

О.М. Матківський<sup>1</sup>, І.В. Горічок<sup>1,2</sup>, Д.М. Фреїк<sup>1,2,3</sup>, Г.Я. Гургула<sup>3</sup>

## Фізико-хімічні властивості і механізми легування вісмутом станум телуриду

<sup>1</sup>Кафедра фізики і хімії твердого тіла,

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут,

<sup>3</sup>Навчально-дослідний центр напівпровідникового матеріалознавства Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76025 Україна, e-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

Представлено аналіз особливостей діаграм рівноваги та області гомогенності сполуки SnTe, характеру дефектної підсистеми кристалічної структури, фізико-хімічних властивостей як чистого, так і легуваного вісмутом станум телуриду. На основі проведених експериментальних досліджень концентраційних залежностей сталої ґратки та термоелектричних параметрів SnTe:Bi визначено можливі механізми взаємодії легуючої домішки із матрицею: заміщення металом халькогену, а також збільшення величини області гомогенності із утворенням вакансій у катіонній підґратці.

**Ключові слова:** термоелектрика, станум телурид, легування.

Стаття постуила до редакції 22.03.2014; прийнята до друку 14.06.2014.

### Вступ

Станум телурид відноситься до вузькощілинних напівпровідників, що широко використовуються в інфрачервоній оптоелектроніці і термоелектричних перетворювачах енергії [1-3].

Станум телурид кристалізується у структурі NaCl, є фазою змінного складу із широкою односторонньою областю гомогенності, зміщеною на бік надлишку телуру [4]. Зазначені особливості фазового стану зумовлюють високу концентрацію власних точкових дефектів і, відповідно, носіїв заряду р-типу ( $10^{20}$ - $10^{21}$  см<sup>-3</sup>) [5]. Дослідження концентраційних залежностей властивостей в межах області гомогенності сполуки, а також легування, є важливою проблемою, яка потребує вивчення як поведінки точкових дефектів, так і механізмів їх утворення і взаємодії.

Крім того, зауважимо, що оптимізація параметрів SnTe пов'язана з необхідністю зниження концентрації носіїв струму шляхом впливу на дефектну підсистему. Цього можна досягти через легування різними домішками, важливими серед яких є елементи 5-ої групи Періодичної таблиці, зокрема, Bi, Sb. При цьому досягається зростання коефіцієнта термо-ЕРС, питомої електропровідності і суттєве зменшення коефіцієнта теплопровідності за рахунок зростання розсіювання на фонах [1].

Не дивлячись на значну кількість публікацій з досліджуваної тематики, на сьогодні не існує єдиної

думки щодо природи власних точкових дефектів, їх зарядового стану як у самому SnTe [1, 6-8], так і механізмів його легування [1]. Це, у значній мірі гальмує перспективу отримання матеріалу із наперед заданими властивостями. У зв'язку з цим у роботі проведено вивчення механізмів дефектоутворення у кристалах SnTe при його легуванні вісмутом.

### І. Фізико-хімічні властивості

У бінарній системі Sn-Te існує тільки одна хімічна сполука SnTe, область гомогенності якої цілком зміщена відносно стехіометричного складу на бік надлишку телуру (рис. 1) [2], а максимальна протяжність спостерігається при (800-900)К від 50,0 до 50,85 ат.%. Te. При температурах нижче за (800-900)К: область гомогенності звужується, наближаючись до складу 50,4 ат.% [2]. При кімнатній температурі і нормальному тиску станум телурид кристалізується в ґранецентрованій кубічній структурі типу NaCl (просторова група  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ ) з параметром ґратки, який змінюється в межах області гомогенності згідно співвідношення [1]:

$$a=6,326-0,029(x-50), \quad (1)$$

де  $a$  - параметр елементарної комірки в Å,  $x$  - ат.% Te.

