

Л.І. Никируй<sup>1</sup>, Р.О. Дзумедзей<sup>1</sup>, М.О. Галушак<sup>2</sup>, Т.П. Гевак<sup>1</sup>, Ю.В. Бандура<sup>1</sup>  
**Термоелектричні властивості легованого телуриду свинцю  
PbTe:Bi(Sb)**

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

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

Визначено електропровідність та термо-е.р.с. для PbTe:Sb та PbTe:Bi у температурному інтервалі 77-800 К. Встановлено характер поведінки електропровідності та термо-е.р.с. залежно від вмісту домішки ((1, 1.5 та 2) ат. % Sb і (0.25, 0.5, 1 та 2) ат. % Bi). Проведено порівняльний аналіз впливу легуючих домішок (Sb, Bi) фіксованого вмісту (2 ат. %) на термоелектричну потужність кристалічного плюмбум телуриду.

**Ключові слова:** свинцю телурид, легування, електропровідність, термо-е.р.с., термоелектрична потужність.

Стаття поступила до редакції 17.03.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

## Вступ

Плюмбум телурид є базовим матеріалом для створення термоелектронних перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектру [1,2]. Він кристалізується у структуру типу NaCl з параметром ґратки  $a=6,452 \text{ \AA}$ , яка характеризується октаедричним оточенням атомів і тетраедричними порожнинами – незайняті місця в оточенні Pb чи Te. PbTe має двосторонню область гомогенності із відхиленням від стехіометричного складу як на стороні металу (n-тип), так і на стороні халькогену (p-тип). Електронні властивості напівпровідників IV-VI детально вивчені та проаналізовані у різних роботах [3-5].

Властивості халькогенідів свинцю можна

модифікувати шляхом легування. Із літературних джерел [6] відомо, що домішки V групи Періодичної таблиці (Sb, Bi) по різному впливають на енергетичний спектр електронів у PbX (X=S, Se, Te), що пов'язують із амфотерними властивостями [7].

Крім того, халькогеніди свинцю знайшли широкий спектр застосування як плівкові матеріали [8,9], квантові точки [10], надґратки [11,12], нанодропи [13], колоїдні та вкраплені нанокристали [14-17].

Введення домішки сурми і вісмуту робить можливим контроль концентрації електронів як у кристалах так і тонко-плівкових структурах PbTe для оптимізації на їх основі, параметрів перетворювачів термоелектричної енергії n-p переходів для лазерних діодів, тощо [18]. Крім того, стибій надає кристалічному плюмбум телуриду надзвичайно низької ґраткової складової теплопровідності, що безперечно підвищує інтерес до вивчення його дії у

**Таблиця 1**

Електропровідність ( $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) PbTe:Bi(Sb)						
ат. %	77 К	200 К	300 К	450 К	600 К	800 К
Bi						
0,25	17383,34	3012,61	1981,77	–	–	–
0,5	15063,54	2970,12	1907,63	–	–	–
1	10833,84	3746,67	1871,98	–	–	–
2	–	–	2896,83	1502,53	1005,47	547,84
Sb						
1	–	–	2680,54	1808,28	526,66	343,56
1,5	–	–	2908,32	1428,18	521,91	468,21
2	–	–	2607,47	1042,90	589,14	389,30

Таблиця 2

Термо-е.р.с. (мкВ/К) PbTe:Bi(Sb)						
ат. %	77 К	200 К	300 К	450 К	600 К	800 К
	Bi					
0,25	32,91	55,63	65,77	–	–	–
0,5	33,10	55,32	66,03	–	–	–
1	33,13	55,46	66,19	–	–	–
2	–	–	69,28	102,34	134,16	176,14
Sb						
1	–	–	71,86	107,30	111,93	117,22
1,5	–	–	71,88	107,13	112,30	117,59
2	–	–	71,89	106,65	112,33	117,01

першу чергу в якості матеріалу для термоелектричних перетворювачів енергії [19].

