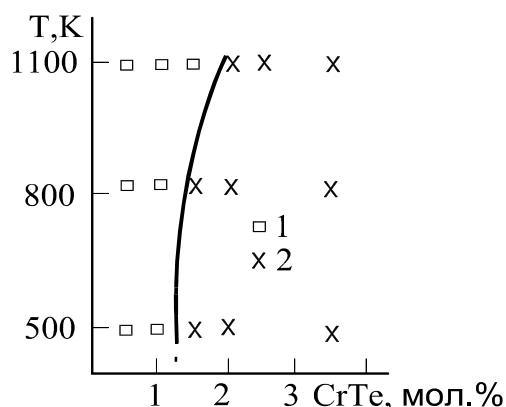
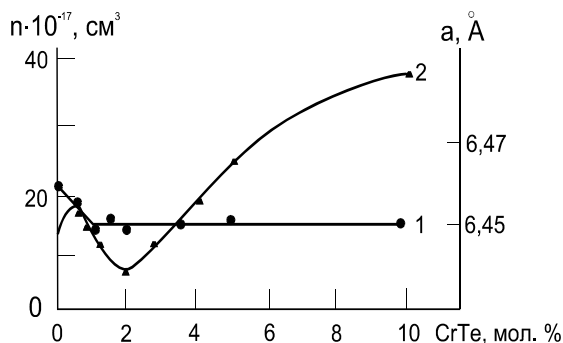


Рис. 1. Температурна залежність границі області гомогенності сплавів системи PbTe-CrTe (1 – однофазні, 2 – двофазні сплави) [4].

Рентгенографічний аналіз проводили на установці ДРОН-0,5 в  $\text{Cu K}_\alpha$ -випромінюванні, параметр елементарної комірки визначали методом графічної екстраполяції з використанням функції Нельсона-Райлі [5], що при значеннях  $\Theta$  в інтервалі від 30 до 63° забезпечувало визначення параметра

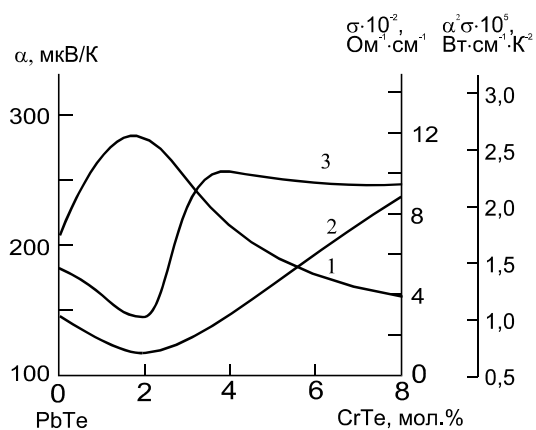
гратки з точністю  $\pm 0,0009 \text{ \AA}$ . Мікроструктурний аналіз здійснювали мікроскопом МИМ-8М, електрофізичні параметри, вимірювали за методикою



**Рис. 2.** Залежність параметра ґратки (1) та концентрації носіїв (2) від вмісту CrTe у системі PbTe-CrTe.

[5].

Рентгенофазний аналіз показав, що після границі розчинності телуриду хрому у телуриді свинцю виділиться друга фаза. У області складів (до 70 мол % CrTe), що досліджується, це є телурид



**Рис. 3.** Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. (1- $\alpha$ ), питомої електропровідності (2- $\sigma$ ) і питомої термоелектричної потужності (3- $\alpha^2\sigma$ ) від вмісту CrTe у системі PbTe-CrTe.

хрому.

На рис. 1 показано границі однофазної області у твердому стані, визначені різними методиками [4]. Розчинність CrTe в PbTe невелика і слабо змінюється від температури.

На рис. 2 (крива 1) зображена залежність параметра елементарної комірки від складу зразка. Спочатку із збільшенням вмісту телуриду хрому стала кристалічної ґратки зменшується і після досягнення границі розчинності залишається

практично незмінною.

Таким чином, дані рентгенофазного аналізу вказують, що система PbTe-CrTe, сплави якої складаються з суміші телуриду свинцю і телуриду хрому – квазібінарна.

Встановлено, що для області гомогенності із зростанням вмісту телуриду хрому концентрація основних носіїв струму зменшується (рис. 2 – крива 2). Також визначено, що коефіцієнт термо-е.р.с. ( $\alpha$ ) при цьому зростає, а питома термоелектрична потужність ( $\alpha^2\sigma$ ) і питома електропровідність спадають (рис. 3 – криві 2 і 1). При досягненні границі розчинності спостерігається зворотній хід вказаних величин (рис. 3). Зразки володіють електронною провідністю.

### III. Кристалоквазіхімія дефектів

Для в'яснення природи твердого розчину  $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{CrTe})_x$  нами використано кристалоквазіхімічний підхід [7]. Структура типу NaCl характеризується октаедричним (O) і тетраедричним (T) оточенням атомів свинцю і телуру. Октаедричні і тетраедричні радіуси атомів свинцю, і телуру

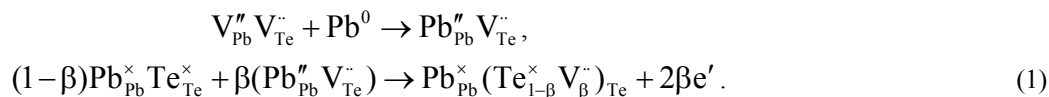
**Таблиця**

Електронна структура і атомні радіуси Pb, Te і Cr [8].

