

М.О. Галушак, Л.В. Туровська, Л.Й. Межиловська, Н.І. Дикун  
**Електрична активність катіонних вакансій  
термоелектричного твердого розчину  $Pb_{1-x}Sn_xTe$**

<sup>1</sup>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  
<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу  
вул. Карпатська 15, Івано-Франківськ, 76000, Україна

Аналізом дефектної підсистеми твердого розчину PbTe-SnTe методами кристалоквазіімічного формалізму визначено вплив хімічного складу і відхилення від стехіометрії на боці телура на співвідношення між дво- ( $V_M^{2-}$ ) і чотиризарядними ( $V_M^{4-}$ ) вакансіями у катіонній підгратці та термоелектричні властивості.

**Ключові слова:** плумбум телурид, станум телурид, тверді розчини, точкові дефекти, кристалохімія.

Стаття поступила до редакції 15.05.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

## Вступ

Плюмбум телурид добре себе зарекомендував як ефективний термоелектричний матеріал інтервалу температур (500–900) К [1]. Це особливо стосується чистого n-PbTe, який має високу термоелектричну добротність  $Z$  ( $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$ ,  $\alpha$  – коефіцієнт термо-Е.Р.С.,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності), характеризується доброю технологічністю і задовільними механічними властивостями [1]. Останнє є суттєвим при створенні відповідних віток у термоелектричних модулях. Матеріал р-типу має ряд недоліків, які пов'язані як із їх фізико-хімічними властивостями, так і технологічними проблемами. Так, зокрема, для отримання р-PbTe необхідне глибоке легування натрієм, що значно погіршує його механічні властивості [2, 3]. А станум телурид, область гомогенності якого повністю зміщена на боці халькогену, має незначну термоелектричну добротність [4].

З погляду відзначеного, перспективним є твердий розчин PbTe-SnTe, у якому за рахунок введення Стануму можна створити значну концентрацію вакансій в катіонній підгратці основної матриці і, таким чином, сформувати матеріал із дірковою провідністю. При цьому залишаються актуальними питання, пов'язані із визначенням виду катіонних вакансій та їх зарядового стану. У роботі [1] показано, що припущення про однакову поведінку металічної вакансії у твердому розчині  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  не є оправданим. Автори [1] переконані, що введення навіть малої концентрації

SnTe змінює характер акцепторного впливу дефектів. Так, зокрема, на основі вивчення залежності межі області гомогенності з боку телура для сплавів із різним вмістом олова зроблено висновок про перезарядку металевих вакансій ( $V_M^{2-}$ ,  $V_M^{4-}$ ) (рис. 1) [1].

При цьому стверджується, що для  $x \geq 0,35$  домінують чотиризарядні вакансії  $V_M^{4-}$ .

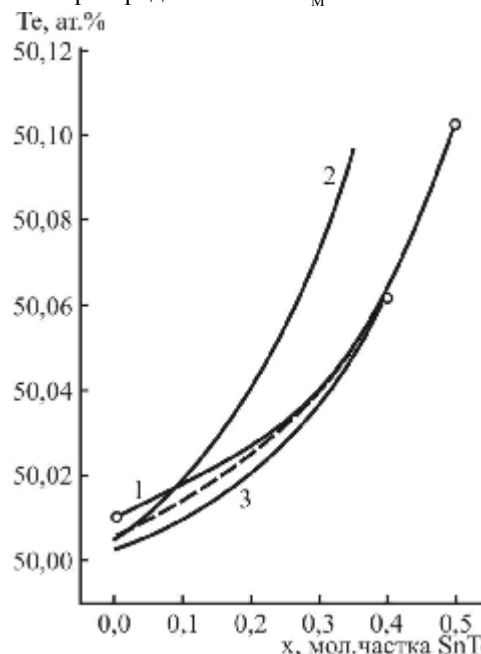


Рис. 1. Границя області гомогенності на боці Te для  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ : 1 – експеримент, 2 – розрахунок у випадку

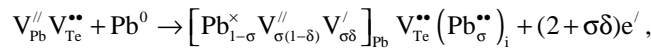
ку існування  $V_M^{2-}$ , 3 розрахунків для  $V_M^{4-}$  [1].

