

Д.М. ФРЕЙК,<sup>1</sup> С.І. МУДРИЙ,<sup>2</sup> І.В. ГОРІЧОК,<sup>1</sup> Р.О. ДЗУМЕДЗЕЙ,<sup>1</sup>  
О.С. КРИНИЦЬКИЙ,<sup>3</sup> Т.С. ЛЮБА<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника  
(Вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ 76018; e-mail: fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup> Львівський національний університет ім. Івана Франка  
(Вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів 79005)

<sup>3</sup> Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу  
(Вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ 76001)

## МЕХАНІЗМИ РОЗСИЮВАННЯ НОСІЇВ ЗАРЯДУ У ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОМУ PbTe:Sb

УДК 539

*На основі результатів рентгенографічних досліджень та вимірювання термоелектричних параметрів (коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  та питомої електропровідності  $\sigma$ ) легованого сурмою п्लомбум телуриду, встановлено механізми входження домішкових атомів у кристалічну ґратку матриці та їх вплив на рухливість носіїв заряду. Показано, що введення домішки в кількості до 0,3 ат. % сприяє зростанню рухливості електронів внаслідок заповнення вакансій телуру, які є активними розсіюючими центрами, іонами стибію, вплив яких на рухливість є меншим.*

*Ключові слова:* п्लомбум телурид, легування, механізми розсіювання.

### 1. Вступ

Пломбум телурид – перспективний термоелектричний матеріал для середньотемпературних 500–700 К перетворювачів теплової енергії [1–3]. Основні експлуатаційні властивості PbTe можна покращити шляхом модифікації хімічного складу, зокрема легуванням сурмою [4–8].

Згідно з даними [9], елементи п'ятої групи Періодичної таблиці в PbTe є донорами і зумовлюють значне збільшення його електропровідності. Проте встановлено, що частка електрично активних атомів відчутно менша кількості введених. Це пояснюється або утворенням електрично неактивних комплексів у ґратці сполуки (типу  $Sb_2Te_3$ ), або ж домішка розподіляється між катіонною (де вона є донором) і аніонною (де вона є, ймовірно, акцептором) підґратками [7, 10–12]. У [5], на основі кристалоквазіхімічного аналізу легованих кристалів PbTe:Sb, було показано, що модель перерозподілу домішкових атомів між підґратками металу та халькогену кількісно правильно пояснює температурні залежності концентрації носіїв заряду, що дозволяє зробити висновок про її адекватність. Проте, теоретичний аналіз дефектної підсистеми,

здійснений у [5], не дає можливості встановити вплив технологічних умов на коефіцієнт диспропорціонування атомів між підґратками, та пояснити чому при одночасному заповненні і катіонних, і аніонних позицій, переважають все ж донорні дефекти  $[Sb_{Pb}^{1+}]$ , і матеріал володіє електронним типом провідності. Крім того, оскільки ріст електропровідності, спостережуваний при легуванні сурмою пломбум телуриду [5], може бути зумовлений збільшенням як концентрації носіїв, так і їх рухливості, то доцільним є аналіз можливих моделей впливу Sb на властивості PbTe з врахуванням обох цих величин.

Окрім інших параметрів, вплив домішки на термоелектричні характеристики кристалів суттєвим чином може залежати і від способу підготовки дослідних зразків. У більшості відомих робіт, зокрема [6, 7], досліджувались монокристалічні або вирізані з полікристалічних злитків зразки PbTe:Sb. Проте, для термоелектричних перетворювачів переважно використовують термоелементи, виготовлені металокерамічними методами. Тому дослідження зразків, отриманих шляхом пресування порошкоподібного PbTe:Sb, становить значно більший практичний інтерес.

Вирішення, хоча б часткове, описаних проблем дозволить удосконалити технологію отримання термоелектричних матеріалів на основі легованого

© Д.М. ФРЕЙК, С.І. МУДРИЙ, І.В. ГОРІЧОК,  
Р.О. ДЗУМЕДЗЕЙ, О.С. КРИНИЦЬКИЙ,  
Т.С. ЛЮБА, 2014

плюмбум телуриду з наперед заданими властивостями та значно покращити його основні експлуатаційні параметри.

