

Л.Й. Межиловська, Н.І. Дикун, Л.В. Туровська
**Механізми акцепторного легування натрієм
термоелектричного пюмбум телуриду PbTe:Na**

*Фізико-хімічний інститут
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025, e-mail: freik@pu.if.ua*

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для механізмів легування Na кристалів PbTe, що чинить акцепторну дію: утворення нейтральних комплексів із міжвузловим Натрієм і вакансій Пюмбуму та наявність антиструктурних дефектів у катіонній підгратці, а також утворення нейтральних комплексів $[V_{Pb}^{2-}(Na^+)_2]^x$ і вакансій Телуру, що частково іонізуються. Розраховано залежності концентрації дефектів і холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту легуючої домішки та величини відхилення від стехіометричного складу у базовому матеріалі.

Ключові слова: пюмбум телурид, легування, кристалоквазіхімія, точкові дефекти.

Стаття поступила до редакції 12.04.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Термоелектричні матеріали характеризують наступними параметрами [1]: термоелектрична добротність $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$ (K^{-1}); безрозмірна термоелектрична добротність ZT ; коефіцієнт термоелектричної потужності $PF = \alpha^2 \sigma$ ($Вт \cdot м^{-1} \cdot K^{-2}$), температурний коефіцієнт $TRF = \alpha^2 \sigma T$ ($Вт \cdot м^{-1} \cdot K^{-1}$). Тут α – коефіцієнти термо-е.р.с. ($В \cdot K^{-1}$), σ – питома електропровідність ($Ом^{-1} \cdot м^{-1}$), χ – коефіцієнт теплопровідності ($Вт \cdot м^{-4} \cdot K^{-1}$), T – абсолютна температура (K).

До перспективних (у сенсі практичного використання) слід віднести термоелектричні матеріали, для яких $Z \approx 2,75 \cdot 10^{-3} K^{-1}$, $ZT \approx 1$, $PF \approx 0,004 Вт \cdot м^{-1} \cdot K^{-2}$, $TRF \approx 1,2 Вт \cdot м^{-1} \cdot K^{-1}$.

Створені на їх основі пристрої – генератори електричної потужності, холодильники – відзначаються статичністю, відсутністю рухомих частин, не мають шумових ефектів і можуть працювати у широкому діапазоні температур.

Пюмбум телурид – один з перших напівпровідників, який вивчався в середині минулого століття у зв'язку із відродженням інтересу до термоелектрики [2].

Він вигідно відрізняється своїми властивостями через велике значення відношення рухливості носіїв (μ) до ґраткової теплопровідності (χ_r), що визначає суттєве зростання термоелектричної добротності [3]:

$$ZT = \text{const} \cdot (m/m_0)^{\frac{3}{2}} \mu \chi_r^{-1} T^{\frac{5}{2}}.$$

Збільшення відношення рухливості носіїв струму до теплопровідності можна досягти за допомогою введення атомів домішок, що призводить до зростання розсіювання фононів і суттєвого зменшення χ_r .

У роботі систематизовано результати дослідження термоелектричного пюмбум телуриду, легованого класичною домішкою – натрієм, яка є абсолютним акцептором. Представлено кристалохімічні механізми процесів легування.

I. Механізми легування

Транспортні процеси у напівпровідниках у значній мірі визначаються енергетичним спектром носіїв у забороненій зоні. Зрозуміло, що великі значення ZT вимагають значних величин α і σ , які є чутливими до природи електронних станів біля забороненої зони.

Для пюмбум телуриду із складним спектром власних нестехіометричних дефектів було початкове переконання про існування неглибоких рівнів у забороненій зоні. Однак, як показали експерименти, їх не було виявлено. Більш реалістична модель пов'язана із існуванням глибоких рівнів, які розміщені поза забороненою зоною. При цьому важливим питанням є виявлення трансформації енергетичних рівнів при легуванні.

У сполучі PbTe $6s^2$ і $5s^2$ електронні стани атомів Pb і Te повністю заповнені, а валентна зона і зона провідності утворені незаповненими $6p^2$ і $5p^2$ станами відповідно. Між атомами Pb–Te сполуки існує змішаний іонно-ковалентний зв'язок. Утворення вакансій у катіонній підгратці чи його заміна одновалентною домішкою (Na) призводить до зміни як заряду, так і характеру ковалентного зв'язку із сусіднім атомом Te, а також збурення валентної зони. При цьому, якщо атоми Na і віддають по одному електрону, коли заміщають Pb (який є двовалентним), вони компенсують тільки одну дірку і тому діють як акцептори [4].

Що стосується кристалохімічного механізму акцепторної дії Na, то він носить дискусійний характер і до кінця не вивчений. Так, зокрема, автори [5] вважають, що при введенні Na разом із рівним числом атомів халькогену два атоми Натрію створюють повністю насичені зв'язки тільки із одним атомом Телуру за схемою: $2NaTe = Na_2Te + Te$. Ненасичені зв'язки іншого атома Te і обумовлюють акцепторну дію, створюючи дві дірки у валентній зоні. Кристалохімічна аналогія цього механізму полягає в утворенні негативних двозарядних вакансій у катіонній підгратці. Що стосується розміщення атомів Na, то найбільш імовірно вони займають міжвузлові положення і утворюють із вакансіями Плюмбуму нейтральні комплекси $[V_{Pb}^{2-}(Na_i^{1+})_2]^x$. Ці припущення ми використали для побудови одного з кристалохімічних механізмів легування (механізм А).