У цій роботі нами з позицій кристалоквазіхімічного формалізму за допомогою формул для дефектного кристалу зроблено аналіз поведінки катіонних вакансій твердого розчину  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ .

## I. Кристалоквазіхімічні формули

В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполук, утворених на основі антиструктури основної матриці [5].

**1.1. П्लюмбум телурид.** Проведений аналіз зале-



а кристалоквазіхімічна формула n-PbTe відповідно:

$$(1 - \alpha) \{ Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x \} + \alpha \left\{ [Pb_{1-\sigma}^x V_{\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\sigma\delta}^{\prime}]_{Pb} V_{Te}^{**} (Pb_{\sigma}^{**})_i + (2 + \sigma\delta)e^{\prime} \right\} \rightarrow \\ \rightarrow [Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**}]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^{\prime}. \quad (1)$$

Тут  $[V_{\alpha\sigma}^{//}]_{Pb} \rightarrow [V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//}]_{Pb} + [V_{\alpha\sigma\delta}^{\prime}]_{Pb} + \alpha\sigma\delta e^{\prime}$ .

Аналогічно кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-PbTe (надлишок телура у гра-

жності концентрації дірок від парціального тиску пари телура  $P_{Te_2}$  вказує на однократну іонізацію вакансій П्लюмбуму ( $V_{Pb}^-$ ) [6]. З іншого боку, розгляд енергетичного спектра електронів дав привід авторам [7, 8] стверджувати, що вакансії – двозарядні ( $V_{Pb}^{2-}$ ) і дають дві дірки відповідно.

Враховуючи, що антиструктурою плюмбум телуриду є галеніт  $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$  (де  $V_{Pb}^{//}$  і  $V_{Te}^{**}$  – двократно заряджені негативна вакансія П्लюмбуму і позитивна вакансія Телуру, „ $^{//}$ ” і „ $^{**}$ ” – негативний і позитивний заряди відповідно), кристалоквазіхімічний кластер p-PbTe (надлишок свинцю у границях області гомогенності) з врахуванням диспропорціювання вакансій у катіонній підградці Pb буде мати вигляд:

ниціях області гомогенності) описується як:

$$V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**} + Te^0 \rightarrow [V_{1-\delta}^{//} V_{\delta}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\gamma}^x V_{\gamma}^{**}]_{Te} (Te_{\gamma}^x)_i + (2 - 2\gamma - \delta)h^{\bullet}, \\ (1 - \beta) \{ Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x \} + \beta \left\{ [V_{1-\delta}^{//} V_{\delta}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\gamma}^x V_{\gamma}^{**}]_{Te} (Te_{\gamma}^x)_i + (2 - 2\gamma - \delta)h^{\bullet} \right\} \rightarrow \\ \rightarrow [Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**}]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2 - 2\gamma - \delta)h^{\bullet}, \quad (2)$$

де  $[V_{\beta}^{//}]_{Pb} \rightarrow [V_{\beta(1-\delta)}^{//}]_{Pb} + [V_{\beta\delta}^{\prime}]_{Pb} + \beta\delta e^{\prime}$ .

Тут  $\alpha$  ( $\beta$ ) – величина початкового відхилення від стехіометричного складу на бік Pb (Te),  $\delta$  – коефіцієнт диспропорціювання зарядового стану вакансій П्लюмбуму,  $\sigma$  ( $\gamma$ ) – частка міжвузлових атомів Pb (Te),  $e^{\prime}$  – електрони,  $h^{\bullet}$  – дірки,  $Pb_{Pb}^x$ ,  $Te_{Te}^x$  – П्लюмбум і Телур у вузлах кристалічної ґратки, “x” – ефективний нейтральний заряд, “o” – нульовий заряд.