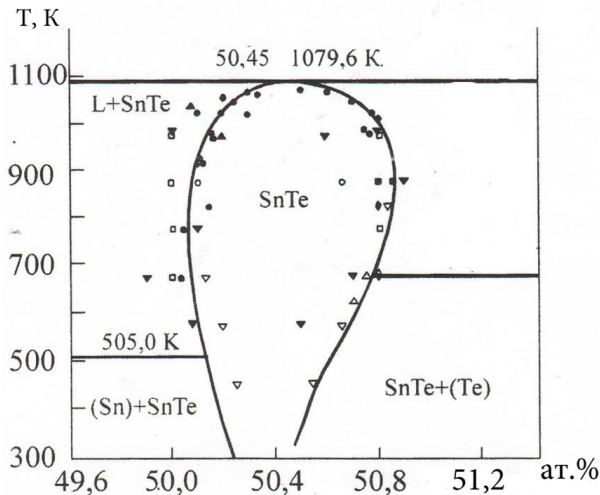


Рис. 1. Область гомогенності SnTe за даними різних авторів. Точки – експеримент, лінії – розрахунок [5].

На концентраційних залежностях ряду параметрів стану телуриду в області гомогенності сполуки (рис. 2) [9] мають місце характерні їх зміни із особливими точками: максимум коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$ , мінімум ширини рентгенівських ліній  $\beta$ , перегин на кривій мікротвердості  $H_1$ , максимальне відхилення від правила Вегарда на кривій а, а також сповільнення швидкості падіння  $R_x$  після 50,4 ат.% Te.

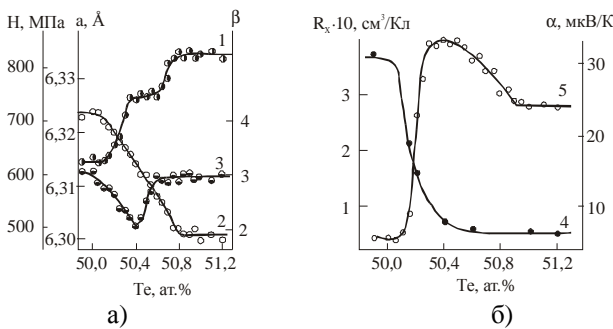


Рис. 2. Залежності мікротвердості ( $H_1$ ), параметра елементарної комірки (а - 2), ширини рентгенівських ліній ( $\beta$  - 3), константи Холла ( $R_x$  - 4) і коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$  - 5) від вмісту Te у сполуці SnTe [9].

Відзначені особливості пов'язують із різною концентрацією вакансій стану  $V_{Sn}$  та різним характером їх розподілу по гратці в області сплавів (50-50,4) ат.% Te і (50,6-50,85) ат.% Te, а також з мінімальними мікронапругами кристала і найменшою ліквідаційною неоднорідністю при складі 50,4 ат.% Te [6-8]. Встановлено [6], що при лінійному зростанні концентрації дірок із збільшенням вмісту телуру в області гомогенності сполуки SnTe (рис.3,б-крива 1) має місце немонотонне зменшення рентгенівської і пікнометричної густини (рис. 3,а - криві 1,2). Концентрація вакансій при цьому зростає (рис. 3, а – крива 3). На кривій залежності кількості носіїв, що припадають на одну вакансію ( $z = \frac{P_H}{N_V}$ ) (рис. 3, б – крива 2) чітко виділяються дві

концентраційні області: до і після 50,4 ат.% Te із переважанням двозарядних  $V_{Sn}^{2-}$  (рис. 3, б – крива 3) і чотиризарядних  $V_{Sn}^{4-}$  (рис. 3, б – крива 4) вакансій стану відповідно [6-8]. Щодо хімічного зв'язку, то сполука SnTe відноситься до напівпровідників зі змішаним йонно-ковалентним зв'язком із переважанням йонної складової. Про це, зокрема, свідчить близьке значення суми йонних радіусів Sn і Te (3,33 Å) із вимірюваним експериментально параметром елементарної комірки (3,15 Å) [1].