## 2. Методика експерименту

Бездомішковий та легований плюмбум телурид отримували методом прямого сплавлення попередньо очищених компонентів у вакуумованих кварцових ампулах [5, 8]. Отриманий матеріал подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру 0,05–0,5 мм, пресували під тиском 0,75 ГПа, у результаті чого отримували зразки циліндричної форми з  $d = 5$  мм та  $l \approx 5$ –10 мм. Після цього зразки піддавались відпалу на повітрі впродовж 5 год при температурі 500 К.

Фазовий склад отриманого матеріалу визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 у  $\text{Cu } K_{\alpha}$  випромінюванні ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) за методом порошків у режимі неперервного сканування детектора в кутовому діапазоні  $2\theta = 15^{\circ}$ – $90^{\circ}$  з швидкістю 1 град./хв, стала часу  $\tau = 1$  с, частота дискретизації вихідного сигналу детектора –  $1 \text{ с}^{-1}$ . У ролі монохроматора використовували встановлений на дифрагованому пучку монокристал піролітичного графіту. Обробка дифракційних спектрів (згладжування, виділення рівня фону, визначення кутових положень піків, індексування дифрактограм, розрахунок параметрів елементарної комірки) проводилась за допомогою пакета програм DNN\_PDS.

Величину коефіцієнта термо-ерс ( $\alpha$ ) і питому електропровідність ( $\sigma$ ) визначали за стандартною методикою, детально описаною у роботі [5]. Зразок поміщали у піч між двома мідними стержнями, один з яких нагрівався для створення градієнта 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. При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовід. Максимальні відносні похибки вимірювання  $\alpha$  та  $\sigma$  становлять 10% та 15%, відповідно.

## 3. Результати експерименту

Результати проведених рентгенофазових досліджень наведені на рис. 1. Дифракційних ліній від

окремих компонентів (свинець, телур) чи їх оксидів не виявлено. При зіставленні отриманих дифрактограм з теоретичною спостерігається відносне посилення одних та послаблення інших інтенсивностей лінії дифракційного відбивання. Зокрема, відношення  $I(200)/I(220)$  характеризується немонотонною залежністю з мінімумом при вмісті домішки 0,3 ат.%Sb. Важливо зазначити, що для даного складу відмінність між відносними інтенсивностями рефлексів отриманої дифрактограми та теоретичної, характерна не лише для  $I(200)$  та  $I(220)$ , а і для всіх інших відбивань.

