

УДК 538.9:620

Фреїк Д.М.¹, Криськов Ц.А.² Горічок І.В.¹, Люба Т.С.¹,
Криницький О.С.¹, Рачковський О.М.²

¹Фізико – хімічний інститут Прикарпатського національного університету
ім. Василя Стефаника вул. Т. Шевченко, 57, Івано-Франківськ, 56308, Україна;

²Кафедра фізики Кам'янець – Подільського державного університету
вул. Огієнка, 61, Кам'янець – Подільський, 32300, Україна

СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ І МЕХАНІЗМИ ЛЕГУВАННЯ СУРМОЮ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ *PbTe:Sb*

Досліджено вплив технологічних факторів отримання легованого сурмою телуриду свинцю n-PbTe:Sb на значення питомої електропровідності та коефіцієнта термоЕРС. Встановлено, що оптимальними властивостями володіють зразки з вмістом домішки 0,2 ат.% Sb, максимальна термоелектрична потужність для яких досягається за температури $T = 500\text{ K}$ і становить $\alpha^2\sigma \approx 70\text{ мкВт}/(\text{K}^2\text{см})$. Визначено кристалохімічні механізми легування та домінуючі точкові дефекти досліджуваних кристалів.

Ключові слова: телурид свинцю, механізми легування, термоелектричні властивості.

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.

Keywords: telluride lead, mechanisms of doping, thermoelectric properties.

Вступ

Телурид свинцю – перспективний термоелектричний матеріал для середньо-температурних (500-700) К перетворювачів теплової енергії [1-3]. Властивості *PbTe* можна покращити шляхом модифікації хімічного складу, зокрема легуванням, та оптимізацією технологічних процесів синтезу сполуки і виготовлення термоелектричних брикетів.

В останні роки помітно зріс інтерес до дослідження властивостей халькогенідів свинцю легованих елементами п'ятої групи Періодичної таблиці [4]. Згідно даних [5], домішки *Sb* і *Bi* в *PbTe* є донорами, при чому частка електрично активних атомів відчутно менша кількості введених. Це пояснюється або утворенням електрично неактивних комплексів у ґратці сполуки (типу *Sb₂Te₃*), або ж домішка розподіляється між катіонною (де вона є донором) і аніонною (де вона є, ймовірно, акцептором) підґратками [4, 6, 7]. У роботах [4, 8] методом емісійної месабурівської спектроскопії на ізотопі ¹¹⁹*Sb* (^{119m}*Sn*) показано, що домішкові атоми стибію в підґратках халькогенідів свинцю розподіляються між катіонними і аніонними підґратками, при чому в електронних зразках основна частка стибію локалізується в аніонній підґратці, а в діркових зразках – в катіонній підґратці.

Таким чином легування сурмою телуриду свинцю повинно призводити до оптимізації термоелектричних параметрів матеріалу: зростання електропровідності зразків та зменшення їх

теплопровідності. Проте, не дивлячись на вже встановлені загальні принципи легування $PbTe:Sb$, не до кінця вирішеним залишається питання про вплив технології приготування зразків на механізм входження домішки атомів стибію у кристалічну ґратку телуриду свинцю та її вплив на термоелектричну ефективність матеріалу вцілому.

У роботі досліджено вплив технології виготовлення зразків $PbTe:Sb$ та їх термічної обробки на електричні характеристики, а також запропоновано кристалохімічні моделі механізмів легування кристалів.

Методика експерименту

Бездомішковий та легований телуриду свинцю отримували методом прямого сплавлення попередньо очищених компонентів з їх перемішуванням в процесі синтезу. Для видалення домішок металічний свинець поміщали в очищені й висушені ампули зі скла марки "Pirex" або молібденового скла які вакуумували до залишкового тиску 10^{-4} Па, герметизували та розміщали у двозонну електропіч. У зоні нагрівання встановлювали температуру на $(70...100)^\circ\text{K}$ більшою, ніж температура плавлення свинцю. У вільній від речовини області ампули підтримували температуру $(340...350)$ К. У такому стані ампулу витримували $(5...6)$ год. За цей час домішки, що мають температуру плавлення меншу, ніж плумбум, випаровуються і під дією градієнта температур переносяться у вільний кінець ампули, осідаючи на її стінках. Після цього вільний край ампули виймали з печі і нахилили ампулу так, щоб рідкий свинець повільно розтікався по стінках і зразу ж твердів. Оскільки оксид свинцю має температуру плавлення біля 1160 К, то він і тугоплавкі домішки залишаються на стінках ампули у місці завантаження.