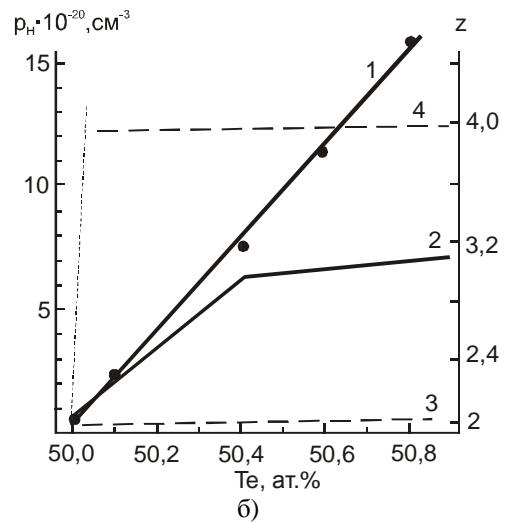
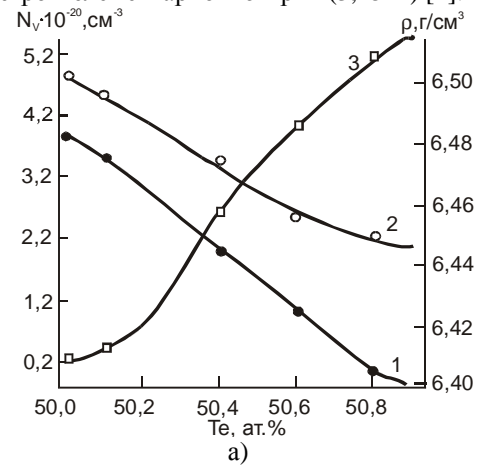
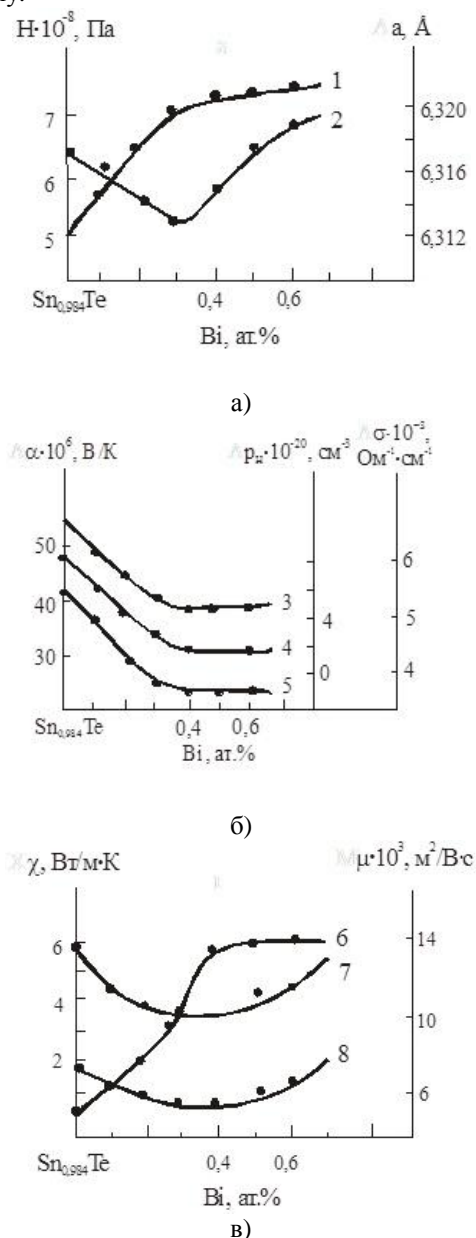


Рис. 3. Залежності: (а) - пікнометричної ( $\rho_p$  - 1), рентгенівської ( $\rho_r$  - 2) густин та концентрації вакансій ( $N_v$  - 3); (б) - концентрації носіїв струму ( $\rho_H$  - 1), кількості носіїв струму на одну одну вакансію ( $z$  - 2) отриманих на основі еспериментальних вимірювань та припущенні домінування двозарядних ( $V_{Sn}^{2-}$  - 3) та чотиризарядних ( $V_{Sn}^{4-}$  - 4) вакансій стану SnTe відповідно [6].