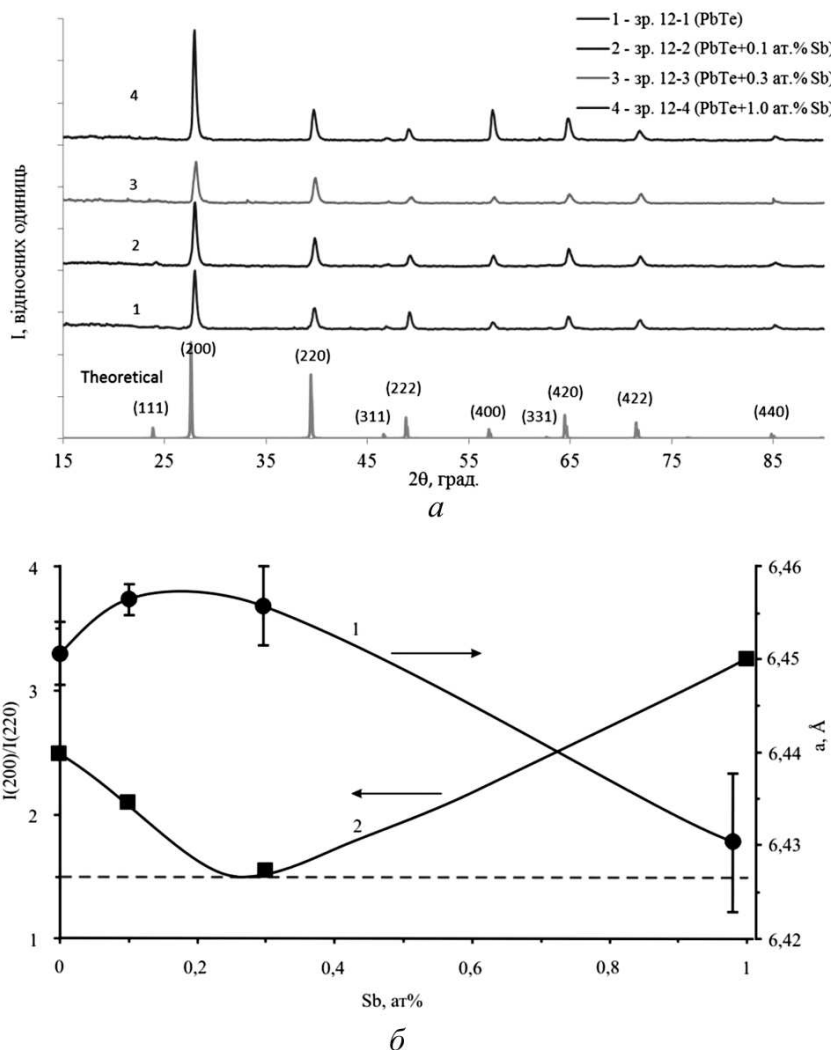
Також звертає на себе увагу і немонотонна зміна параметра ґратки ( $a$ ) зі збільшенням кількості введених атомів стибію (рис. 1, б). До концентрації домішки 0,2 ат.%Sb спостерігається зростання величини  $a$  PbTe, а при концентрації  $> 0,3$  ат.% Sb – зменшення.

Термоелектричні зразки володіли  $n$ -типом провідності (рис. 2). Питома електропровідність зростає від значень  $\sigma \approx 100$ – $200$   $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  для бездомішкового до  $\sigma \approx 700$ – $800$   $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  для легovanого 0,3 ат.%Sb плюмбум телуриду. Коефіцієнт термо-ерс зменшується при збільшенні кількості введеної домішки, проте абсолютне значення залишається досить високим ( $\approx 250$ – $300$  мкВ/К при  $T \approx 500$  К). Збільшення концентрації домішки до 1,0 ат.%Sb призводить до суттєвого зменшення як коефіцієнта термо-ерс, так і питомої електропровідності досліджуваних зразків.

Температурні залежності питомої електропровідності, на відміну від коефіцієнта термо-ерс, характеризуються відмінними нахилами. Визначені на їх основі енергії активації становлять 0,01 еВ, 0,06 еВ, 0,02 еВ та 0,03 еВ для зразків з концентрацією домішки 0 ат.%, 0,1 ат.%, 0,3 ат.% та 1,0 ат.%, відповідно.

## 4. Аналіз отриманих результатів дослідження

Відносна зміна співвідношень інтенсивностей ліній дифракційного відбивання у досліджуваних матеріалах з різним вмістом домішки (рис. 1, а) може бути пояснена або наявністю орієнтаційної напрямленості кристалітів, утворених у процесі кристалізації розплаву, і яка не була повністю зруйнована в процесі підготовки порошку для аналізу [5], або особливостями перерозподілу домішкових



**Рис. 1.** Порівняльні дифрактограми пловбу телуриду з різним вмістом домішки сурми (а); залежність періоду елементарної комірки  $a$  досліджуваних зразків PbTe:Sb від вмісту домішки Sb (б): 1 – (●), 2 – відношення інтенсивностей лінії дифракційного відбиття I(200)/I(220) (■). Штрихова лінія відповідає відношенню інтенсивностей теоретичної дифрактограми

атомів між аніонною та катіонною підґратками. Проте, проведені нами теоретичні розрахунки не дозволили виявити значного впливу такого перерозподілу при досліджуваних концентраціях домішки на зміну інтенсивностей дифрактометричних піків, а тому, скоріше за все, вона зумовлена саме орієнтаційною кристалізацією.

