

УДК 535.3, 535.51

Лілія Туровська, Любов Юрчишин, Інна Андрійшин
*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
м. Івано-Франківськ, Україна*

КРИСТАЛОХІМІЧНІ МОДЕЛІ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ГЕРМАНІЙ, СТАНУМ І ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДІВ

Германій, станум і плюмбум телуриди – середньотемпературні (600-850 К) термоелектричні матеріали, які характеризуються або двосторонньою областю гомогенності, як у PbTe, або повністю зміщеною на боці телуру, як у SnTe, GeTe. Це є причиною утворення значної кількості заряджених дефектів і високої концентрації носіїв. Утворення твердих розчинів та легування активними домішками сприяють зменшенню концентрації носіїв і покращенню термоелектричної добротності матеріалу.

В рамках кристалоквазіхімічного формалізму запропоновано моделі нестехіометричного p- та n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів (V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{-} , V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} , Te_i^0), p-SnTe і p-GeTe ($V_{Sn(Ge)}^{2-}$, $V_{Sn(Ge)}^{4-}$), а також потрійних систем Pb-Ga (In, Tl, Mn, Cr, Sn, Bi, Sb)-Te. На основі розроблених кристалоквазіхімічних формул і рівнянь повної електронейтральності розраховано залежності концентрації точкових дефектів, електронів і дірок, а також холлівської концентрації носіїв струму від величини і характеру відхилення від стехіометрії в основній матриці PbTe і складу твердого розчину.

Встановлено, що донорний (Ga, In) або акцепторний (Tl) вплив домішок III групи Періодичної таблиці у плюмбум телуриді визначається механізмом легування і величиною диспропорціонування їх зарядових станів (+3 і +1 відповідно). За умови превалювання домішки в стані +3 формується матеріал n-типу (PbTe<Ga(In)>), а в стані +1 – p-типу (PbTe<Tl>). Порівнянням результатів експерименту і кристалохімічних розрахунків визначено домінуючі механізми утворення твердих розчинів PbTe-GaTe (InTe, TlTe) і PbTe-Ga₂Te₃ (In₂Te₃, Tl₂Te₃). Показано, що якщо в першому випадку важливу роль відіграє диспропорціонування зарядового стану домішки Ga (In, Tl), то в другому домінує впровадження йонів Ga (In, Tl) у тетраедричне оточення телуру кристалічної структури PbTe.

На основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул твердих розчинів системи Pb-Mn-Te показано, що домінуючим механізмом їх утворення є заміщення йонами Мангану катіонних вакансій у випадку p-PbTe-MnTe і добування підгратки металу у n-PbTe-MnTe. Для твердих розчинів p-PbTe-MnTe₂ (n-PbTe-MnTe₂) переважає механізм заміщення Манганом (IV) вакансій Плюмбуму (добудова катіонної підгратки) з домінуванням точкових дефектів Mn_{Pb}^{2+} і V_{Pb}^{2-} .

Використовуючи метод квазіхімії та кристалоквазіхімічний формалізм, пояснено донорну дію домішки у легуваному хромом плюмбум телуриді та

визначено константу йонізації $Cr_{Pb}^0 = Cr_{Pb}^+ + e^-$. Для твердих розчинів PbTe-CrTe на основі пюмбум телуриду при реалізації механізму заміщення домінують вакансії Пюмбуму для матеріалу р-типу і вакансії Телуру для n-типу, а збільшення вмісту хром телуриду веде до зростання концентрації основних носіїв струму. Зменшення параметра ґратки і концентрації основних носіїв заряду в твердому розчині PbTe-Cr₃Te₄ при збільшенні вмісту легуючої сполуки пояснено механізмом заміщення Хромом Пюмбуму, що обумовлює різке зростання концентрації таких точкових дефектів як Cr_{Pb}^+ , V_{Pb}^{2-} , Cr_{Pb}^0 у матеріалі n-типу і Cr_{Pb}^+ , Pb_i^+ , Cr_{Pb}^0 – р-типу відповідно.

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули легованих перехідними металами (Co, Ni) кристалів пюмбум телуриду. Встановлено, що для PbTe:Co (Ni) домінуючими точковими дефектами, крім власних, є домішкові Co_i^{3+} (Ni_i^{3+}) і Cr_{Pb}^0 (Ni_{Pb}^0), співвідношення між якими обумовлює наявні фізико-хімічні властивості. Визначено значення величин диспропорціонування зарядового стану домішок перехідних металів та їх вплив на реалізацію конверсії типу провідності.

В рамках кристалоквазіхімічного формалізму проведено аналіз дефектної підсистеми кристалів в системах Pb-Bi (Sb)-Te. Домішки Sb и Bi в PbTe є донорами, причому частка електрично активних атомів значно менша одиниці, що може свідчити про перерозподіл атомів домішки між катіонною та аніонною підґратками. В легованих кристалах PbTe:Bi Бісмут, заміщуючи Пюмбум в його підґратці, йонізується із стану $Bi^0(6s^26p^3)$ в стан $Bi^{3+}(6s^26p^0) + 3e^-$. Відносно підґратки Pb^{2+} домішка знаходиться в стані $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^+$ (де вона є донором). В підґратці Телуру Бісмут йонізується $Bi^0(6s^26p^3) \rightarrow Bi^{3-}(6s^26p^6) + 3h^+$ і є акцептором, і при цьому відносно підґратки Te^{2-} домішка знаходиться в стані $Bi^{3-} \rightarrow Bi_{Te}^-$. Аналогічна ситуація справедлива і для кристалів PbTe:Sb, що й обумовлює експериментально спостережувану амфотерну дію домішок V групи. Розраховані залежності холлівської концентрації точкових дефектів кристалів n- и p-PbTe:Bi (Sb) від вмісту домішки (рисунк 1).