Акцепторну дію натрію у плюмбум телуриді в даній роботі, крім цього, ми пояснили також утворенням нейтрального комплексу іонізованим Na_i^{1+} із вакансією Плюмбуму при наявності нейтральних вакансій Телуру V_{Te}^x (механізм В).

Необхідно, крім того, звернути увагу на ще один факт. Автори роботи [5] відзначають, що при легуванні Na має місце „відставання” росту концентрації дірок у плюмбум телуриді від вмісту натрію. Це пов'язують із можливою локалізацією дірок на певних структурних дефектах [5]. Такими дефектами можуть

бути антиструктурні дефекти: нейтральні атоми Телуру у катіонній підгратці Te_{Pb}^x . Механізм їх утворення наступний. Локалізацію двох дірок можна уявити як утворення нейтрального атома Телуру за рахунок втрати двох електронів, який і займає вакансію Плюмбуму. В результаті такого одного переходу зникають дві вакансії у катіонній підгратці: одна, що зайнята атомом Телуру, а друга, від якої „пішов” цей атом, скомпенсована утвореною вакансією халькогена.

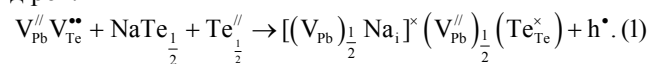
У запропонованому нами механізмі легування локалізацію дірок можна пов'язати з частковою іонізацією нейтральних вакансій Телуру $2V_{Te}^x \rightarrow V_{Te}^x + V_{Te}^{2+} + 2e^-$. У цьому випадку утворені вільні електрони рекомбінують із дірками, що також зумовлює зменшення ефективності акцепторної дії Na.

II. Кристалоквазіхімічні формули

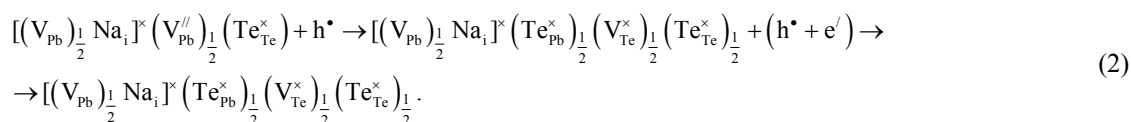
Запропонований раніше [6] кристалоквазіхімічний метод опису дефектної підсистеми кристалів полягає в суперпозиції кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполук, утворених на основі антиструктури основної матриці. Для плюмбум телуриду антиструктурою є галеніт $V_{Pb}''V_{Te}^{''}$, де V_{Pb}'' , $V_{Te}^{''}$ – вакансії Pb і Te відповідно, "''" і "•" – негативний і позитивний заряди відповідно.

Механізм А: $2NaTe \rightarrow Na_2Te + Te$.

Суперпозиція легуючої домішки і антиструктури описує утворення комплексу $[(V_{Pb})_{\frac{1}{2}}Na_i]^x$ і вільних дірок:

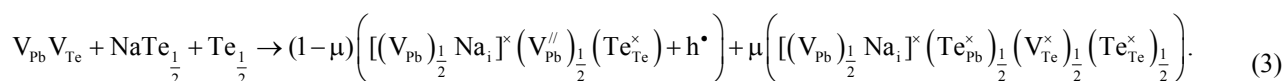


Локалізацію дірок на дефекті можна представити у вигляді ряду наступних кристалоквазіхімічних перетворень



Тоді остаточно отримуємо такий легуючий кластер, в якому враховано як акцепторну дію натрію,

так і процес локалізації дірок:



Кристалоквазіхімічні формули для кристалів n-

PbTe:Na:

$$\begin{aligned}
& \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\alpha\sigma}^x \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' \text{V}_{\alpha\sigma\delta}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\alpha}^x \text{V}_{\alpha}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma}'' \right)_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e' \right\} + \\
& + x \left\{ (1-\mu) \left[\left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \left(\text{V}_{\text{Pb}}'' \right)_{\frac{1}{2}} \text{Te}_{\text{Te}}^x + \text{h}^\bullet \right] + \mu \left[\left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \left(\text{Te}_{\text{Pb}}^x \right)_{\frac{1}{2}} \left(\text{V}_{\text{Te}}^x \right)_{\frac{1}{2}} \left(\text{Te}_{\text{Te}}^x \right)_{\frac{1}{2}} \right] \right\} \rightarrow \\
& \rightarrow \left[\text{Pb}_{1-\alpha\sigma}^x \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)+\frac{1}{2}(1-\mu)x}'' \text{V}_{\alpha\sigma\delta}' \text{Te}_{\frac{1}{2}\mu x}^x \right]_{\text{Pb}} \left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \left[\text{Te}_{1-\alpha+(1-\frac{1}{2}\mu)x}^x \text{V}_{\frac{1}{2}x(1-\mu)}^x \text{V}_{\alpha}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma}'' \right)_i + \\
& + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e' + (1-\mu)x\text{h}^\bullet
\end{aligned} \tag{4}$$

і p-PbTe:Na:

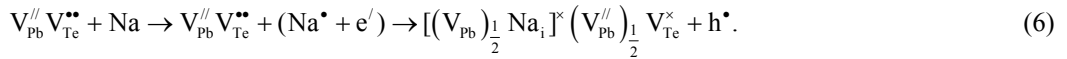
$$\begin{aligned}
& \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}'' \text{V}_{\beta\delta}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma}^x \right)_i + \beta(2 - 2\gamma - \delta)\text{h}^\bullet \right\} + \\
& + x \left\{ (1-\mu) \left[\left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \left(\text{V}_{\text{Pb}}'' \right)_{\frac{1}{2}} \text{Te}_{\text{Te}}^x + \text{h}^\bullet \right] + \mu \left[\left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \left(\text{Te}_{\text{Pb}}^x \right)_{\frac{1}{2}} \left(\text{V}_{\text{Te}}^x \right)_{\frac{1}{2}} \left(\text{Te}_{\text{Te}}^x \right)_{\frac{1}{2}} \right] \right\} \rightarrow \\
& \rightarrow \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)+\frac{1}{2}(1-\mu)x}'' \text{V}_{\beta\delta}' \text{Te}_{\frac{1}{2}\mu x}^x \right]_{\text{Pb}} \left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma+(1-\frac{1}{2}\mu)x}^x \text{V}_{\frac{1}{2}x(1-\mu)}^x \text{V}_{\beta\gamma}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma}^x \right)_i + \\
& + \{ \beta(2 - 2\gamma - \delta) + (1-\mu)x \} \text{h}^\bullet.
\end{aligned} \tag{5}$$

Тут x – частка легуючої домішки (Na), α (β) – величина початкового відхилення від стехіометричного складу на бік Pb (Te), δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій Плюмбуму, σ (γ) –

частка міжвузлових атомів Pb (Te), e' – електрони,

h^\bullet – дірки, μ – величина локалізації дірок.

Механізм V : Акцепторна дія натрію:



Локалізація дірок:

$$\begin{aligned}
& \left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \left(\text{V}_{\text{Pb}}'' \right)_{\frac{1}{2}} \left(\text{V}_{\text{Te}}^x \right) + \text{h}^\bullet \rightarrow \left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \left(\left(\text{V}_{\text{Pb}}'' \right)_{\frac{1}{2}} \left(\text{V}_{\text{Te}}'' \right)_{\frac{1}{2}} \right) \left(\text{V}_{\text{Te}}^x \right)_{\frac{1}{2}} + (\text{h}^\bullet + e') \rightarrow \\
& \rightarrow \left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \left(\text{V}_{\text{Te}}^x \right)_{\frac{1}{2}}.
\end{aligned} \tag{7}$$

Легуючий кластер:

$$\text{V}_{\text{Pb}} \text{V}_{\text{Te}} + \text{Na} \rightarrow (1-\mu) \left[\left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \left(\text{V}_{\text{Pb}}'' \right)_{\frac{1}{2}} \left(\text{V}_{\text{Te}}^x \right) + \text{h}^\bullet \right] + \mu \left[\left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \left(\text{V}_{\text{Te}}^x \right)_{\frac{1}{2}} \right]. \tag{8}$$

Тоді кристалоквазіхімічна формула для n-PbTe:Na:

$$\begin{aligned}
 & [\text{Pb}_{1-\alpha\sigma}^x \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha\sigma\delta}^{\prime}]_{\text{Pb}} [\text{Te}_{1-\alpha}^x \text{V}_{\alpha}^{\bullet\bullet}]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha\sigma}^{\bullet\bullet})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e' + \\
 & + x \left\{ (1-\mu) \left[\left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x (\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime})_{\frac{1}{2}} (\text{V}_{\text{Te}}^x) + h^{\bullet} \right] + \mu \left[\left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x (\text{V}_{\text{Te}}^x)_{\frac{1}{2}} \right] \right\} \rightarrow \\
 & \rightarrow [\text{Pb}_{(1-\alpha\sigma)}^x \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)+\frac{1}{2}(1-\mu)x}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha\sigma\delta}^{\prime}]_{\text{Pb}} \left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x [\text{Te}_{1-\alpha}^x \text{V}_{\alpha}^{\bullet\bullet} \text{V}_{(1-\frac{1}{2}\mu)x}^x]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha\sigma}^{\bullet\bullet})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e' + x(1-\mu)h^{\bullet}.
 \end{aligned} \tag{9}$$

Аналогічно для p-PbTe:Na:

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}^{\bullet\bullet} \right]_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^{\bullet} \right\} + \\
 & + x \left\{ (1-\mu) \left[\left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x (\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime})_{\frac{1}{2}} (\text{V}_{\text{Te}}^x) + h^{\bullet} \right] + \mu \left[\left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x (\text{V}_{\text{Te}}^x)_{\frac{1}{2}} \right] \right\} \rightarrow \\
 & \rightarrow \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)+\frac{1}{2}(1-\mu)x}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}^{\bullet\bullet} \text{V}_{(1-\frac{1}{2}\mu)x}^x \right]_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta\gamma}^x)_i + [\beta(2-2\gamma-\delta) + x(1-\mu)]h^{\bullet}.
 \end{aligned} \tag{10}$$