Можливим поясненням немонотонної концентраційної залежності сталої ґратки є різні механізми входження домішкових атомів стибію у кристалічну ґратку пловбу телуриду при різних рів-

нях легування. Так, стабільний  $n$ -тип отриманого бездомішкового PbTe, ймовірно, зумовлений значною кількістю вакансій телуру, які є донорами, а їх утворення спричиняє дещо менше значення періоду ґратки у порівнянні з матеріалом стехіометричного складу (6,46 Å [13]). Деяке зростання параметра ґратки при збільшенні концентрації домішки до  $\leq 0,3$  ат.%Sb зумовлене заповненням вакансій телуру іонами  $Sb^{3-}$ . При концентрації 0,3 ат.%Sb всі вакансії телуру заповнюються атомами стибію, що і зумовлює максимальне зна-

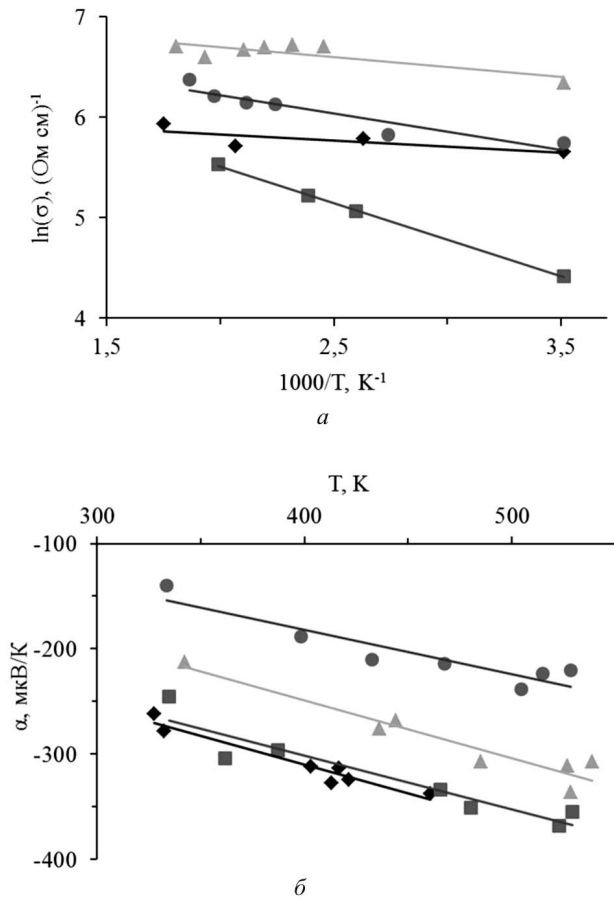


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності  $\sigma$  (а) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  (б) PbTe:Sb. Вміст Sb, ат.‰: 0 – (◆); 0,1 – (■); 0,3 – (▲); 1,0 – (●)

чення параметра  $a$  та близькість отриманої дифрактограми для зразка з таким вмістом домішки до теоретичної (рис. 1, б).

При концентраціях домішки  $>0,3$  ат.‰Sb – добудовується вже як катіонна, так і аніонна підґратка, в результаті чого і спостерігається зменшення величини параметра ґратки  $a$ , оскільки йонні радіуси  $\text{Sb}^{3+}$  ( $r_{\text{іон}}=0,90 \text{ \AA}$ ) та  $\text{Sb}^{3-}$  ( $r_{\text{іон}}=2,08 \text{ \AA}$ ) є меншими відповідно за радіуси  $\text{Pb}^{2+}$  ( $r_{\text{іон}}=1,26 \text{ \AA}$ ) та  $\text{Te}^{2-}$  ( $r_{\text{іон}}=2,10 \text{ \AA}$ ) [14].