Таким чином, електронна провідність плюмбум телуриду пов'язана із вакансіями у аніонній  $V_{Te}^{**}$  (1),

а діркова – у катіонній  $V_{Pb}^{//}$ ,  $V_{Pb}^{\prime}$  (2) підградках кристалічної структури плюмбум телуриду.

**1.2. Станум телурид.** Що стосується SnTe, то на основі холлівських вимірювань вакансія Стануму є двічі іонізованим акцептором ( $V_{Sn}^{2-}$ ) [9]. Враховуючи складний спектр вакансій Стануму, кристалоквазіхімічний кластер p-SnTe (надлишок телура в межах області гомогенності) за умови, що  $V_{Sn}^{2-} \rightarrow (V_{1-z}^{2-})_{Sn} + (V_z^{4-})_{Sn} + 2zh^{\bullet}$ , буде представлений як:

$$V_{Sn}^{//} V_{Te}^{**} + Te^0 \rightarrow V_{Sn}^{//} Te_{Te}^x + 2h^{\bullet} \rightarrow [V_{1-z}^{//} V_z^{////}]_{Sn} Te_{Te}^x + 2(1+z)h^{\bullet}. \quad (3)$$

Тоді кристалоквазіхімічна формула p-SnTe за

умови існування дво- та чотирихкратно йонізованих

вакансій в катіонній підґратці запишеться наступним чином:

$$(1-\mu)\text{Sn}_{\text{Sn}}^{\times}\text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + \mu\left\{\left[V_{1-z}^{\prime\prime} V_z^{\prime\prime\prime}\right]_{\text{Sn}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2(1+z)h^{\bullet}\right\} \rightarrow \left[\text{Sn}_{1-\mu}^{\times} V_{\mu(1-z)}^{\prime\prime} V_{\mu z}^{\prime\prime\prime}\right]_{\text{Sn}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2\mu(1+z)h^{\bullet}. \quad (4)$$

Тут  $\mu$  – відхилення від стехіометричного складу в основній матриці на боці телура,  $z$  – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій Стануму.

**1.3. Тверді розчини p-PbTe-p-SnTe.** Кристалок-

вазімічні формули твердих розчинів можна отримати, маючи на увазі представлення їх базових вихідних сполук, згідно (1)–(4). Тоді для p-PbTe-p-SnTe отримаємо:

$$(1-x)\left\{\left[\text{Pb}_{1-\beta}^{\times} V_{\beta(1-\delta)}^{\prime\prime} V_{\beta\delta}^{\prime\prime}\right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^{\times} V_{\beta\gamma}^{\bullet\bullet}\right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma}^{\times}\right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^{\bullet}\right\} + x\left\{\left[\text{Sn}_{1-\mu}^{\times} V_{\mu(1-z)}^{\prime\prime} V_{\mu z}^{\prime\prime\prime}\right]_{\text{Sn}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2\mu(1+z)h^{\bullet}\right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^{\times} \text{Sn}_{(1-\mu)x}^{\times} V_{\beta\delta(1-x)}^{\prime\prime} V_{\mu x(1-z)+\beta(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime\prime}\right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma+\beta\gamma x}^{\times} V_{\beta\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet}\right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^{\times}\right)_i + \\ + \{\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 2\mu x(1+z)\}h^{\bullet}. \quad (5)$$

Тут  $x$  – мольна частка сполуки SnTe у твердому розчині.

На основі кристалоквазімічної формули (5) з урахуванням рівняння електронейтральності

$$q_{V_M^{\prime}} [V_M^{\prime}] + q_{V_M^{\prime\prime}} [V_M^{\prime\prime}] + q_{V_M^{\prime\prime\prime}} [V_M^{\prime\prime\prime}] = p + q_{V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}} [V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] \quad (6)$$