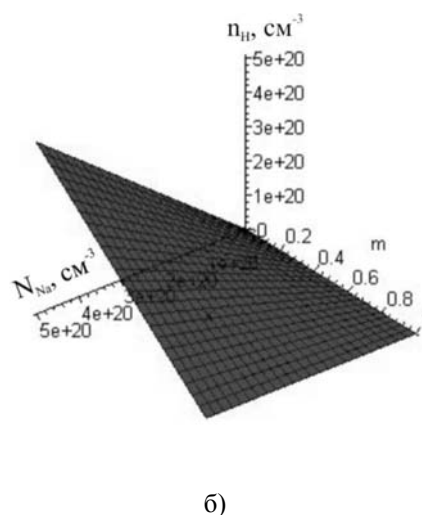
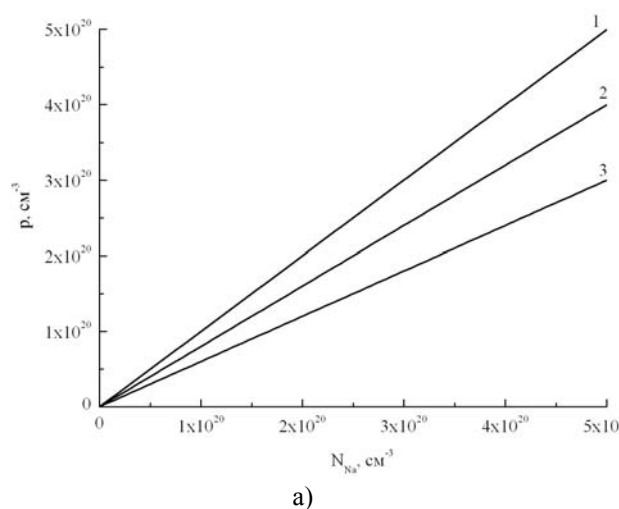


Рис. 1. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів PbTe:Na від концентрації легуючої домішки N_{Na} для різного значення μ : 0 (1); 0,2 (2); 0,4 (3). Механізм А.

Рис. 2. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів PbTe:Na від концентрації легуючої домішки N_{Na} і значення μ . Механізм А.

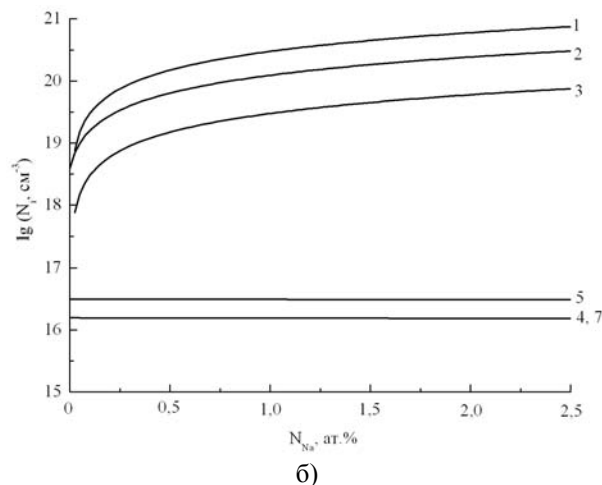
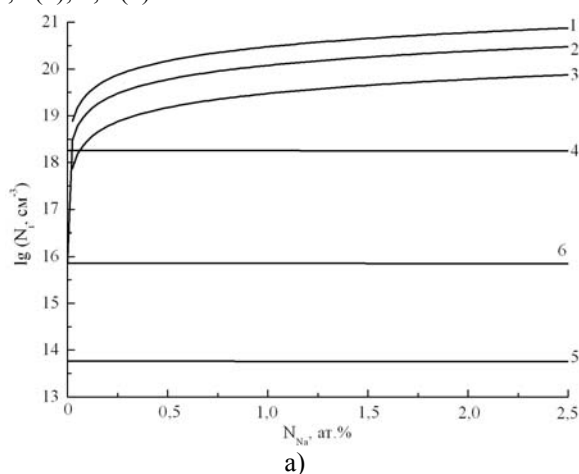


Рис. 3. Залежність концентрації дефектів (N_i) від вмісту натрію N_{Na} для кристалів n-PbTe:Na (а) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$; $\mu = 0,2$), p-PbTe:Na (б) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$; $\mu = 0,2$): 1 – $\left[\left[(\text{V}_{\text{Pb}})_{\frac{1}{2}} \text{Na}_i \right]^x \right]$, 2 – $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$, 3 – $[\text{Te}_{\text{Pb}}^x]$, 4 – $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$, 5 – $[\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}]$, 6 – $[\text{Pb}_i^{2+}]$, 7 – $[\text{Te}_i^x]$. Механізм А.

Результати розрахунків та їх аналіз

Запропоновані кристалоквазіхімічні формули для різних механізмів легування кристалів $n\text{-PbTe}\langle\text{Na}\rangle$ та $p\text{-PbTe}\langle\text{Na}\rangle$ (4), (9) і (5), (10) відповідно дають можливість розрахувати як концентрацію самих дефектів N_i , так і холлівську концентрацію носіїв струму n_H , а також їх залежності як від вмісту легуючої домішки (x), так і від величини локалізації дірок (μ).