Результати структурних досліджень підтверджуються даними вимірювання термоелектричних властивостей. Так, зокрема, оптимальність рівня легування 0,3 ат.‰Sb, з точки зору покращення електропровідності матеріалу, може бути пояснена або більшою концентрацією носіїв ( $n$ ) у да-

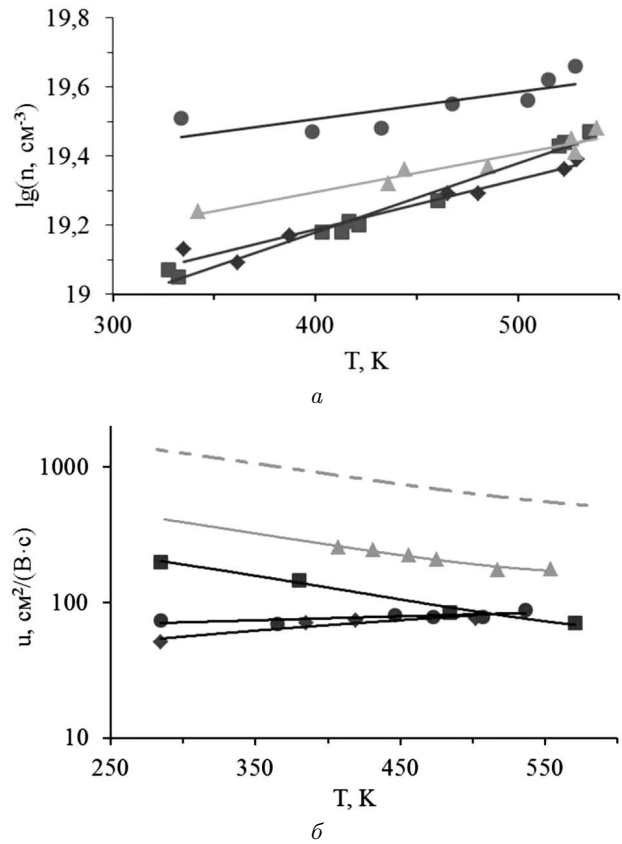


Рис. 3. Температурна залежність концентрації електронів  $n$  (а) та їх рухливості  $\mu$  (б) для зразків PbTe:Sb. Вміст Sb, ат.‰: 0 – (◆); 0,1 – (■); 0,3 – (▲); 1,0 – (●)

ному зразку, або більшою їх рухливістю ( $\mu$ ). Концентрацію носіїв визначали з врахуванням непараболічності зони провідності згідно з [15]:

$$n = \frac{(2m_{d,0}kT)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} I_{3/2, 0}^0(\eta, \beta). \quad (1)$$

Тут  $m_{d,0} = N^{2/3} (m_{\parallel}^*)^{1/3} (m_{\perp}^*)^{2/3}$  – ефективна маса густини станів на дні зони провідності,  $N$  – кількість еліпсоїдів,  $I_{3/2, 0}^0(\eta, \beta)$  – інтеграл Фермі,  $\eta = \frac{\mu}{k_0T}$ ,  $\beta = \frac{k_0T}{E_g}$ ,  $\mu$  – енергія Фермі,  $E_g$  – ширина забороненої зони. За умови полярного розсіювання електронів на оптичних фонах, яке є домінуючим для досліджуваних кристалів [16], енергія Фермі може бути визначена на основі експериментальних даних термо-ерс  $\alpha_{\text{exp}}(T)$  та залеж-

ності [15]:

$$\alpha = -\frac{k}{e} \frac{\pi^2}{3} kT \cdot \left[ (r+1) \frac{E_g + 2\mu}{\mu(E_g + \mu)} - \frac{4}{E_g + 2\mu} \right]. \quad (2)$$