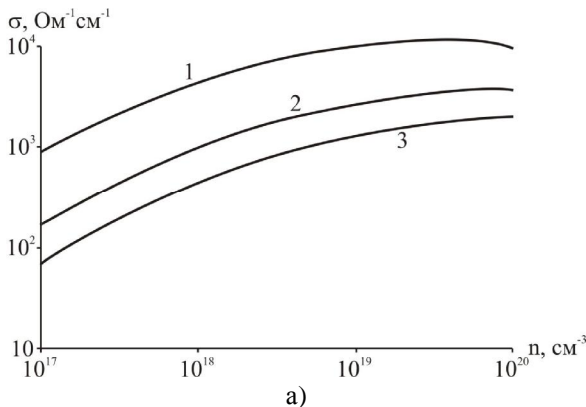
## I. Методика експерименту

Кристали телуриду свинцю отримували прямим сплавленням вихідних компонентів (свинець марки С-000, телур марки ТВ-4) у графітізованих кварцових ампулах, відкачаних до тиску  $\sim 10^{-2}$  Па.

Легування здійснювали під час синтезу сполук. Для цього в ампулу для синтезу з точно розрахованими наважками вносили потрібну кількість домішки. Синтез зразків проводили протягом 6 годин при температурі  $\sim 827$  К із застосуванням вібраційного перемішування [20].

Зразки для холлівських вимірювань вирізали із литих зразків за допомогою електроіскрової установки. Для видалення пошкодженого шару, який утворювався на поверхні зразків при різці, їх поверхню обробляли електрохімічним травленням в розчині  $\text{KOH} + \text{C}_6\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  при температурі  $\sim 25^\circ\text{C}$ . Час травлення в розчині складав (20-25) с при густині струму  $0,5 \text{ A/m}^2$ . Електричні контакти наносили сплавом масового складу %: 57(Bi)+43(Sn) за допомогою флюсу  $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  [20].

Концентрація легуючої домішки стибію становила 1, 1.5 та 2 ат.% PbTe, вісмуту 0.25, 0.5, 1 та 2 ат.% PbTe. На одержаних таким чином зразках проводили холлівські вимірювання у постійних електричних і магнітних полях. Деякі із отриманих експериментальних результатів наведено у табл. 1,2.



## II. Елементи теорії розрахунку електропровідності та термо-е.р.с.

Розрахунки електропровідності  $S$  проводилися із використанням формули:

$$S = \mu e n, \quad (1)$$

де  $\mu$  – рухливість,  $e$  – заряд і  $n$  – концентрація носіїв струму відповідно.

Розрахунок термо-е.р.с.  $a$  проводився із використанням виразу, який дозволяє визначити її складові для конкретного механізму розсіювання:

$$a = \frac{p^2 k^2 T \left( r + \frac{3}{2} - \frac{\frac{2F}{E_g}}{1 + \frac{2F}{E_g}} + \frac{3}{2} \frac{\frac{F}{E_g}}{1 + \frac{F}{E_g}} \right)}{3eF}, \quad (2)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $r$  – параметр розсіювання,  $F$  – енергія Фермі,  $E_g$  – ширина забороненої зони.

Сумарне значення термо-е.р.с. розраховували шляхом сумування кожної її складової  $a = \sum_i a_i$ .

Параметр  $r$  для випадку розсіювання на акустичних фонах вибирався рівним -0.5, для розсіювання на оптичних-деформаційних фонах - 0.66, для розсіювання на оптичних-поляризаційних фонах 0.5, для короткодюючого потенціалу -0.25,