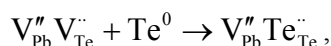
елементи	Pb	Cr	Te
$r, \text{ \AA}$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	$3d^44s^2$	$4d^{10}5s^25p^4$
Атомні	1,81	1,40	1,42
Ковалентні	1,47	1,18	1,36
Іонні	1,26 (2+)	0,83(2+)	2,11 (2-)
$r_O$	1,62	-	1,64
$r_T$	1,46	-	1,34

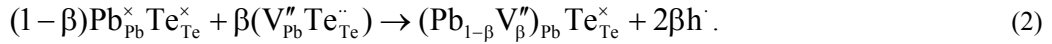
складають (таблиця):

$r_{\text{OPb}} = 1,62 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{OTe}} = 1,64 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{TPb}} = 1,46 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{TTe}} = 1,34 \text{ \AA}$ , відповідно [8]. Крім того, для структури кухонної солі існують октаедричні (OP) і тетраедричні (TP) порожнини. При цьому OP – це вакансії телуру у катіонній (Pb) чи свинцю в аніонній (Te) підґратках відповідно ( $r_{\text{OP}} = 3,25 \text{ \AA}$ ). Тетраедричні порожнини – незайняті місця у тетраедричному оточенні свинцю чи телуру ( $r_{\text{TP}} = 2,81 \text{ \AA}$ ) [8]. Кристалоквазіхімічний метод опису процесів дефектоутворення полягає у накладанні кристалохімічного кластеру на основну матрицю. Кристалоквазіхімічне представлення телуриду свинцю n-типу (надлишок свинцю) і р-типу (надлишок телуру) отримаємо накладанням кристалохімічних складових на антиструктуру  $V_{\text{Pb}}'' V_{\text{Te}}''$  сполуки PbTe. При надлишку свинцю:



При надлишку телуру:





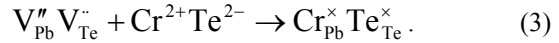
Тут  $V_{Pb}''$  – двократно іонізована негативна вакансія свинцю (катіонна вакансія);  $V_{Te}^{\cdot\cdot}$  – двократно іонізована позитивна вакансія телуру (аніонна вакансія);  $h^{\cdot}$  – концентрація дірок;  $e'$  – концентрація електронів;  $\beta$  – відхилення від стехіометрії.

Із співвідношення (1) видно, що електронна провідність телуриду свинцю пов'язана із зарядженими вакансіями в аніонній підгратці  $(V_{\beta}'')_{Te}$ , а діркова – із зарядженими вакансіями у катіонній підгратці  $(V_{\beta}'' )_{Pb}$ . У нашому представленні вакансії телуру  $V_{Te}^{\cdot\cdot}$  (свинцю  $V_{Pb}''$ ), найбільш імовірно, є не що інше як октаедричні пустоти в оточенні свинцю (телуру).

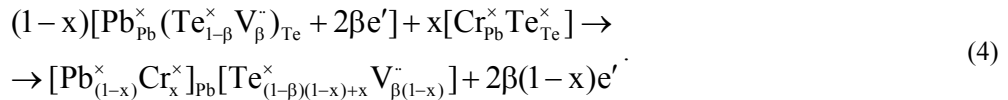
Утворення твердого розчину з кристалоквазіхімічного погляду може відбуватися різними механізмами. Найбільш імовірними є такі два:

заміщення атомами хрому октаедричних порожнин (вакансій свинцю) (I) та вкорінення атомів хрому у міжвузля, тобто тетраедричні порожнини (II). Проаналізуємо кристалоквазіхімічні реакції для цих механізмів.

**3.1. Механізм заміщення (I).** Суперпозиція кристалохімічного складу легуючої сполуки  $(Cr^{2+}Te^{2-})$  на антиструктуру основної матриці  $(V_{Pb}'' V_{Te}^{\cdot\cdot})$  утворює кристалохімічний кластер:

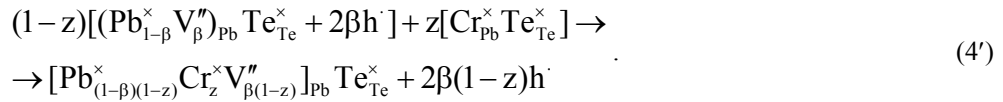


Кристалоквазіхімічне рівняння, яке описує накладання цього кластера на кристалохімічне представлення основної матриці n-типу буде мати вигляд:



В цьому випадку (I) має місце пряме заміщення Cr октаедричних порожнин Pb і зменшення аніонних вакансій  $i$ , як наслідок, зменшення концентрації

основних носіїв. При накладанні легуючого кластера на кристалохімічне представлення основної матриці p-типу одержимо відповідно:



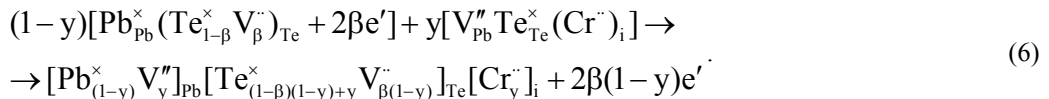
Таким чином, у підгратці металу крім прямого заміщення хромом свинцю, зменшується число вакансій. Останнє і обумовлює зменшення концентрації дірок.