можна розрахувати концентрацію точкових дефектів і вільних носіїв заряду, а також холлівську концентрацію від величини відхилення від стехіометрії на боці телура та складу твердого розчину:

$$p = A(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 2\mu x(1+z));$$

$$[V_M^{\prime}] = A\beta\delta(1-x);$$

$$[V_M^{\prime\prime}] = A(\mu x(1-z) + \beta(1-\delta)(1-x)); \quad (6')$$

$$[V_M^{\prime\prime\prime}] = A\mu z x;$$

$$[V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] = A\beta\gamma(1-x);$$

$$n_H = A(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 2\mu x(1+z));$$

$$q_{V_M^{\prime}} = 1, q_{V_M^{\prime\prime}} = q_{V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}} = 2, q_{V_M^{\prime\prime\prime}} = 4.$$

Тут  $A = \frac{2Z}{a^3}$ , де  $a$  – параметр елементарної комірки,

$Z$  – число структурних одиниць в елементарній комірці ( $Z = 4$ ).

## II. Розрахунок концентрації дефектів

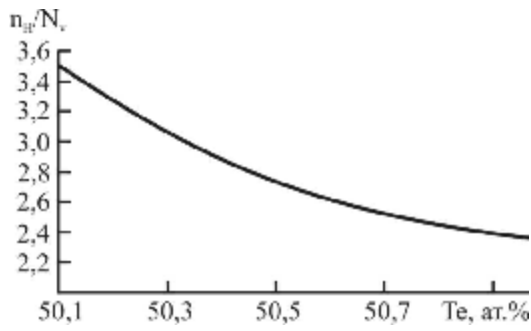
Одержані кристалоквазімічні формули (1)–(5) та рівняння електронейтральності (6) дають можливість розрахувати концентрації точкових дефектів у катіонній та аніонній підґратках і вільних носіїв заряду ( $n$ ,  $p$ ) від складу та відхилення від стехіометрії.

**2.1. Плюмбум телурид.** Так, для p-PbTe із збільшенням надстехіометричного свинцю ( $\alpha$ ) зростають значення холлівської концентрації ( $n_H$ ), концентрації вільних носіїв заряду ( $n$ ) та концентрації таких дефектів як одно- і двозарядні вакансії Плюмбуму ( $V_{\text{Pb}}^{\prime}$ ,  $V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}$ ), міжвузлові атоми Плюмбуму ( $\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}$ ); кон-

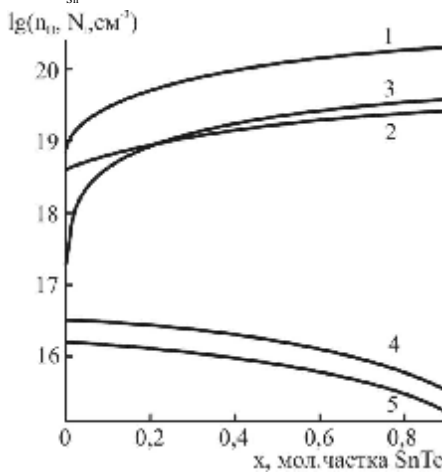
центрація двозарядних вакансій Телуру ( $V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ ) змінюється незначно. Зі зростанням величини диспропорціонування ( $\delta$ ) збільшується концентрація міжвузлового Плюмбуму, одно- і двозарядних вакансій Плюмбуму; значення холлівської концентрації носіїв заряду; концентрації вільних носіїв струму та вакансій Телуру практично залишається без змін.

Відповідно для p-типу із зростанням вмісту надстехіометричного телуру зростають холлівська концентрація носіїв заряду, концентрація вільних носіїв струму та концентрації одно- і двозарядних вакансій Плюмбуму і вакансій Телуру. Із збільшенням величини диспропорціонування вакансій у катіонній підґратці зменшується холлівська концентрація носіїв заряду та концентрація вільних носіїв, зростають концентрації однозарядних вакансій Плюмбуму, а концентрації двозарядних вакансій Плюмбуму і Телуру залишаються без змін.