Для очищення телуру від домішок використано метод сублімації. Вакуумована ампула з телуром поміщалась у двозонну піч нахилена таким чином, що область випаровування (гаряча зона) знаходиться на $(7...10)$ см нижче області конденсації (холодна зона). У гарячій зоні встановлювали температуру 770°K , а в області конденсації – 690 К. Тривалість процесу – до 120 год.

Очищені компоненти Pb , Te і легуюча домішка Sb у відповідних масових співвідношеннях завантажували у підготовлені ампули із кварцового скла марки С5-1. Ампули вакуумували до залишкового тиску 10^{-4} Па і герметизували. Надалі їх розміщували у двозонній електропечі опору, а на краях ампул знаходились термопари хромель-алюмель для контролю температури. У печі встановлювали температура 800 К, за якої всі компоненти переходили у рідку фазу. Для підвищення гомогенності сполуки [9] при цій температурі виконувалось 6 повних коливень електропечі з відхиленням її від горизонтального положення на кути $\pm 30^\circ$. Після цього електропіч витримувалась впродовж 50 год. Для проходження дифузійних процесів. Потім за температури 1240 К піч знову здійснювала 6 повних коливень. Надалі електропіч встановлювалась горизонтально і в такому стані процес синтезу тривав ще 70 год.

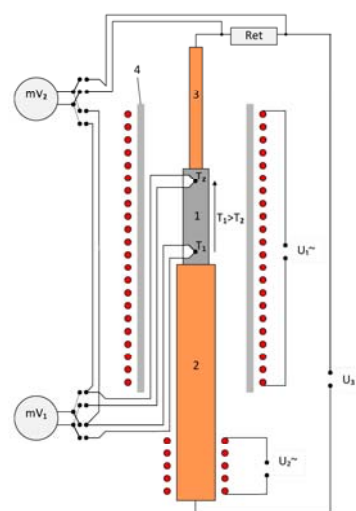


Рис. 1. Схема установки для вимірювання коефіцієнта термоЕРС та питомої електропровідності. 1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка.

Охолодження електропечі із синтезованою сполукою проводилось до температури 700 К з швидкістю 5 К/год, а надалі – з двічі більшою швидкістю до кімнатної температури.

Отриманий матеріал подрібнювали у агатовій ступці та виділивши фракції розміру 0,05 - 0,5 мм, пресували під тиском (0,5-1) ГПа, у результаті чого отримували циліндричної форми зразки з $d = 5$ мм та $l \approx 5-10$ мм.

Після цього зразки знову піддавались відпалу на повітрі на протязі 5 год при температурі 500 К.

Величину термоЕРС (α) і питому електропровідність (σ) визначали за стандартною методикою на установці схема якої наведена на рис.1. Зразок поміщали у піч між двома мідними стержнями, один з яких нагрівався для створення градієнту температури (≈ 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 U_3 . При цьому, одна з віток кожної термопары використовувалась як струмовід.

Результати експерименту

Отримані зразки володіли стабільним n -типом провідності, коефіцієнт термоЕРС та питома електропровідність яких зростає із підвищенням температури (рис. 2). Як видно з рисунків, легування $PbTe$ сурмою призводить до покращення його основних термоелектричних характеристик.