Апроксимація лінійними функціями розрахованих залежностей  $n(T)$  дозволила, використовуючи експериментальні залежності  $\sigma_{\text{exp}}(T)$ , визначити рухливість носіїв із співвідношення:

$$u(T) = \frac{\sigma_{\text{exp}}(T)}{e_0 n(T)}. \quad (3)$$

Як видно (рис. 3, а), концентрація носіїв зростає зі збільшенням кількості введеної домішки. При цьому максимальною рухливістю електронів володіють зразки з вмістом домішки 0,3 ат.%Sb (рис. 3, б). На рис. 3, б. також наведено результати теоретичного розрахунку рухливості носіїв (штрихова крива) для розсіювання на полярних оптичних фононах, визначену згідно з [15, 17, 18]:

$$u = \frac{e}{m_n \left(1 + \frac{2\mu}{E_g}\right)} \frac{\hbar^2}{2e^2 k_0 T \left(\frac{1}{\chi_\infty} - \frac{1}{\chi_0}\right)} \sqrt{\frac{2\mu \left(1 + \frac{\mu}{E_g}\right)}{m_n \left(1 + \frac{2\mu}{E_g}\right)^2}} \quad (4)$$

Тут  $m_n$  – ефективна маса на дні зони провідності у одному еліпсоїді,  $\chi_\infty$  та  $\chi_0$  – високочастотна та статична діелектричні проникності.

Теоретично розраховані значення рухливості  $u$  практично однакові для зразків з різним вмістом домішки і їх числові значення є більшими від розрахованих на основі експериментальних даних, що свідчить про значний внесок ще інших механізмів розсіювання. Особливо суттєвим їх вплив є для зразків із концентрацією домішки 0,1 та 1,0 ат.%Sb, оскільки для цих складів різниця між отриманими двома способами (на основі (3) та на основі (4)) рухливостями є найбільшою. Різні нахили температурних залежностей  $u(T)$  для зразків з 0,1 і 1,0 ат.%Sb з одного боку, та 0 і 0,3 ат.%Sb з іншого боку, вказують на значний внесок розсіювання на домішках. Це підтверджується також і тим, що розсіювання на коливаннях ґратки не повинно приводити до зміни температурного ходу рухливості і залежність  $u(T)$  повинна бути якісно подібна до теоретичних кривих, що має місце лише для зразків з 0 і 0,3 ат.%Sb.

Таким чином, до концентрації домішки 0,3 ат.% Sb електрони активно розсіюються на полярних оптичних фононах, а також вакансіях телуру та іонах стибію у вузлах телуру. При цьому, через високу діелектричну проникність PbTe, ефективність розсіювання носіїв зарядженими центрами є меншою порівняно з деформаціями ґратки, зумовленими точковими дефектами. Тобто, при однакових концентраціях вакансії телуру значно активніше розсіюють носії, ніж іони домішки. Таке твердження частково підтверджується результатами роботи [16], у якій показано, що кулонівський потенціал вакансій телуру значно менше впливає на рухливість носіїв, ніж його короткодіюча складова. При концентрації 0,3 ат.%Sb вакансії телуру заповнюються атомами стибію, що і зумовлює відносно високі значення рухливості. Зростання концентрації іонів стибію у обох підґратках зумовлює зростання ролі механізму розсіювання на іонізованих домішках внаслідок збільшення їх концентрації, що є причиною зменшення рухливості носіїв.

Варто зазначити, що, у випадку реалізації описаного механізму легування, оптимальна концентрація домішки буде змінюватись в залежності від концентрації вакансій телуру, яка визначається стехіометричністю синтезованого плюмбум телуриду.

## 5. Висновки

1. Встановлено, що немонотонність зміни параметра ґратки зі збільшенням вмісту атомів стибію зумовлена відмінними механізмами входження домішки у кристалічну ґратку PbTe: до концентрації 0,3 ат.%Sb відбувається заповнення атомами стибію вакансій телуру, а при вищих концентраціях – одночасна добудова аніонної та катіонної підґраток.

2. Показано, що максимальне значення питомої електропровідності матеріалу з концентрацією домішки 0,3 ат.%Sb зумовлено збільшенням рухливості електронів у ньому за рахунок зменшення їх розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій телуру через зменшення концентрації останніх внаслідок заповнення іонами стибію.