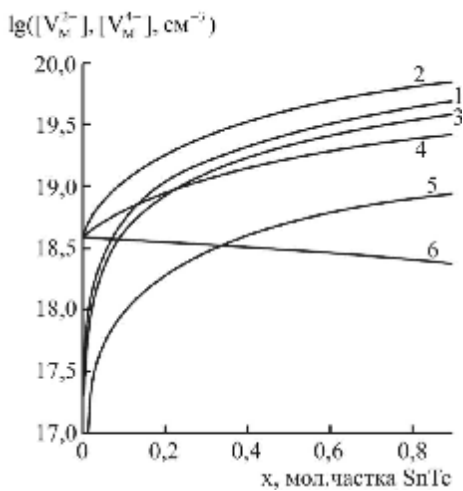
**2.2. Станум телурид.** На основі холлівських вимірювань та кристалоквазімічних даних проведено розрахунок кількості носіїв, що припадають на одну вакансію ( $n_H/N_V$ ) із врахуванням відхилення від стехіометрії, визначені аналітичні залежності концентрації вакансій  $V_{\text{Sn}}^{2-}$  і  $V_{\text{Sn}}^{4-}$  та холлівської концентрації носіїв струму  $n_H$  від вмісту телура. Результати експерименту і розрахунків для станум телуриду представлені на рис. 2. Встановлено, що при лінійному зростанні концентрації дірок зі збільшенням вмісту телуру у межах області гомогенності сполуки SnTe зростає концентрація вакансій. При цьому кількість носіїв, які припадають на одну вакансію ( $n_H/N_{V_{\text{Sn}}}$ ) суттєво залежить від вмісту телуру (рис. 2). Якщо при незначному відхиленні від стехіометричного складу на боці телуру домінують чотиризарядні вакансії Стануму  $V_{\text{Sn}}^{4-}$ , то збільшення вмісту надлишкового телуру обумовлює зростання частки двозарядних вакансій  $V_{\text{Sn}}^{2-}$  (рис. 2).



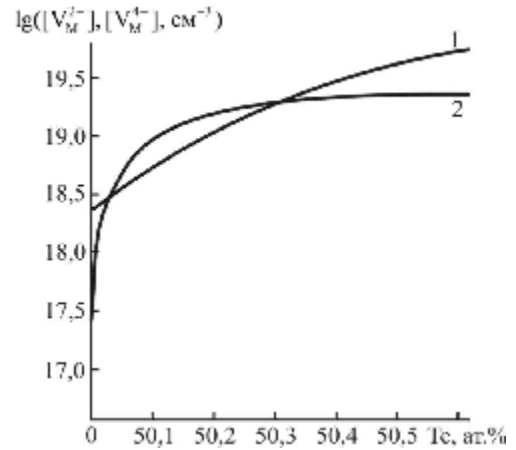
**Рис. 2.** Теоретично розрахована залежність кількості носіїв у SnTe, що припадають на одну вакансію Стануму ( $n_H / N_{V_{Sn}}$ ) від вмісту телура.



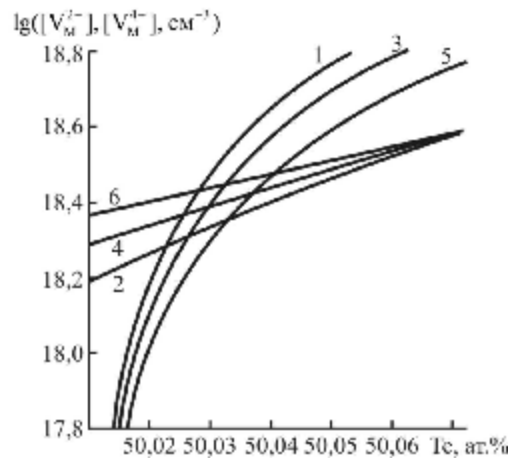
**Рис. 4.** Залежність холлівської концентрації ( $1 - n_H$ ) та концентрації дефектів (2 -  $V_M^{2-}$ , 3 -  $V_M^{4-}$ , 4 -  $V_M^-$ , 5 -  $V_{Te}^{2+}$ ) твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  на основі p-PbTe від складу (x) при вмісті телура 50,25 ат.%.