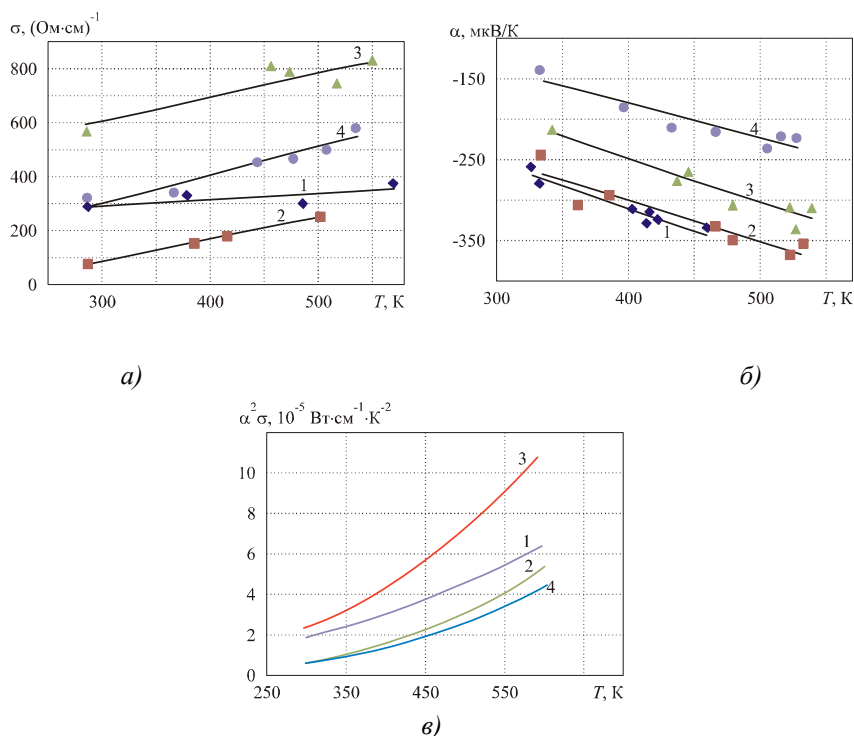


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термоЕРС α (б) та термоелектричної потужності $\alpha^2 \sigma$ (в) $PbTe:Sb$. Вміст Sb , ат. %:

1 (◆) – 0; 2 (■) – 0.1; 3 (▲) – 0.2; 4 (●) – 1.0.

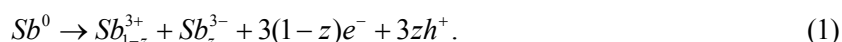
Так, зокрема, питома електропровідність зростає від значень $\sigma \approx (100-200)$ $(\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ для бездомішкового до $\sigma = 700-800$ $(\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ для легованого 0,3 ат. % Sb . Коефіцієнт термоЕРС при

цьому зменшується в середньому на 50 мкВ/К у всьому температурному інтервалі, проте абсолютне значення залишається досить високим (≈ 300 мкВ/К). Збільшення концентрації домішки до 1,0 ат. % Sb призводить вже не тільки до суттєвого зменшення коефіцієнта термоЕРС, але й до зниження величини питомої електропровідності легованих зразків.

Таким чином, на основі показаних залежностей, можна стверджувати, що оптимальними термоелектричними параметрами володіє матеріал з концентрацією домішки 0,3 ат. % Sb. Величина термоелектричної потужності для зразків виготовлених з такого матеріалу при температурі ≈ 500 К становить $\alpha^2\sigma \approx 70$ мкВт/(К²см), що є досить високим показником.

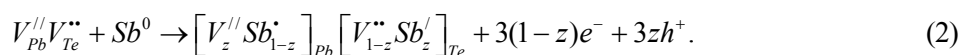
Кристалохімічні механізми легування

Поведінка концентрації електронів в залежності від вмісту домішки Sb може бути пов'язана із характером дефектної підсистеми кристалічної структури – видом точкових дефектів та їх зарядовим станом [5]. Той факт, що стибій може займати як позиції плюмбуму, так і позиції телуру в кристалічній структурі PbTe, можна описати диспропорцією її зарядового стану. Сتيبій, заміщуючи плюмбум у його підгратці, є донором. При цьому реалізується його йонізація із стану $Sb^0(5s^25p^3)$ в стан $Sb^{3+}(5s^25p^0) + 3e^-$. Відносно підгратки Pb^{2+} домішка знаходиться у стані $Sb^{3+} \rightarrow Sb_{Pb}^{1+}$. У підгратці телуру стибій йонізується $Sb^0(5s^25p^3) \rightarrow Sb^{3-}(5s^25p^6) + 3h^+$ і є акцептором, при цьому відносно підгратки Te^{2-} домішка знаходиться у стані $Sb^{3-} \rightarrow Sb_{Te}^{1-}$. Отже, диспропорція домішки запишеться наступним чином:



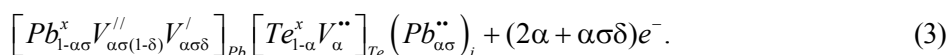
Тут z – величина диспропорціонування зарядового стану Sb. Співвідношення між концентраціями Sb^{3+} та Sb^{3-} і визначатиме донорну чи акцепторну дію легуючої домішки.

З погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури [10], легуючий кластер для домішки сурми за умови розміщення йонів Sb як у катіонній, так і аніонній підгратках буде представлено наступним чином:

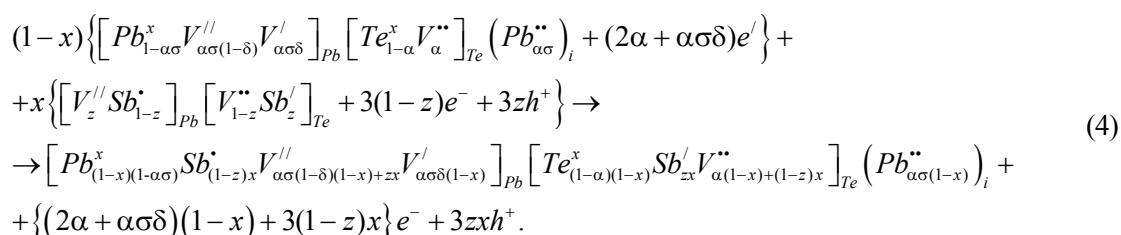


Тут $V_{Pb}^{//}V_{Te}^{**}$ – антиструктура PbTe; $V_{Pb}^{//}$, V_{Te}^{**} – вакансії Pb і Te відповідно, e^- – електрон, h^+ – дірка, „/”, „/”, „/”, „/” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічна формула n -PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підгратці (одно- і двозарядні вакансії плюмбуму V_{Pb}^I , V_{Pb}^{II}), згідно [11], має вигляд:



Її суперпозиція з легуючим кластером представить кристалоквазіхімічну формулу n -PbTe:Sb:



Тут x – атомна частка Sb , α – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb , δ – коефіцієнт диспропорції зарядового стану вакансій плюмбуму, σ – частка міжвузлових атомів плюмбуму.

Запропонований механізм легування, а також отримані кристалоквазіхімічні формули дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α), значення диспропорціювання зарядового стану атомів стибію (z) та її вмісту (x). Так, згідно кристалоквазіхімічної формули, повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

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

де $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x)$, $p = 3Azx$, $[Sb_{Te}'] = Azx$, $[V_{Pb}''] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + zx)$, $[V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$, $[Sb_{Pb}'] = A(1-z)x$, $[V_{Te}''] = A(\alpha(1-x) + (1-z)x)$, $[Pb_i''] = A\alpha\sigma(1-x)$, $|q_{V_{Pb}''}| = |q_{Sb_{Pb}'}| = |q_{Sb_{Te}'}| = 1$, $|q_{V_{Pb}'}| = |q_{V_{Te}''}| = |q_{Pb_i''}| = 2$. Тут $A = 2Z/a^3$, Z – число структурних одиниць в елементарній комірниці, a – параметр ґратки.

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

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

На рис. 3–5 представлені розрахунки залежності холлівської концентрації носіїв струму та концентрації точкових дефектів в кристалах $PbTe:Sb$ від вмісту домішки та диспропорціювання зарядового стану атомів стибію.