Так, зокрема, згідно кристалоквазіхімічної формули $n\text{-PbTe}\langle\text{Na}\rangle$ для механізму А (4) повне рівняння електронейтральності буде:

$$q_n n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}''] + q_{V_{Te}''} [V_{Te}''] = q_p p + q_{Pb_i^{**}} [Pb_i^{**}] + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}] + q_{Pb_i^{**}} [Pb_i^{**}],$$

де $n = A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)$, $[V_{Pb}''] = A\alpha\sigma(1-\delta) + \frac{1}{2}(1-\mu)x$,

$[V_{Te}''] = A\alpha\sigma\delta$, $p = A(1-\mu)x$, $[V_{Te}^{**}] = A\alpha$,

$[Pb_i^{**}] = A\alpha\sigma$, $q_n = q_{V_{Pb}''} = q_p = 1$,

$q_{V_{Pb}''} = q_{V_{Te}''} = q_{Pb_i^{**}} = 2$.

Тут $A = \frac{2Z}{a^3} \alpha$, Z – число структурних одиниць в елементарній комірці, a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму визначається співвідношенням:

$$n_H = |n - p| = A |2\alpha + \alpha\sigma\delta - (1-\mu)x|.$$

Аналогічним чином ці залежності можна визначити для $p\text{-PbTe}\langle\text{Na}\rangle$ (5), а також для механізму В (9) і (10).

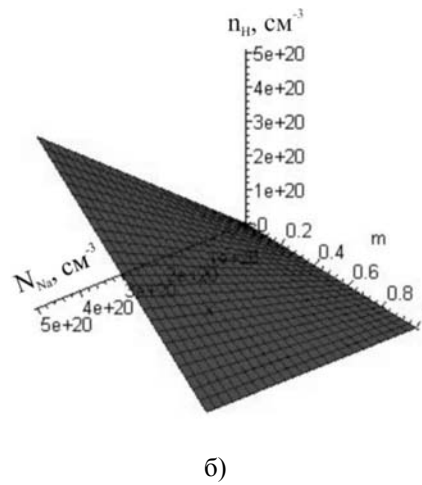
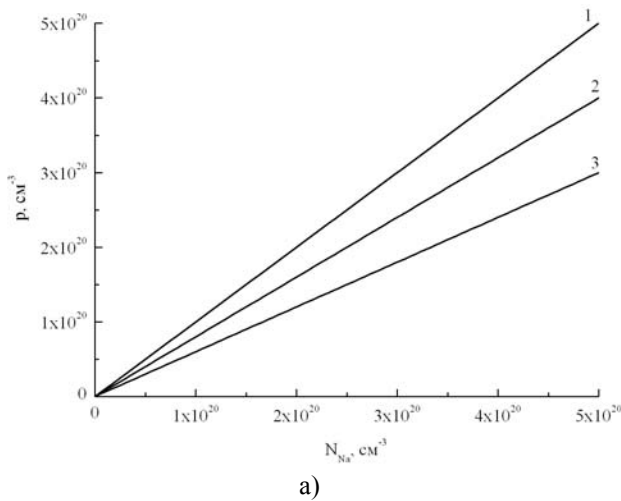


Рис. 4. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів $\text{PbTe}:\text{Na}$ від концентрації легуючої домішки N_{Na} для різного значення μ : 0 (1); 0,2 (2); 0,4 (3). Механізм В.

Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів $\text{PbTe}:\text{Na}$ від концентрації легуючої домішки N_{Na} і значення μ . Механізм В.

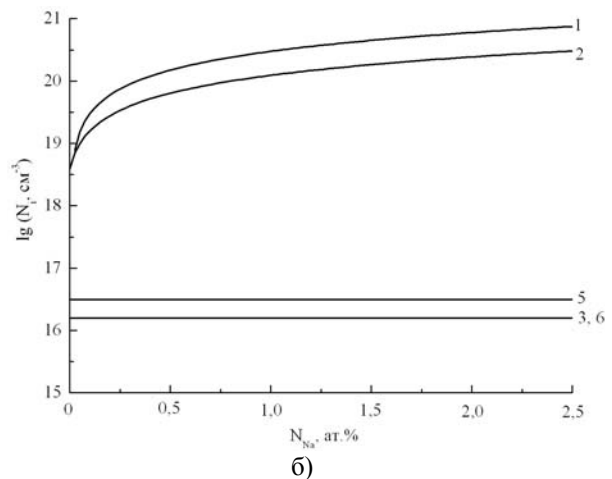
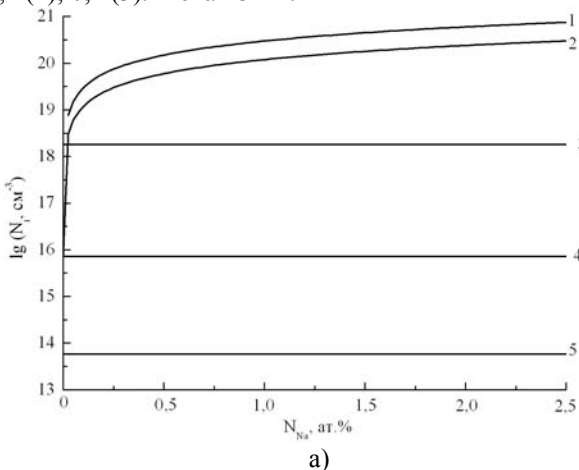


Рис. 6. Залежність концентрації дефектів (N_i) від вмісту легуючої домішки N_{Na} для кристалів $n\text{-PbTe}:\text{Na}$ (а) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$; $\mu = 0,2$), $p\text{-PbTe}:\text{Na}$ (б) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$; $\mu = 0,2$): 1 – $[(V_{Pb})_{\frac{1}{2}} Na_i]^{*}$, 2 – $[V_{Pb}^{2-}]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 4 – $[Pb_i^{2+}]$, 5 – $[V_{Pb}^{1-}]$, 6 – $[Te_i^{*}]$. Механізм В.