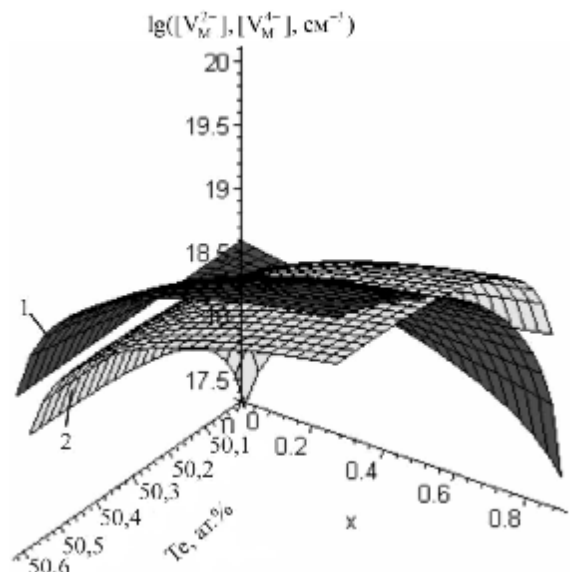
**Рис. 6.** Залежність концентрації катіонних вакансій (2, 4, 6 -  $V_M^{2-}$ , 1, 3, 5 -  $V_M^{4-}$ ) твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  на основі p-PbTe від складу (x) при вмісті телура: 50,05 ат. % (5, 6); 50,25 ат. % (3, 4); 50,45 ат. % (1, 2).



**Рис. 3.** Залежність концентрації катіонних вакансій (1 -  $V_M^{2-}$ , 2 -  $V_M^{4-}$ ) твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  на основі p-PbTe від вмісту телура при x = 0,4.



**Рис. 5.** Залежність концентрації катіонних вакансій (2, 4, 6 -  $V_M^{2-}$ , 1, 3, 5 -  $V_M^{4-}$ ) твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  на основі p-PbTe від вмісту телура для складів (x): 0,4 (5, 6); 0,5 (3, 4); 0,6 (1, 2).



**Рис. 7.** Просторова діаграма залежності концентрації катіонних вакансій (1 -  $V_M^{2-}$ , 2 -  $V_M^{4-}$ ) твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  на основі p-PbTe від складу (x) та вмісту телура.

**2.3. Тверді розчини.** Тверді розчини  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  на основі  $p$ - $PbTe$  мають складну залежність катіонних вакансій як від складу ( $x$ ), так і надлишку телура ( $\mu$ ) (рис. 3–рис. 6). Так, зокрема для складу  $x = 0,4$  в області незначного надлишку над стехіометрією  $Te$  (до 0,03 ат. %  $Te$ ) домінують двозарядні вакансії  $V_M^{2-}$ , то при (0,03–0,3) ат. %  $Te$  – чотиризарядні  $V_M^{4-}$  (рис. 3, рис. 6). При подальшому збільшенні вмісту надстехіометричного телура має місце наступна конверсія у співвідношенні між зарядовими станами цих точкових дефектів (рис. 3), що співпадає із відповідною залежністю для чистого  $p$ - $SnTe$  (рис. 2).

Дещо аналогічна залежність характерна і при зміні складу твердого розчину. Так, якщо при вмісті телуру 50,25 ат. % для області складів  $0,0 < x < 0,2$  домінують двозарядні вакансії металу  $V_M^{2-}$ , то збільшення вмісту  $SnTe$  у твердому розчині призводить до зростання концентрації чотиризарядних катіонних вакансій  $V_M^{4-}$  (рис. 4 – криві 2, 3). Зауважимо, що концентрації інших точкових дефектів, зокрема  $V_M^-$  і  $V_{Te}^{2+}$ , значно менші за величиною і спадають при рості  $x$  (рис. 4 – криві 4, 5).