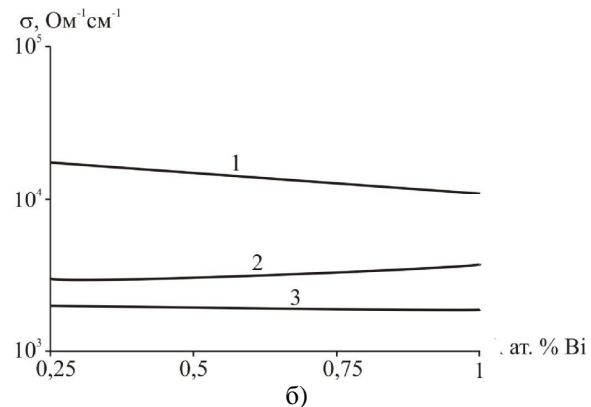
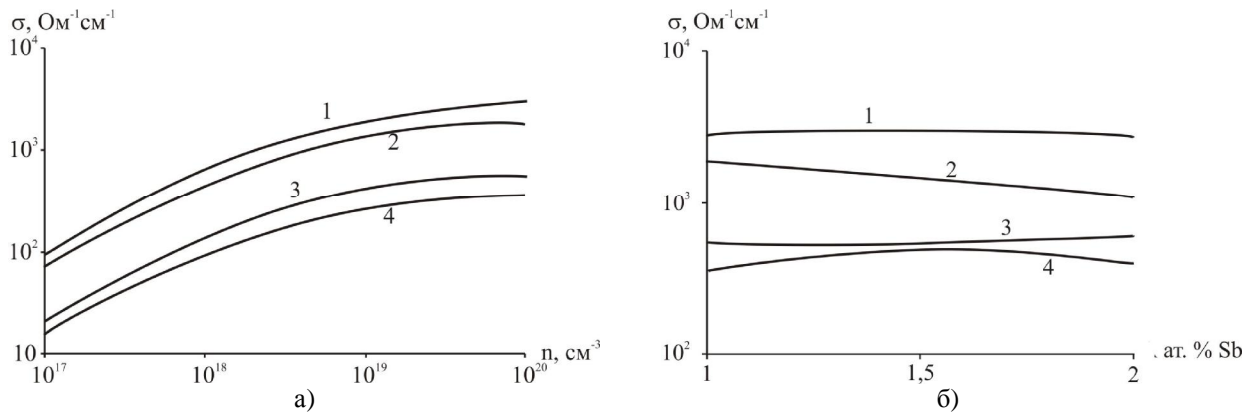
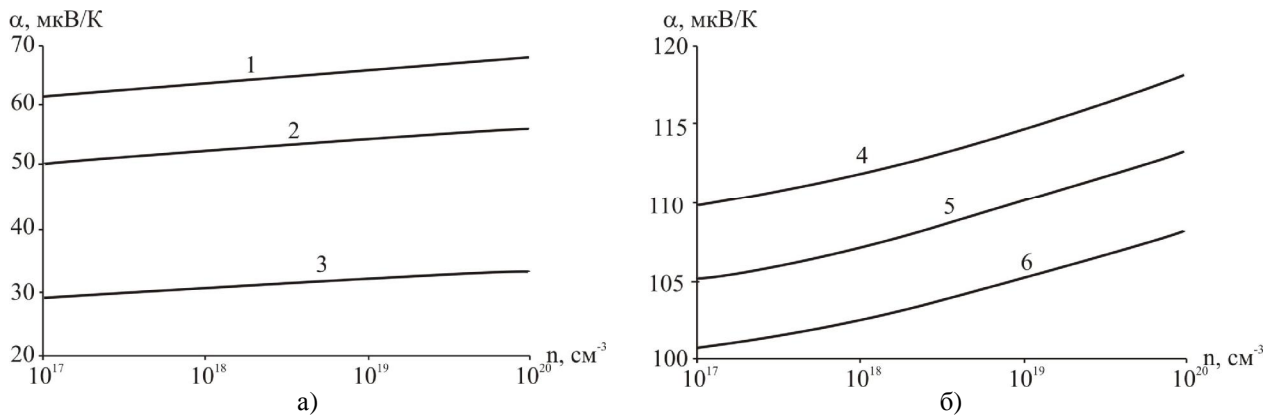


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності  $S$  легованого PbTe:Bi від концентрації носіїв (а) (1 ат.% Bi) та вмісту Bi (б) при температурі  $T$ , К: 77 (1), 200 (2), 300 (3).



**Рис. 2.** Залежність питомої електропровідності  $\sigma$  легованого PbTe:Sb від концентрації носіїв (а) (1 ат. % Sb) та вмісту Sb (б) при температурі  $T$ , К: 300 (1), 450 (2), 600 (3), 800 (4).



**Рис. 3.** Концентраційна залежність термо-е.р.с. а PbTe:Bi (а) та PbTe:Sb (б) при температурах  $T$ , К: 300 (1), 200 (2), 77 (3), 800 (4), 600 (5), 450 (6). Вміст домішок: 1 ат. % Bi (а), 1 ат. % Sb (б).