Деякі результати проведених розрахунків представлено на рис. 1–6. Аналіз отриманих даних свідчить про наявність загальних тенденцій у змінах холлівської концентрації носіїв струму (n_H) та концент-

рації точкових дефектів і їх комплексів (N_i) для розглянутих механізмів легування. Так, зокрема, для $n\text{-PbTe}:\text{Na}$ має місце зростання n_H із збільшенням концентрації легуючої домішки (рис. 1, 2, 4, 5). При

цьому важливим є те, що із збільшенням локалізації дірок зменшується як сама величина холлівської концентрації для заданої N_{Na} , так і її коефіцієнт концентраційної залежності від вмісту легуючої домішки (рис. 1, 2, 4, 5). Це, зокрема, видно із нахилів прямих $n_{\text{H}} = f(N_{\text{Na}})$ (рис. 1, 4). Крім того, загальною закономірністю є також і те, що збільшення вмісту натрію у сполучі обумовлює зростання концентрації нейтральних комплексів $[V_{\text{Pb}}^{2-}(\text{Na}_i^{1+})_2]^{\times}$ (рис. 3, 6 – крива 1), двозарядних негативних вакансій Плюмбуму $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$ (рис. 3, 6 – крива 2) для обох механізмів легування та антиструктурних дефектів $[\text{Te}_{\text{Pb}}^{\times}]$ для механізму А (рис. 3, 6 – крива 3). Що стосується інших точкових дефектів (V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} , V_{Pb}^{1-} , Te_i^{\times}), то для заданих величин початкового відхилення від стехіометричного складу базової сполуки (α , β), коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану вакансій Pb (δ), частки міжвузлових атомів Pb (σ) і Te (γ) та лока-

лізації дірок (μ) їх концентрація із вмістом Na суттєво не змінюється (рис. 3, 6 – криві 4–7).

При цьому домінуючими зарядженими точковими дефектами у легованих натрієм кристалах n- і p-PbTe:Na є двозарядні негативні вакансії Плюмбуму V_{Pb}^{2-} (рис. 3, 6 – крива 2). Вони і є відповідальними за діркову провідність легованих Na кристалів плюмбум телуриду.

Слід зауважити, що якщо із збільшенням ступеня локалізації дірок ($0, 0 \leq \mu \leq 1, 0$) концентрація антиструктурних дефектів $\text{Te}_{\text{Pb}}^{\times}$, згідно (4) і (5) зростає (механізм А) $[\text{Te}_{\text{Pb}}^{\times}] = \frac{1}{2} A \mu x$, то концентрація нейтральних вакансій Телуру V_{Te}^{\times} , згідно (9) (10), зменшується (механізм В): $[V_{\text{Te}}^{\times}] = A(1 - \frac{1}{2} \mu)x$ як для n-, так і для p-PbTe:Na.