З розрахунку холлівської концентрації (рис. 3) видно, що при значенні $z < 0.5$ домішка чинить донорну дію $[Sb_{Pb}^{1+}] > [Sb_{Te}^{1-}]$, а при переважанні йонів стибію в позиціях телуру ($z > 0.5$) – акцепторну. Так для випадку $z = 0.7$ з ростом концентрації введеної домішки відбувається зменшення концентрації основних електронів, конверсія провідності з n - на p -тип та подальше зростання концентрації дірок (рис. 3 – крива 4). У випадку $z = 0.5$ (рис. 3 – крива 3) відбувається повна самокомпенсація домішки (концентрації йонів Sb_{Pb}^{1+} та Sb_{Te}^{1-} рівні) і холлівська концентрація в обох випадках зменшується незначно. Відзначені вище особливості поведінки холлівської концентрації носіїв струму в залежності від вмісту домішки та її зарядового стану добре ілюструється на просторовій діаграмі (рис. 4).

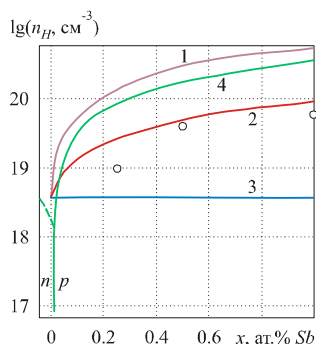


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму в кристалах $n\text{-PbTe:Sb}$ від вмісту сурми для різних значень величини диспропорціонування зарядового стану атомів стибію z :
1 – 0,2; 2 – 0,45; 3 – 0,5; 4 – 0,7. Точки – експеримент [7], криві – розрахунок.

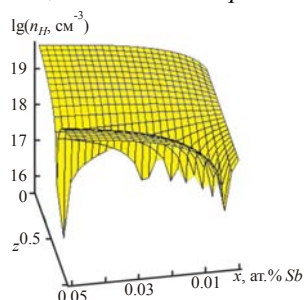


Рис. 4. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму кристалів $n\text{-PbTe:Sb}$ від вмісту Sb (x) та величини диспропорціонування її зарядового стану (z).

З розрахунку концентрації точкових дефектів для випадку легування сурмою (рис. 5) видно, що домінуючими дефектами є йони стибію, заміщені як у підґратку плюмбуму Sb^+_{Pb} , так і в підґратку телуру Sb^-_{Te} плюмбум телуриду, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту легуючої домішки Sb . Значний вклад у провідність вносять також двократно йонізовані вакансії плюмбуму V^{2-}_{Pb} та двозарядні вакансії телуру V^{2+}_{Te} , концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки.

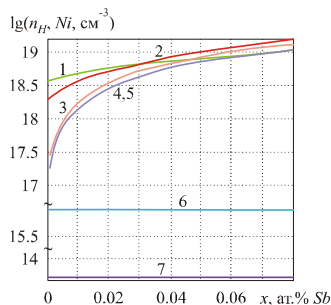


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв струму ($1 - n_H$) та концентрації домінуючих точкових дефектів N_i для кристалів $n\text{-PbTe:Sb}$ від вмісту домішки Sb (x) при $z = 0,45$. N_i : 2 – $[V^{2+}_{Te}]$; 3 – $[Sb^+_{Pb}]$; 4 – $[Sb^-_{Te}]$; 5 – $[V^{2-}_{Pb}]$; 6 – $[Pb^{2+}_i]$; 7 – $[V_{Pb}]$; 8 – $[Te^0_i]$.

Аналіз результатів дослідження

Спираючись на отримані експериментальні дані, а також результати робіт [7, 12] щодо донорної дії домішки і беручи до уваги можливі моделі кристалохімічних механізмів легування $n\text{-PbTe:Sb}$, можна зробити висновок про те, що у нашому випадку концентрація йонів стибію в стані Sb^{I+}_{Pb} переважає над концентрацією Sb^{I-}_{Te} . Зокрема, порівнюючи експериментальні дані залежності холлівської концентрації в $PbTe$ від вмісту сурми [7] із проведеними розрахунками (рис. 3),

визначено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки Sb , яке дорівнює $z \approx 0,45$.