Показано, що домінуючими дефектами в даному випадку є йони Бісмуту (Стибію) у вузлах кристалічної ґратки пюмбум телуриду $Bi_{Pb}^{1+}(Sb_{Pb}^{1+})$, $Bi_{Te}^{1-}(Sb_{Te}^{1-})$, двозарядні вакансії Телуру V_{Te}^{2+} і Пюмбуму V_{Pb}^{2-} . Розраховані значення величин диспропорціонування зарядового стану домішок Бісмуту і Стибію, які визначають співвідношення між домішкою в стані Bi^{3+} (Sb^{3+}) і Bi^{3-} (Sb^{3-}), та її вплив на реалізацію конверсії провідності для кристалів PbTe:Sb (Bi).

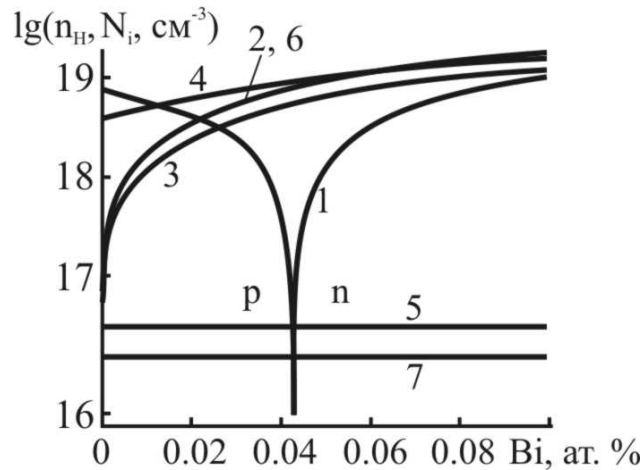


Рисунок 1 - Залежність холлівської концентрації носіїв струму ($1 - n_H$) і концентрації точкових дефектів в кристалах p-PbTe:Bi від вмісту легуючої домішки. N_i : 2 – Bi_{Pb}^{1+} ; 3 – Bi_{Te}^{1-} ; 4 – V_{Pb}^{2-} ; 5 – V_{Pb}^- ; 6 – V_{Te}^{2+} ; 7 – Te_i^0 .

Проаналізовано залежність термоелектричних параметрів твердих розчинів PbTe-Bi₂Te₃ і PbTe-Sb₂Te₃ від складу і температури та запропоновано кристалохімічні механізми їх утворення. На основі розроблених кристалоквазіхімічних формул розраховано залежності холлівської концентрації носіїв струму і концентрації окремих точкових дефектів твердих розчинів від складу та початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці n-PbTe і p-PbTe. Встановлено, що домінуючим механізмом утворення твердих розчинів PbTe-Bi₂Te₃ (Sb₂Te₃) є заміщення Бісмуту (Стибієм) позицій Плюмбуму Bi_{Pb}^+ (Sb_{Pb}^+) з утворенням міжвузлового Телуру Te_i^0 . Показано, що йонізований Стибій Sb_{Pb}^+ і вакансії Телуру V_{Te}^{2+} зумовлюють зростання електронної складової теплопровідності, а нейтральні міжвузлові атоми Телуру Te_i^0 – зменшення граткової складової теплопровідності у твердому розчині n-PbTe-Sb₂Te₃ зі збільшенням вмісту Sb₂Te₃.

Аналізом дефектної підсистеми твердого розчину PbTe-SnTe методами кристалоквазіхімічного формалізму визначено вплив хімічного складу і відхилення від стехіометрії на боці телуру на співвідношення між дво- (V_i^{2-}) і чотиризарядними (V_i^{4-}) вакансіями у катіонній підгратці та термоелектричні властивості матеріалу. Встановлено, що домінуючими точковими дефектами в даному випадку є дво- та чотиризарядні металічні вакансії.

Встановлено, що елементи IV групи Періодичної таблиці (Pb, Ge і Si) до концентрацій 5 ат. % у SnTe мають слабкий вплив на термоелектричні властивості. Тоді, як елементи V групи (Bi, Sb, As) діють як донори. Атоми Йоду виявляють донорні властивості, заміщуючи атоми Te у SnTe. Зміна коефіцієнта термо-е.р.с. залежить від виду легуючої домішки. Показано, що складне легування SnTe індій та аргентум телуридами забезпечує одержання максимальної термоелектричної ефективності. Термоелектрична ефективність сплаву на основі SnTe-PbTe-GeTe, легovanого Sb₂Te₃, значно вища, ніж SnTe,

особливо у низькотемпературній (до 700 К) області. Експериментально спостережувану зміну кінетичних параметрів у сплавах на основі SnTe пояснено на основі уявлень про резонансні стани.

Показано, що основними напрямками оптимізації термоелектричних параметрів матеріалів на основі сполук PbTe, SnTe, GeTe є зменшення теплопровідності (PbTe-SnTe, PbTe-Sb₂Te₃), збільшення електропровідності і активності точкових дефектів (PbTe-SnTe, PbTe-GeTe) і введення нецентральных йонів домішок у тверді розчини (Pb-Te-Se-S).