для кулонівського потенціалу 1.5 та для розсіювання на йонізованій домішці -0.25.

Дані, необхідні для розрахунку електропровідності та термо-е.р.с. брались із попередніх розрахунків, висвітлених у роботах [21,22].

За отриманими значеннями електропровідності та термо-е.р.с. розраховувалась термоелектрична потужність  $a^2S$ , значення якої наведено в табл. 3.

### III. Результати дослідження та їх аналіз

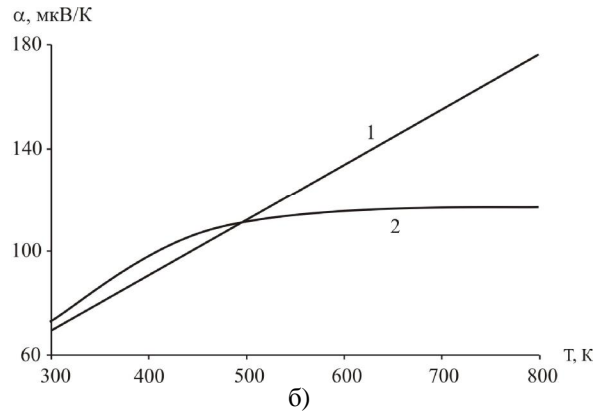
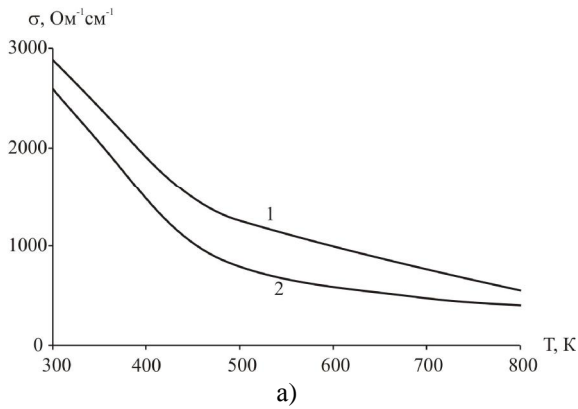
Як видно із табл. 1, підвищення температури обумовлює зменшення величини електропровідності.

Із збільшенням легуючої домішки при різних температурах електропровідність поводить себе по різному (рис. 1,б), що в першу чергу пов'язане із зміною величини рухливості, а отже із процесами розсіювання. Концентраційна залежність електропровідності (рис. 1,а) також підтверджує зменшення величини електропровідності для зразків PbTe:Bi. Аналогічні висновки можна зробити і для PbTe:Sb, що підтверджується даними на рис. 2. Тобто, зменшення величини електропровідності спостерігається на цілому температурному інтервалі (77-800) К.

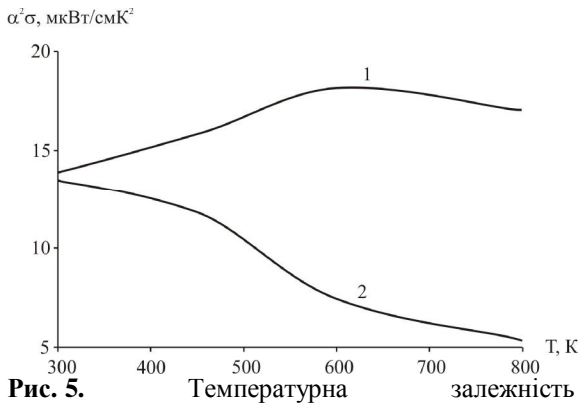
Інша ситуація спостерігається для термо-е.р.с., значення якої із підвищенням температури зростає (табл. 2). Цей факт підтверджують і концентраційні залежності термо-е.р.с. як для зразків, легованих вісмутом (рис. 3,а), так і для зразків, легованих

**Таблиця 3**

Термоелектрична потужність (мкВт/смК <sup>2</sup> ) PbTe:Bi(Sb)						
ат. %	77 К	200 К	300 К	450 К	600 К	800 К
Bi						
0,25	18,83	9,32	8,57	–	–	–
0,5	16,50	9,09	8,32	–	–	–
1	11,89	11,52	8,20	–	–	–
2	–	–	13,90	15,74	18,10	17,00
Sb						
1	–	–	13,84	20,82	6,60	4,72
1,5	–	–	15,03	16,39	6,58	6,47
2	–	–	13,48	11,86	7,43	5,33



**Рис. 4.** Температурні залежності електропровідності  $\sigma$  (а) та термо-е.р.с.  $\alpha$  (б): PbTe:Bi (1), PbTe:Sb (2).