Вплив домішки вісмуту на властивості SnTe було розглянуто раніше у роботі [10]. Так, зокрема, авторами показано, що при легуванні до 0,4 ат.% Ві має місце зростання параметра ґратки (а) і рухливості носіїв ( $\mu$ ) при спаданні їх концентрації ( $\rho_H$ ), питомої електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ ), ґраткової теплопровідності ( $\chi_{gr}$ ) і мікротвердості (H) (рис. 4). Зміна характеру відзначених параметрів в

області (0,4-0,6) ат.% Ві, на думку дослідників, свідчить або про межу області гомогенності, або про початок процесів комплексоутворення [10]. У роботі [6-8] стверджується, що до вмісту 1,5 ат.% Ві має місце механізм заміщення домішкою катіонних вузлів кристалічної ґратки SnTe, а при (1,5-2) ат.% Ві процеси комплексоутворення  $(\text{Bi}^{+3} \cdot \text{V}_{\text{Sn}}^{2-})^+$  та виділення фази  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при вмісті Ві більше 2 ат.%. Від себе зауважимо, що неоднозначність висновків може бути пов'язана із впливом як технологічних факторів синтезу, так і неоднаковими температурними режимами гомогенізаційного відпалу.



**Рис. 4.** Залежності: (а) – параметра елементарної комірки ( $a$  - 1), мікротвердості ( $H$  - 2); (б) – питомої електропровідності ( $\sigma$  - 3), концентрації носіїв струму ( $p$  - 4), коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$  - 5), (в) – рухливості носіїв ( $\mu$  - 6), загальної ( $\chi$  - 7) та ґраткової ( $\chi$  - 8) теплопровідності стануму телуриду від вмісту вісмуту [10].

## II. Методика експерименту.

Синтез станум телуриду, бездомішкового та легуваного вісмутом в кількості 1; 1,5; 2 ат.%, проводили методом сплавлювання чистих компонентів високого класу чистоти взятих у відповідних співвідношеннях у кварцових ампулах вакуумованих до тиску  $2 \cdot 10^{-4}$  Па. Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру (0,05-0,5) мм, пресували під тиском 0,5 ГПа. Отримані циліндричної форми зразки з  $d=5$  мм та  $h \approx 8$  мм піддавали відпалу на повітрі при температурі  $T=500$  К на протязі 5 год.

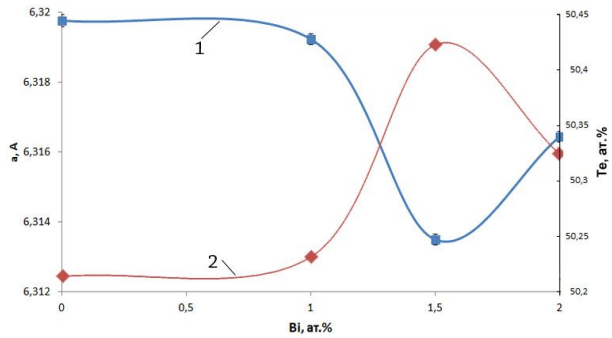
Величину коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  і питому електропровідність  $\sigma$  визначали за стандартною методикою. Зразок розміщували між двома мідними стержнями поміщеними у піч, яка його нагріває до заданої температури. Градієнт температури на зразку ( $\approx 10^\circ \text{C}$ ) створювався додатковою пічкою на одному з мідних стержнів. Вимірювання температури проводили двома хромель-алюмелевими термопарами, поміщеними в отвори у зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку при пропусканні через нього постійного струму. При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмопровід.

Для рентгенівських досліджень об'ємні зразки розтирали в агатовій ступці. Отриманий порошок наносився рівномірним шаром на спеціальну аморфну плівку для експериментів на проходження за допомогою аморфного клею та фіксувався іншою плівкою у спеціальному кюветі.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробних фірма «STOE & Cie GmbH», Німеччина) з лінійними позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє, методом проходження ( $\text{CuK}\alpha_1$  – випромінювання; увігнутий Ge – монохроматор (111) типу Іоганна;  $2\theta/\omega$  – сканування, інтервал кутів  $10.000 \leq 2\theta \leq 125.185$ ) з кроком 0.01520; крок детектора 0.48020, час сканування в кроці 100-230 с, температура при зйомці  $T=(297,6 \pm 0,3)\text{K}$ ,  $U=40$  кВ,  $I=35$ мА. Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначено шляхом розрахунку логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий та робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) та NIST SRM 676 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4). Уточнення кристалічної структури фаз проведено методом Рітвельда з використанням функції профілю pseudoVoigt за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30).