Характер отриманих температурних залежностей коефіцієнта термоЕРС відповідає аналогічним даним робіт [12] та [7]. По-перше, ріст температури зумовлює збільшення абсолютного значення α [7], а, по-друге, на концентраційній залежності коефіцієнта термоЕРС спостерігається максимум в околі концентрації домішки 0.2 ат. % Sb [12]. Варто звернути увагу на те, що у роботі [7] досліджували кристалічні зразки, вирізані з синтезованого зливка, хімічна формула якого представляється як $Pb_{1-x}Sb_xTe$. Тобто, додавання домішки здійснювали з урахуванням заміщення стибієм атомів плумбуму. В той же час у роботі [12] хімічну формулу досліджуваних зразків, отриманих методом Бріджмена, подано як $PbTe+x$ ат. % Sb . При цьому, за кімнатної температури та однакових концентраціях домішки величина коефіцієнта термоЕРС для зразків, досліджених у [12], майже вдвічі перевищує аналогічне значення для зразків, досліджуваних у [7].

Результати даної та однієї з наших попередніх робіт [13] підтверджують таку закономірність. Тобто більш ефективним, з точки зору збільшення величини α , є легування сурмою шляхом додавання до стехіометричної шихти $PbTe$. При цьому, спосіб приготування термоелектричних зразків – вирізання з синтезованого зливку, вирізання із злитку, отриманого методом Бріджмена чи використання металокерамічного методу, – не є визначальним фактором зростання коефіцієнта Зеебека в процесі легування.

Зміна питомої електропровідності зразків зі збільшенням кількості введеної домішки (рис. 2) є подібною до отриманої у [7] і відрізняється від аналогічної залежності, отриманої у [12]. Так, згідно [12], ріст кількості Sb у $PbTe$ зумовлює монотонне зменшення величини σ у діапазоні концентрацій (0–0.5) ат. % Sb , тоді як у роботі [7] спостерігали ріст питомої електропровідності зразків зі збільшенням концентрацій домішки від 0.25 до 0.5 ат. % Sb і наступне її зменшення при 1.0 ат. % Sb . Зазначимо, що чисельне значення питомої електропровідності нелегованих зразків (≈ 300 (Ом·см)⁻¹) близьке до величини, представленої у [12] (≈ 400 (Ом·см)⁻¹).

Температурна зміна питомої електропровідності, на відміну від представленої у [7], характеризується додатнім нахилом. Представлення залежності $\sigma(T)$ у координатах $\ln(\sigma) - 1/T$, дало можливість оцінити енергії активації провідності, яка для зразків, легованих стибієм у кількості 0.1 та 0.3 ат %, становить $\approx (0.01-0.02)$ еВ.

Припускаючи, що при досліджуваних температурах домінуючим є розсіювання електронів на оптичних фонах [14-15], на основі отриманих залежностей $\alpha(T)$ можна визначити положення рівня Фермі, що є однією з основних характеристик напівпровідникового матеріалу і в значній мірі визначає його кінетичні властивості. Для цього використано формулу Писаренко, справедливу для концентрацій носіїв менше 10^{19} см⁻³ [7], у вигляді

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

Тут $N_C = (2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$ – густина станів у зоні провідності, $n = N_C \cdot F_{1/2}(\mu, T)$ – концентрація електронів у зоні провідності, $F_{1/2}(\mu, T)$ – інтеграл Фермі половинного індексу.

З формули (7) отримуємо $F_{1/2}(\mu, T) = \exp(5/2 + r - \alpha \cdot e/k)$. Тоді для концентрації домішки 0.3 ат. % Sb хімічний потенціал електронів за температури 300 К становить 0.12 еВ, а за 500 К – 0.05 еВ. Відповідно концентрації електронів становлять $\lg(n) = 18.6$ см⁻³ та

$\lg(n) = 18.1 \text{ см}^{-3}$. При цьому враховано, що ефективна маса електронів є функцією їх концентрації [16]:

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

Отже, досліджувані кристали є слабо виродженими напівпровідниками, концентрація електронів у яких зменшується з ростом температури. Така ж залежність $n(T)$ отримана і в роботі [7].