**3.2. Механізм вкорінення (II).** Легуючий кластер

буде мати вигляд:



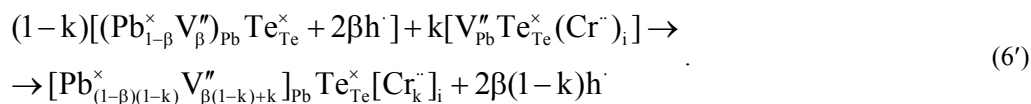
Кристалоквазіхімічна реакція утворення дефектів у твердому розчині PbTe-CrTe n-типу запишеться як:



При цьому механізмі утворення твердих розчинів, мають місце: зростання кількості катіонних та зменшення аніонних вакансій, які, в свою чергу призводять до зменшення концентрації електронів, а

також, вкорінення хрому у тетраедричні порожнини, який є акцептором.

У випадку матеріалу p-типу:



Згідно (6'), внаслідок перерозподілу вакансій у катіонній підгратці, концентрація дірок зменшується.

#### IV. Обговорення результатів

Кристалоквазіхімічний аналіз процесів дефектоутворення у твердих розчинах PbTe-CrTe вказує на можливість реалізації як механізму заміщення (4), так і механізму вкорінення (6) хрому, які для електронного телуриду свинцю (1) виявляють акцепторну дію – обумовлюють зменшення концентрації електронів, що спостерігається на експерименті. Дійсно, згідно (4) і (6) концентрації електронів у вихідній матриці ( $2\beta e'$ ) більша ніж у твердому розчині ( $2\beta(1-x)e'$ ,  $2\beta(1-y)e'$ ), так як  $x(y) < 1$ . Уточнити переважаючий механізм утворення дефектної підсистеми твердих розчинів PbTe-CrTe можна на підставі концентраційних залежностей фізико-хімічних параметрів (рис. 2,3) та співставлення геометричних факторів (таблиця).

Так, зокрема, зменшення параметра ґратки твердого розчину в границях області гомогенності (рис. 2 – крива 1) може свідчити про те, що можливий тільки механізм заміщення хромом октаедричних порожнин щільної упаковки атомів телуру кристалічної структури PbTe – вакансій свинцю. Це погоджується із значеннями атомних і ковалентних радіусів Pb і Cr (таблиця). Так, як атомний радіус хрому значно менший за атомний радіус свинцю, то реалізація відзначеного механізму заміщення буде причиною зменшення параметра ґратки. Механізм вкорінення, без сумніву, буде спричиняти зростання

параметра ґратки, що суперечить експерименту (рис. 2 – крива 1).

Слід також зауважити те, що максимум питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) має місце за межами області гомогенності твердого розчину (рис. 3 – крива 3). Це пов'язано ще із достатньо великим значенням коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 3 – крива 1) і зростанням питомої електропровідності (рис. 3 – крива 2).

#### V. Висновки

1. Запропонований кристалоквазіхімічний механізм утворення твердих розчинів PbTe-CrTe.

2. Показано, що переважає процес заміщення хромом вакансій свинцю в основній матриці телуриду свинцю, що обумовлює зменшення концентрації електронів і параметра ґратки.

*Д.М. Фреїк* – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики твердого тіла;

*В.М. Бойчук* – аспірант кафедри фізики твердого тіла;

*Л.Й. Межиловська* – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри математики;

*М.А. Лоп'янка* – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла

- [1] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках  $A^IVB^VI$* . Плай, Івано-Франківськ, 163 с. (2000).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ (2000).
- [3] Л.И. Анатъчук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства*: Справочник. Наукова думка, К. (1979).
- [4] С.А. Ставрианидис, А.А. Куция, Р.А. Маркелия, Г.А. Кейян, Ю.А. Мальцев. Система PbTe-CrTe // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **22**(5), сс. 744-746 (1986)
- [5] Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. Физматгиз, М. (1961).
- [6] В.А. Семенюк, В.А. Бевз, А.В. Тармашов. Метод измерения термоэлектрических параметров полупроводниковых материалов в широком интервале температур // *Инженерно-физический журнал*, **47**(6), сс. 977-983 (1982).
- [7] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).
- [8] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, **21**(4), сс. 752-758 (1976).

D.M. Freik, V.M. Boychuk, L.Y. Mezhylovska, M.A. Lopyanka

## **Atomic Defects and Thermal Electric Properties of PbTe-CrTe System**

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University  
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

It is proposed crystal-quasichemical formation mechanism of solid solution and analyzed its defect subsystem.