**Рис. 5.** Температурна залежність термоелектричної потужності  $\alpha^2\sigma$ : PbTe:Bi (1), PbTe:Sb (2).

сурмою (рис. 3,б). Термо-е.р.с. зростає з збільшенням концентрації дуже слабо (7-12) мкВ/К у концентраційному діапазоні ( $10^{17}$ - $10^{20}$ ) см<sup>-3</sup>. Із зміною вмісту легуючої домішки зміни величини термо-е.р.с. практично не має (табл. 2). Таку поведінку  $\alpha$  із зміною концентрації можна пояснити тим, що відношення  $\frac{F}{E_g}$  згідно (2) має величину порядку

одиниці, тобто термо-е.р.с. залежить, у першу чергу, від температури. Це спостерігається як для зразків, легованих вісмутом, так і для зразків, легованих сурмою.

Якщо порівнювати домішку вісмуту і сурми з однаковим вмістом (2 ат. %) видно, що PbTe:Bi володіє більшими значеннями електропровідності та термо-е.р.с. на цілому температурному діапазоні (рис. 4). Із рис. 4,б видно, що крива 1 (зразки PbTe:Bi) зростає лінійно, а крива 2 (зразки PbTe:Sb) виходить на насичення. Цю поведінку можна пояснити різною розчинністю легуючих домішок в п्लомбум телурид. З позиції вищої розчинності вісмуту можна пояснити і вищі значення електропровідності у PbTe:Bi (рис. 4,а). Температурна залежність термоелектричної

потужності (рис. 5) також свідчить про кращі термоелектричні властивості зразків, легованих вісмутом (при вмісті домішки 2 ат. %).

Незважаючи на чіткі закономірності у зміні електропровідності та термо-е.р.с. (рис. 1-4), у термоелектричної потужності не має однозначних закономірностей ні від температури (рис. 5) ні від вмісту легуючої домішки (табл. 3). Саме тому важливі подібні дослідження для пошуку термоелектричних матеріалів із оптимальними властивостями.

## Висновки

1. Синтезовано зразки кристалічних PbTe:Bi та PbTe:Sb із різним вмістом домішки вісмуту (0.25, 0.5, 1 та 2) ат. % Bi та сурми (1, 1.5 та 2) ат. % Sb.
2. Виконано розрахунок електропровідності, термо-е.р.с. та термоелектричної потужності PbTe:Bi та PbTe:Sb для різного вмісту домішок для температур (77-800) К.
3. Проведено порівняння характеристик зразків PbTe, легованих Bi, Sb, та визначено вміст домішок та температури, які визначають оптимальні значення термоелектричних параметрів.

*Автор висловлює вдячність проф. Фрейку Д.М. за постановку задач та обговорення результатів.*

*Робота частково фінансується в межах наукових проектів Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України (державний реєстраційний номер 0111U005501) та МОНУ (державні реєстраційні номери 0110U000144 та 0107U006768).*

**Никируй Л.І.** – кандидат фізико-математичних наук;  
**Дзумедзей Р.О.** – аспірант кафедри ФХТТ.  
**Галушак М.О.** – доктор фізико-математичних наук, професор;  
**Гевак Т.П.** – студент;  
**Бандура Ю.В.** – студент.

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI*. Наука, М. 194с. (1975).
- [2] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник*. Наукова думка, К. 676 с. (1979).