Проте, зважаючи на положення рівня Фермі, доцільніше використати замість формули (7) залежність справедливу саме для вироджених напівпровідників [1].

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

У цьому випадку для концентрації домішки 0.3 ат. % *Sb* хімічний потенціал електронів при температурах 300 К і 500 К становить 0.075 еВ і 0.080 еВ, а відповідні концентрації електронів, визначені з використанням чисельного розрахунку інтеграла Фермі, рівні $\lg(n) = 18.54 \text{ см}^{-3}$ та $\lg(n) = 18.97 \text{ см}^{-3}$. Як і з використанням (7), враховано залежність ефективної маси від їх концентрації згідно (8). Отже, з використанням (9) концентрація електронів зростає з ростом температури.

З аналізу розрахованої температурної залежності $n(T)$, поданої у координатах $\ln(n) - 1/T$, отримано енергію активації 0.01 еВ для кристалів *PbTe* з вмістом стибію 0.3 ат. % *Sb*. Враховуючи близькість визначених енергій активації з температурних залежностей електропровідності та концентрації електронів, можна зробити висновок про те, що основним чинником росту σ є активація електронів з дефектних рівнів, що підтверджується і кристалохімічним аналізом.

З отриманих значень n та поданих на рис. 2 залежностей $\sigma(T)$ визначено рухливості електронів. Зокрема, з концентрацією домішки 0.3 ат. % *Sb* та температурах 300 К і 500 К значення μ рівні відповідно $\approx 1180 \text{ (см}^2/\text{В}\cdot\text{с)}$ та $\approx 540 \text{ (см}^2/\text{В}\cdot\text{с)}$. Такі високі рухливості можуть свідчити про структурну досконалість отриманих кристалів.

Варто зауважити, що проведені розрахунки носять наближений характер в силу того, що напівпровідник є слабо виродженим, а використані формули справедливі для невиродженого (7) та сильно виродженого (9) матеріалу. Також інтеграл Фермі, який використовувався для розрахунку F та n , поданий у наближенні $E \sim k^2$, тоді як в дійсності у *PbTe* зона провідності не є параболічною.

Висновки

1. Проведено синтез і досліджено температурні залежності питомої електропровідності та коефіцієнта термоЕРС легуваного сурмою плюмбум телуриду *n-PbTe:Sb*. Встановлено, що легування зумовлює підвищення основних термоелектричних характеристик матеріалу.
2. На основі запропонованих кристалохімічних формул для нестехіометричних кристалів *n-PbTe:Sb*, які враховують складний спектр точкових дефектів у плюмбум телуриді (V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{1-} , V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} , Te_i^0) та різний зарядовий стан йонів домішки Sb^{3+} і Sb^{3-} , встановлено, що механізмом легування є заміщення йонами стибію як катіонних, так і аніонних вакансій, а його донорний вплив визначається переважанням заміщення атомами стибію катіонних вакансій ($[Sb_{Pb}^{1+}] > [Sb_{Te}^{1-}]$). Величина диспропорціонування зарядового стану домішки *Sb* становить $z = 0,45$.
3. Оптимальними параметрами для використання як матеріалу *n*-віток термоелектричних

перетворювачів володіють зразки плюмбум телуриду з концентрацією 0.3 ат.% *Sb*, термоелектрична потужність якого при температурі ≈ 500 К становить $\alpha^2\sigma \approx 70$ мкВт/(К²см). Отримані зразки володіють досконалою структурою, про що свідчать високі значення рухливості носіїв струму (≈ 540 см²/В·с).

Література

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. Насредин, С.А. Словоно [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. Словоно, 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. – P. 125208-1–125208-10.
8. Состояния атомов сурьмы и олова в халькогенидах свинца / Г.А. Бордовский, С.А. Словоно, 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. – K19–K22.
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.

Надійшла до редакції 28.11.12.