Досліджені зразки чистого станум телуриду та з вмістом домішки у відзначеному вище концентраційному діапазоні, виявилися однофазними структурного типу NaCl, просторова група Fm-3m. Результати проведених рентгенографічних досліджень залежності параметра елементарної комірки від вмісту вісмуту синтезованих матеріалів представлені на рис. 5. Визначена залежність  $a(\text{Bi})$  є немонотонною з мінімумом в околі 1,5 ат.%. Останнє є характерним і для визначених експериментальних концентраційних залежностей термоелектричних параметрів SnTe:Bi (рис. 6).



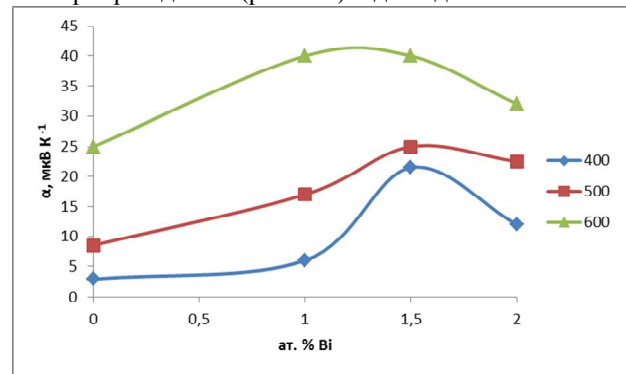
**Рис. 5.** Залежність параметра елементарної комірки (1) та вмісту Te (2), розрахованого згідно формули (1) досліджуваних зразків SnTe:Bi від концентрації домішки Bi.

Так, зокрема, при введенні 1,5 ат.%. Bi відбувається різке зменшення питомої електропровідності матеріалу до значення  $\approx 200(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  (рис. 6, б). Коефіцієнт термо-ЕРС для даного зразка при низьких температурах ( $\approx 400$  К) практично не змінюється у порівнянні зі зразком складу 1,0 ат.%. Bi, а в області високих температур суттєво зростає (рис. 6 а). Подальше збільшення кількості введеного вісмуту призводить до порівняно незначного збільшення величини питомої електропровідності та зменшення коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 6 а,б). Аналогічні зміни характерні і для питомої термоелектричної потужності (рис. 6 в).

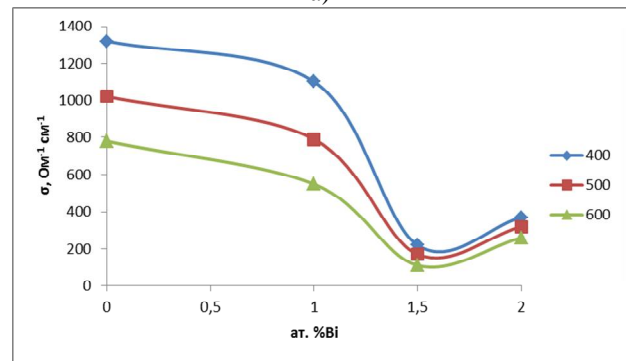
### III. Обговорення результатів досліджень

Наведений на рис. 5 і рис. 6 характер концентраційних змін досліджуваних параметрів легованого вісмутом станум телуриду SnTe:Bi свідчать про складну взаємодію між атомами бісмуту та власними точковими дефектами кристалічної ґратки матриці. Можна припустити, що до концентрації 1,5 ат.%. Bi домінують як механізм заміщення катіонних вузлів  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Sn}}^{1+}$ , так і розширення області гомогенності на боці халькогену із утворенням вакансій у підґратці металу  $V_{\text{Sn}}(V_{\text{Sn}}^{2-}, V_{\text{Sn}}^{4-})$ . Відзначені механізми добре пояснюють спостережувані зменшення параметра елементарної комірки  $a$  (рис. 5) і величини питомої електропровідності  $\sigma$  (рис. 6, б). Зауважимо, що якщо нелегованому SnTe із значенням параметра