На рис. 5 і рис. 6 у збільшених масштабах зображені залежності концентрації катіонних вакансій для різних складів твердих розчинів та надлишку телура. Видно, що для області слабого самолегуння телуром має місце різке зростання концентрації чотиризарядних вакансій  $V_M^{4-}$  для всіх складів твердого розчину при збільшенні вмісту надстехіометричного телура (рис. 5).

Поведінка двозарядних вакансій суттєво залежить як від складу твердих розчинів, так і величини відхилення від стехіометрії на боці телура (рис. 5, рис. 6 – криві 2, 4, 6). Зокрема, якщо при 50,05 ат. % їх концентрація спадає із ростом  $x$  (рис. 6 – крива 6), то для більшого вмісту надстехіометричного телура концентрація  $V_M^{2-}$  зростає (рис. 6 – криві 2, 4). При цьому збільшення вмісту  $SnTe$  у твердому розчині зі сталим малим значенням відхилення від стехіометрії на боці  $Te$  спричиняє зменшення концентрації двозарядних вакансій металу  $V_M^{2-}$  (рис. 5 – криві 2, 4, 6). І навпаки, при заданому складі твердого розчину ( $x = const$ ) збільшення вмісту надстехіометричного телура веде до зростання концентрації  $V_M^{2-}$  (рис. 5, 6 – криві 2, 4, 6). Для чотиризарядних вакансій металу  $V_M^{4-}$  маємо їх зростання як у першому випадку (рис. 5 – криві 1, 3, 5), так і в другому (рис. 6 – криві 1, 3, 5).

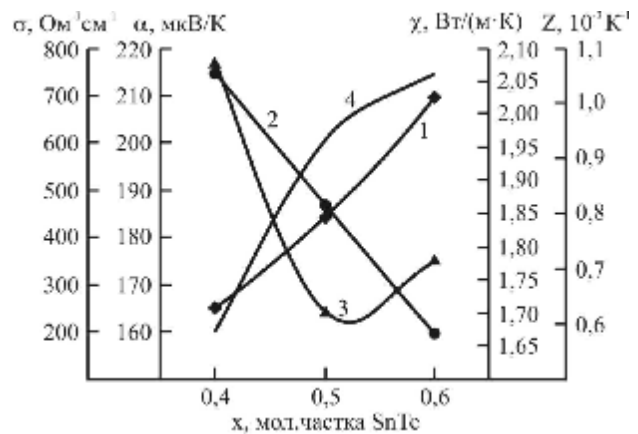
Відзначені вище особливості поведінки вакансій у катіонній підґратці твердого розчину добре ілюструються на просторовій діаграмі (рис. 7).

### III. Дискусія

Складна залежність спектра вакансій металу твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  від складу та величини від-

хилення від стехіометрії на боці телура (рис. 7) суттєво впливає на весь комплекс термоелектричних властивостей матеріалу. Зокрема, значна електропровідність ( $\sigma$ ) забезпечується високою електричною активністю точкових дефектів, які у нашому випадку пов'язані із чотиризарядними вакансіями у катіонній підґратці  $V_M^{4-}$ . Так як їх концентрація зростає із збільшенням вмісту  $SnTe$  у твердих розчинах (рис. 7), то маємо значне зростання  $\sigma$  (рис. 8 – крива 1). Це є визначальним для термоелектричної добротності матеріалу (рис. 8 – крива 4). Спостережуване зменшення коефіцієнта термо-Е.Р.С. ( $\alpha$ ) і деяке зростання коефіцієнта теплопровідності ( $\chi$ ) твердого розчину із збільшенням вмісту  $SnTe$  (рис. 8 – криві 2, 3) пов'язані також із носіями заряду. Так, значна концентрація точкових дефектів ( $V_M^{4-}$ ) зумовлює такий ріст електронної теплопровідності ( $\chi_e$ ), що її зменшення за рахунок фононного розсіювання ( $\chi_\phi$ ) на домішковій компоненті не впливає на результуюче значення ( $\chi = \chi_\phi + \chi_e$ ).

Таким чином, представлений кристалоквазіхімічний аналіз дефектної підсистеми твердого розчину  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  дає можливість прогнозованого підходу до вибору ефективного матеріалу для  $p$ -віток термоелектричних модулів.