3. Оптимальними параметрами для використання в ролі матеріалу  $n$ -віток термоелектричних перетворювачів володіють зразки плюмбум телури-

ду з концентрацією домішки 0,3 ат.%Sb, які характеризуються питомою електропровідністю  $\sigma \approx 700\text{--}800 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$  та коефіцієнтом термо-ерс  $\alpha \approx 200\text{--}300 \text{ мкВ/К}$  у температурному інтервалі  $T \approx 300\text{--}500 \text{ К}$ .

*Робота виконана в рамках комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185).*

1. Л.И. Анагичук, *Термоэлементы и термоэлектрические устройства*, (Наукова думка, Київ, 1979).
2. L.I. Anatyuchuk, *Thermoelectricity. V. 1: Physics of Thermoelectricity* (Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, Kyiv, 1998).
3. Є.П. Сабо, *Термоелектрика* **4**, 49 (2007).
4. Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, Р.О. Дзумедзей та ін., *ФХТТ* **13**, 220 (2012).
5. Д.М. Фреїк, Р.О. Дзумедзей, І.В. Горічок та ін., *ФХТТ* **14**, 390 (2013).
6. L.D. Borisova, *Phys. Status Solidi A* **53**, K19 (1979).
7. Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 125208 (2009).
8. D.M. Freik, S.A. Kryskov, I.V. Horichok *et al.*, *J. Thermoelectr.* **2**, 42 (2013).
9. Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогеенидам свинца*, (Наука, Москва, 1968).
10. В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов та ін., *ФТП* **34**, 1321 (1997).
11. С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев, Н.П. Серегин, *ФТП* **37**, 279 (2003).
12. Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, *ФТП* **45**, 437 (2011).
13. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів та ін., *Кристалогімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках А4В6* (Плай, Івано-Франківськ, 1999).
14. Б.И. Болтакс, *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках* (Наука, Ленинград, 1972).
15. Б.М. Аскеров, *Электронные явления переноса в полупроводниках* (Наука, Москва, 1985).

16. Д.М. Заячук, *ФТП* **31**, 217 (1997).

17. Ю.И. Равич, Л.Я. Морговский, *ФТП* **2**, 1528 (1969).

18. W. Zawadzki and W. Szymanska, *Phys. Status Solidi B* **45**, 415 (1971).

Одержано 25.11.13

*Д.М. Фреїк, С.И. Мудрый, И.В. Горичок,  
Р.А. Дзумедзей, А.С. Крилицкий, Т.С. Люба*

#### МЕХАНИЗМЫ РАССЕЙЯНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ PbTe:Sb

#### Резюме

На основе результатов рентгенографических исследований и измерения термоэлектрических параметров (коэффициента термо-эдс  $\alpha$  и удельной электропроводности  $\sigma$ ) легированного сурьмой теллурида свинца, установлены механизмы вхождения примесных атомов в кристаллическую решетку матрицы и их влияние на подвижность носителей заряда. Показано, что введение примеси в количестве до 0,3 ат.% способствует росту подвижности электронов вследствие заполнения вакансий теллура, которые являются активными рассеивающими центрами, ионами сурьмы, влияние которых на подвижность является меньшим.

*D.M. Freik, S.I. Mudryi, I.V. Gorichok,  
R.O. Dzumedzey, O.S. Krynytskyi, T.S. Lyuba*

#### CHARGE CARRIER SCATTERING MECHANISMS IN THERMOELECTRIC PbTe:Sb

#### Summary

On the basis of the results of radiographic researches and measurements of thermoelectric parameters of antimony-doped lead telluride, such as the thermoelectric coefficient and the conductivity, the penetration mechanisms of impurity atoms into the crystal lattice of the matrix are established. The influence of impurity on the charge carrier mobility is revealed. The introduction of impurities up to 0.3 at.% is shown to favor the electron mobility owing to the filling of tellurium vacancies, which are active scattering centers, by antimony ions, the effect of which on the electron mobility is lower.