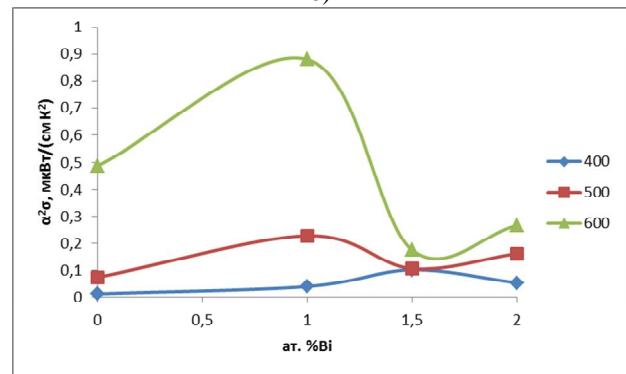
елементарної комірки  $a = 6,319\text{Å}$ , згідно співвідношення (1), відповідає 50,24 ат.%. надстехіометричного телуру, то вже для зразків із вмістом 1,5 ат.%. Bi ( $a = 6,314\text{Å}$ ) область гомогенності зростає до 50,40 ат.%. Te. Це однозначно вказує на вакансійний механізм дефектоутворення. Якщо б при легуванні утворення вакансій не відбувалось, то параметр елементарної комірки повинен зрости, оскільки йонний радіус  $\text{Bi}^{3+}$  (1,2Å) є більший за йонний радіус  $\text{Sn}^{2+}$  (1,02Å) [4]. З ростом концентрації домішки процеси самокомпенсації посилюються, вакансії утворюються активніше, що й змінює швидкість зменшення величини  $a$  (рис. 5) і питомої електропровідності (рис. 6-б) відповідно.



а)



б)



в)

**Рис. 6.** Концентраційні залежності коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$  - а), питомої електропровідності ( $\sigma$  - б) та питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$  - в) легованого вісмутом станум телуриду SnTe:Bi від вмісту Bi за різних температур  $T$ , К: 400; 500; 600.

При значних концентраціях вісмуту ( $\geq 1,5$  ат.%) останній, через свої амфотерні властивості, вже буде

заміщати телур в аніонній підґратці. Оскільки бісмут у вузлах телуру наймовірніше є однократно йонізованим акцептором  $\text{Bi}_{\text{Te}}^{1-}$ , то заповнення аніонних вузлів бісмутом при вмісті  $\geq 1,5$  ат.% зумовлює збільшення концентрації дірок, а, отже, і питомої електропровідності, що й має місце на експерименті (рис. 6 - б). Ріст параметра елементарної комірки при таких концентраціях домішки (рис. 5), очевидно, зумовлений тим, що йонний радіус  $\text{Bi}^{3-}$  (2,13Å) є більшим за йонний радіус  $\text{Te}^{2-}$ .

Таким чином, результати рентгенографічних досліджень і вимірювання електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС однозначно свідчать про те, що у діапазоні концентрацій 1,0-1,5 ат.% Ві відбувається зміна механізму входження домішки у кристалічну ґратку SnTe.

## Висновки

1. На основі аналізу літературних джерел встановлено, що SnTe характеризується областю гомогенності, яка цілком зміщена в бік телуру, що є причиною утворення значних концентрацій вакансій у катіонній підґратці та р-типу провідності.
2. Експериментально показано, що концентраційні залежності параметра ґратки (a) та питомої електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ ) та питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) SnTe:Bi від вмісту легуючої домішки вісмуту

мають складний характер із екстремальними точками при 1,5 ат.% Ві.

2. Встановлено, що при легуванні станум телуриду вісмутом до концентрації 1,5 ат.% Ві атоми домішки розташовуються у вузлах катіонної підґратки із одночасним формуванням додаткових вакансій стануму, а при вищих концентраціях (1,5-2,0) ат.% Ві – у вузлах аніонної підґратки.
3. Показано, що введення вісмуту в кількості 1,0 ат.% Ві призводить до збільшення термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) станум телуриду при температурах в околі 600 К від значень  $\approx 0,4$  мкВт/(см·К<sup>2</sup>) для бездомішкового SnTe до  $\approx 0,9$  мкВт/(см·К<sup>2</sup>) для легованого SnTe. Дані значення відповідають параметрам промислово використовуваних термоелементів на основі станум телуриду.