**Рис. 8.** Залежність термоелектричних параметрів (1 – питома електропровідність ( $\sigma$ ), 2 – коефіцієнт термо-Е.Р.С. ( $\alpha$ ), 3 – коефіцієнт теплопровідності ( $\chi$ ), 4 – термоелектрична добротність ( $Z$ )) твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  на основі  $p$ - $PbTe$  від складу ( $x$ ) при  $T = 800$  K [1].

### Висновки

1. Проведено кристалоквазіхімічний аналіз дефектної підсистеми для нестехіометричного плюмбум телуриду  $n$ - та  $p$ -типу провідності, станом телуриду та твердого розчину  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  на основі  $p$ - $PbTe$ .
2. Визначено залежності концентрації точкових дефектів для  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  на основі  $p$ - $PbTe$  з урахуванням диспропорціонування зарядового стану катіонних вакансій від складу. Встановлено, що домінуючими точковими дефектами в даному випадку є дво- та чотиризарядні металічні

- вакансії.
- Зроблено висновок про перерозподіл зарядового стану металічних вакансій в залежності від складу твердого розчину та величини відхилення від стехіометрії на боці телура. Показано, що якщо для малих значень відхилення від стехіометрії на боці Те концентрація двозарядних катіонних вакансій спадає зі зростанням вмісту SnTe, то для більших його значень – концентрація  $V_M^{2-}$  зростає. Концентрація ж чотиризарядних вакансій збільшується на всьому діапазоні.
  - Встановлено, що концентрації дво- та чотиризарядних катіонних вакансій зростають зі зростанням вмісту надстехіометричного телура.
  - Проаналізовано залежність термоелектричних параметрів твердого розчину  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  на осно-

ві р-PbTe від складу.

*Робота виконується в рамках проектів МОН України (державні реєстраційні номери 0109U007537, 0107U006768, 0110U000144).*

**Галушак М.О.** – заслужений працівник освіти України, доктор фізико-математичних наук, професор завідувач кафедри фізики новітніх технологій, проректор;  
**Туровська Л.В.** – молодший науковий співробітник;  
**Межировська Л.Й.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Дикун Н.І.** – науковий співробітник.

- [1] Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич. Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe \langle Te \rangle$  // *Физика и техника полупроводников*, **34**(8), сс. 935-939 (2000).
- [2] Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, М.И. Федоров. // *Физика и техника полупроводников*, **30** (1996).
- [3] М.С. Аблова. // *Физика твердого тела*, 12 (1970).
- [4] В.Л. Кузнецов, В.П. Зломанов. // *Неорганические материалы*, **35** (1999).
- [5] С.С. Лисняк. Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).
- [6] Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с. (1975).
- [7] N.J. Parada, O.W. Pratt // *Phys. Rev. Lett.*, **22**(5), pp. 180-182 (1969).
- [8] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. Электронная структура точечных дефектов в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  // *ЖЭТФ*, **88**(1), сс. 280–293 (1985).
- [9] B.V. Houston, R.S. Allgaier, I. Babiskun, P.G. Siebenmann // *Bull.Am.Phys.Soc.*, **9**(1) (1964).

М.О. Galuschak<sup>2</sup>, L.V. Turovska<sup>1</sup>, L.Yo. Mezhylovska<sup>1</sup>, N.I. Dykun<sup>1</sup>

## Electrical Activity of Cationic Vacancies of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Thermoelectric Solid Solution

<sup>1</sup>Physicochemical Institute

Department of Physics and Chemistry of Solid State  
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)

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,  
15, Carpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The influence of chemical composition and deviation of stoichiometry of the tellurium side on the relation between two- ( $V_M^{2-}$ ) and fourfold-charged ( $V_M^{4-}$ ) vacancies in cationic sublattice and thermoelectric properties is specified by the analysis of the defect subsystem of PbTe-SnTe solid solution by methods of crystalquasichemical formalism.