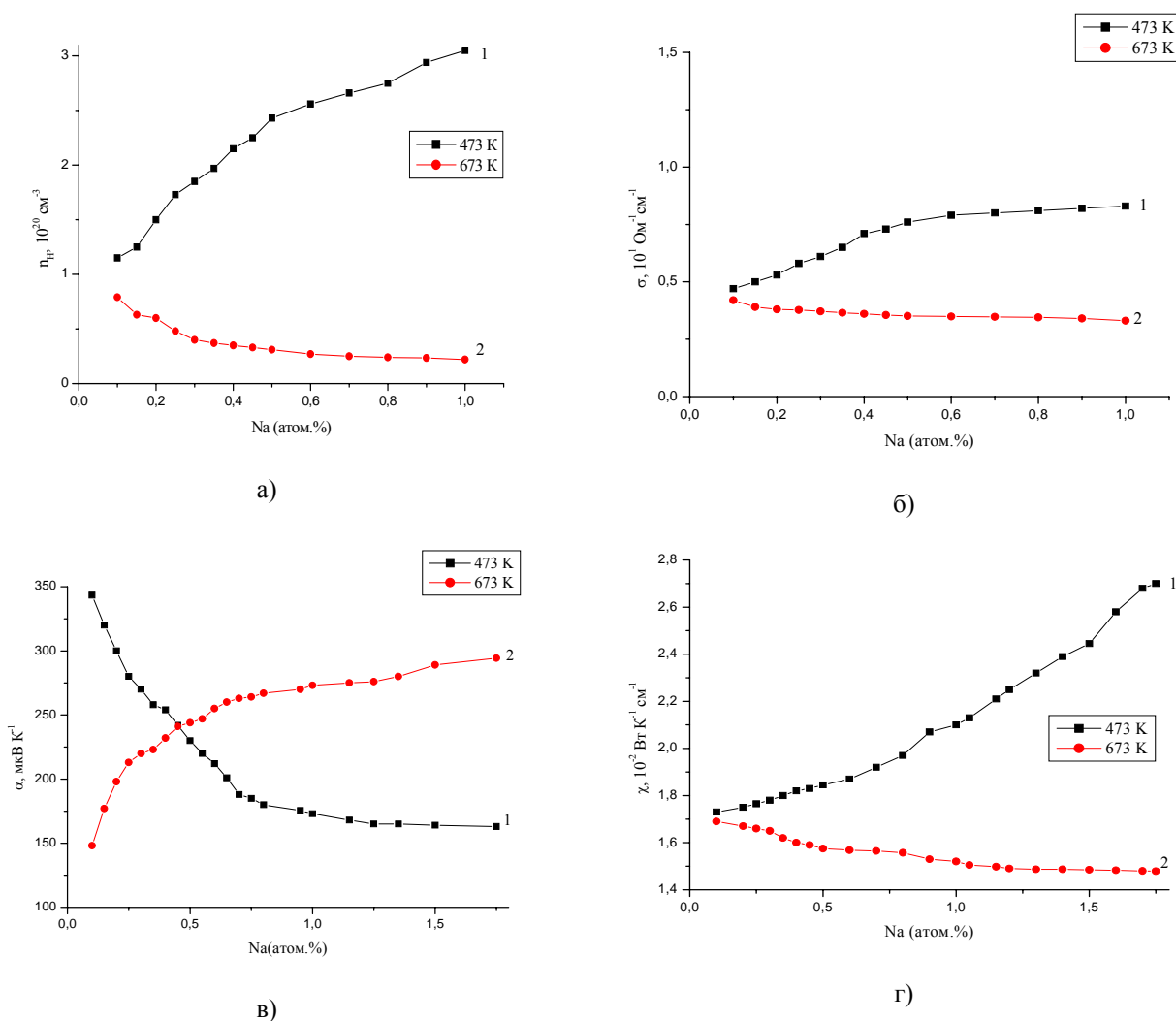
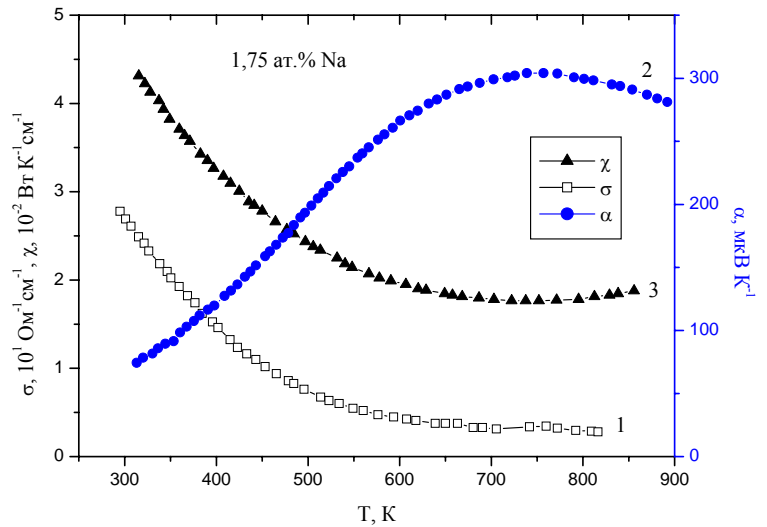
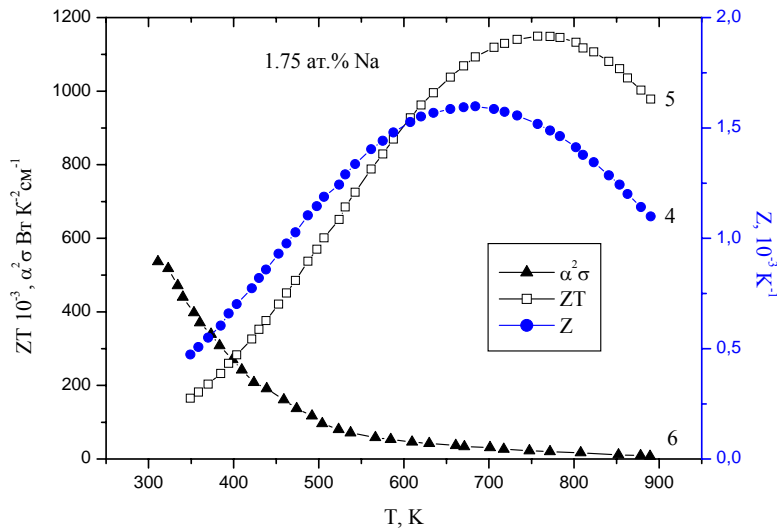


Рис. 7. Залежність холлівської концентрації (n_{H} – а), питомої електропровідності (σ – б), коефіцієнта термо-е.р.с. (α – в), теплопровідності (χ – г) легованого плюмбум телуриду від вмісту домішки Na при 473 K (криві – 1) і 673 K (криві – 2).



а)



б)

Рис.8. Залежність питомої електропровідності (σ – 1), коефіцієнта термо-е.р.с. (α – 2), теплопровідності (χ – 3) та термоелектричної добротності (Z – 4), безрозмірної термоелектричної добротності (ZT – 5), термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$ – 6) легованого натрієм плюмбум телуриду від температури. Концентрація Na – 1.75 ат.%.