*Автори висловлюють вдячність Криському Ц.А. (Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка) за допомогу при синтезі матеріалів, а також Мудрому С.І. (Львівський національний університет ім. Івана Франка) за рентгенографічні дослідження.*

*This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace" (NATO SPS 984536).*

- [1] V.M. Shperun, D.M. Freik, V.V. Prokopiv. Telurid olova. fiziko-ximichni vlastivosti. Ivano-Frankivsk: Plaj, 2002. 250 s.
- [2] D.M. Freik, M.O. Galushak, I.M. Ivanyshyn, V.M. Shperun., R.I. Zapuklyak, M.V. Pyts. Thermoelectric properties of solid solution based on the telluride of tin// Semiconductor physics. Quantum electronics and optoelectronics. – Kyiv, 2000. – v.3, №3. – p. 287-290.
- [3] M.O. Galushak, D.M. Freik, I.M. Ivanyshyn, A.V. Lysak, M.V. Pyts. Thermoelectric properties and defective subsystem in doped telluride of tin// Journal of thermoelectricity. – 2000. №1. – p.43-51.
- [4] N.X. Abrikosov, L.E. Shemilova. Poluprovodnikovye materialy na osnove soedinenij AIVBVI. M. Nauka. 1975. 194s.
- [5] V.L. Kuznecov. Kriticheskaya ochenka, optimizaciya fazovoj diagrammy i termodinamicheskix svojstv v sisteme Sn-Te// Neorganicheskie materialy,. 32(3), ss. 261-272 (1996).
- [6] D.M. Freik, I.M. Ivanishin. Fiziko-himichni vlastivosti i dominuyuchi defekti u kristalax sistem Sn-Sb-Te, Sn-Bi-Te// Fizika i himiya tverdogo tila. – 2006. – t.7, №2. – s 289-296.
- [7] D.M. Freik, I.M. Ivanishin, L.J. Meznilovska. Zaryadovij stan vakansij i vlasni tochkovi defekti monoteluridu olova// Fizika i himiya tverdogo tila. – 2003. t – 4, №4. – s. 700-706.
- [8] D.M. Freik, I.M. Ivanishin, M.O. Galushak, R.YA. Mihajlenka. Termoelektricheskie svojstva i kristallokvazihimiya defektnoj podsistemy v splavax na osnove tellurida olova // Termoelektrichestvo. – 2001. №2. – s. 78-85.
- [9] E.I. Rogacheva, G.V. Gorne, C.A. Laptev. Koncentracionnye zavisimosti svojstv v oblasti gomogenosti SnTe // Izv. AN SSSR, Neorganich. materialy, 1986, t.22, №1, s.41-44.
- [10] N.I. Dzyubenko, E.I. Rogacheva, V.M. Kosevich, S.A. Laptev, A.V. Arankin. Vliyanie indiya, galliya, surmy i vismuta na svojstva tellurida olova // Izv. AN SSSR. Neorganicheskie. materialy,. 19 (9), ss. 1457–1461 (1983).

O.M. Matkivsky, D.M. Freik, I.V. Gorichok, G.Ya. Gurgula

## **Physical-Chemical Properties and Mechanisms of Tin Telluride Doped by Bismuth**

*Physical-Chemical institute, Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

The analysis of features of equilibrium diagrams and homogeneity range of the compound SnTe, character defective subsystem of crystal structure, physical and chemical properties of SnTe and SnTe:Bi are shown. On the basis of experimental studies of the concentration dependence of the lattice constant and thermoelectric parameters of SnTe: Bi and defined possible mechanisms of the interaction between dopant and main matrix: metal chalcogen substitution and increasing of the homogeneity range with formation of vacancies in cationic sublattice.

**Keywords:** thermoelectricity, Tin Telluride, doping.