Експеримент. Дискусія

Літературні дані [1 – 6] та проведені експериментальні дослідження вказують на складний характер залежності кінетичних коефіцієнтів кристалів PbTe:Na від вмісту легуючої домішки (рис. 7). Він, в першу чергу, залежить від величини N_{Na} , а також температури T . Так, зокрема, якщо при низьких температурах (473 K) чітко виражена тенденція до зростання холлівської концентрації носіїв струму (n_H) і питомої електропровідності (σ) та зменшення коефіцієнта термо-е.р.с. (α) і коефіцієнта теплопровідності від вмісту Na (рис. 7 – криві 1), то вже при 673 K ма-

ють місце протилежні залежності (рис. 7 – криві 2).

Відзначені особливості можна пояснити різним ступенем локалізації дірок на структурних дефектах.

Якщо при низьких температурах, найбільш ймовірно, має місце незначна локалізація дірок, що є причиною зростання їх концентрації із збільшенням вмісту домішки N_{Na} (рис. 7, а – крива 1), то підвищення температури веде до зростання ефективності процесів локалізації дірок і зменшення холлівської концентрації (рис. 7, а – крива 2). Відзначені особливості обумовлені перерозподілом структурних дефектів із підвищенням температури, пов'язаним із локалізацією дірок: зростанням концентрації антиструктурних дефектів (механізм А) чи зменшенням концентрації нейтральних вакансій

Телуру (механізм В) відповідно.

Що стосується домінування того чи іншого механізму легування акцепторною домішкою Na кристалів PbTe (механізм А чи механізм В), то слід відзначити, що модель утворення антиструктурного дефекта Te_{Pb}^{\times} є малоімовірною і енергетично неоправданою. Крім того, відсутнє пряме експериментальне підтвердження його існування. Що стосується нейтральних вакансій Телуру, то вони достатньо добре обгрунтовані термодинамічно і кристалохімічно [6]. При цьому їх іонізація веде до утворення резонансних станів, які взаємодіють із дірками, якщо їх енергія віддалена від рівня Фермі в межах величини kT .

Типові температурні залежності термоелектричних параметрів легуваного натрієм п्लомбум телуриду PbTe:Na наведено на рис. 8. Максимальні значення термоелектричної добротності Z матеріалу припадають на інтервал температур 600 – 650 К (рис. 8 – крива 4). При цьому суттєво зменшується питома електропровідність (рис. 8 – крива 1) і теплопровідність (рис. 8 – крива 3), а коефіцієнт термо-е.р.с. зростає (рис. 8 – крива 2). Останнє відповідає, користуючись запропонованим механізмом легування, значній іонізації дірок та зростанням їх розсіювання на структурних дефектах.

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для легуваних натрієм кристалів п्लомбум телуриду із різним початковим відхиленням від стехіометричного складу n - і p -типу провідності.

2. Розраховано залежності концентрації носіїв струму та структурних дефектів від вмісту легуючої домішки та ступеня локалізації дірок для різних механізмів легування.

3. Показано, що домінуючим механізмом легування є утворення нейтральних комплексів із міжвузлових атомів Na і вакансій Pb за умови існування нейтральних вакансій Телуру, які частково іонізуються.

4. Встановлено, що співвідношення між структурними дефектами та ступенем локалізації дірок залежать від величини легуючої домішки і температури.

5. Оптимальним значенням термоелектричних параметрів відповідає значна локалізація дірок на структурних дефектах при температурі 600 – 650 К.

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

Дикун Н.І. – аспірант фізико-технічного факультету;

Туровська Л.В. – студент фізико-технічного факультету.

- [1] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства*: Справочник. – К.: Наукова думка. С. 676 (1979).
- [2] A.F. Ioffe. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Infosearch, London) (1957).
- [3] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика п्लомбум телуриду та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ, 250 с. (2000).
- [4] Salameh Ahmad, S.D. Mahanti, Khang Hoang, M.G. Kanatzitis. Ab initio studies of electronic structure of defects in PbTe // *PACS number (5)*: 71.555.–I, 71.23.An, 71.20 Nr.
- [5] Г.Т. Алексеєва, Е.А. Гуриєва, П.П. Константинов, Л.В. Прокоф'єва, Ю.И. Равич. Природа центрів локалізації дьрок в халькогенідах свинця с примесью натрия // *Фізика и техника полупроводников*, **31** (5), сс. 528 – 532 (1997).
- [6] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного п्लомбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8** (2), сс. 366 – 373 (2007).

L.Yo. Mezhylovska, N.I. Dykun, L.V. Turovska

The Mechanisms of Acceptor Doping by Sodium of Thermoelectric Lead Telluride PbTe:Na

*Physics-Chemical Institute
at the Vasyl Stefanyk National Prekarpathian University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua*

Crystal-quasichemical formulas of mechanisms of doping by Na of PbTe crystals that make acceptor activity: formation of neutral complexes with interlattice Sodium and vacancies of Lead and presence of antistructural defects in cationic sublattice, and also formation of neutral complexes with interlattice Sodium $[V_{Pb}^{2-} (Na_i^{1+})_2]^{\times}$ and neutral vacancies of Tellurium, which are partially ionized, are offered. Dependences of concentrations of point defects and Hall's concentrations of transmitters of current from maintenance of alloying admixture and of values of deviation from the stoichiometric composition of the base material are calculated.