- [3] Д.М. Фреїк, О.В. Ткачик, Л.Й. Межиловська Кристалохімічний зміст домішки вісмуту у п्लомбум телуриді // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7(2)** сс. 303-306 (2006).
- [4] Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *УФН*, **180(8)**, сс. 821-838 (2010)
- [5] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbTe, PbS*. Наука, М. 384 с (1968).
- [6] Л.Н. Бытенский, В.И. Кайданов, В.П. Максенко, Р.Б. Мельник, С.А. Пемов. Самокомпенсация донорного действия висмута в теллуриде свинца // *Физика и техника полупроводников*. **18(3)**, сс. 489-492 (1984).
- [7] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа AIVBVI // *Физика и техника полупроводников*, **28(3)**, сс. 369-392 (1994).
- [8] Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа, Львов. 152 с. (1988).
- [9] Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, Л.І. Никируй. Напівпровідникові тонкі плівки – сучасний стан (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7(3)**, сс. 405-417 (2006).
- [10] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.A. Us, M.S. Dresselhaus, and S.B. Cronin, Oscillatory behaviour of the transport properties in PbTe quantum wells // *Nanotechnology*, **14**, p. 53 (2003).
- [11] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, A.V. Meriuts, S.G. Lyubchenko, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, Quantum size effects in n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe heterostructures // *Appl. Phys. Lett.*, **86**, p. 063103 (2005).
- [12] E.I. Rogacheva, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, T.V. Tavrina, S.G. Lyubchenko, A.Yu. Sipatov, V.V. Volobuev, A.G. Fedorov, and M.S. Dresselhaus, Growth mechanism and thermoelectric properties of PbTe/SnTe/PbTe heterostructures // *Thin Solid Films*, **493**, p. 41 (2005).
- [13] X. Qiu, Y. Lou, A.C.S. Samia, A. Devadoss, J.D. Burgess, S. Dayal, and C. Burda, PbTe Nanorods by Sonochemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, p. 5855 (2005).
- [14] C. Wang, G. Zhang, S. Fan, and Y. Li, Hydrothermal synthesis of PbSe, PbTe semiconductor nanocrystals // *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, p. 1957 (2001).
- [15] B. Poudel, W.Z. Wang, D.Z. Wang, J.Y. Huang, and Z.F. Ren, Shape Evolution of Lead Telluride and Selenide Nanostructures Under Different Hydrothermal Synthesis Conditions // *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, p. 1050 (2006).
- [16] B. Zhang, J. He, and T.M. Tritt, Size-selective high-yield growth of lead telluride (PbTe) nanocrystals using a chemical vapor deposition technique // *Appl. Phys. Lett.*, **88**, p. 043119 (2006).
- [17] W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, G. Hesser, M. Buberl, G. Springholz, F. Schoffler, K. Koike, H. Harada, and M. Yano, Centrosymmetric PbTe/CdTe quantum dots coherently embedded by epitaxial precipitation // *Appl. Phys. Lett.*, **88**, p. 192109 (2006).
- [18] E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, O.S. Vodorez. Temperature dependences and isotherms or galoanomagnetic properties of Bi doped PbTe crystals and thin films // *Functional materials*, **13(4)**, pp. 571-576 (2006).
- [19] Jiaqing He, Joseph R. Sootsman, Steven N. Girard, Jin-Cheng Zheng, Jianguo Wen, Yimei Zhu, Mercouri G. Kanatzidis, and Vinayak P. Dravid. On the Origin of Increased Phonon Scattering in Nanostructured PbTe Based Thermoelectric Materials // *J. AM. CHEM. SOC.*, **132** pp. 8669-8675 (2010).
- [20] .М. Фреїк, Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей. Механізми розсіювання та ефективна маса носіїв заряду у легованому талієм п्लомбум телуриді PbTe:Тl // *Фізика і хімія твердого тіла*, **11(1)** сс. 582-586 (2010).
- [21] Р.О. Дзумедзей. Механізми розсіювання у легованих вісмутом кристалах п्लомбум телуриду PbTe:Bi // *Фізика і хімія твердого тіла*, **12(1)** сс. 69-72 (2011).
- [22] Р.О. Дзумедзей. Високотемпературне розсіювання у легованих кристалах п्लомбум телуриду PbTe:Sb(Bi,In) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **12(2)** сс. 311-316 (2011).

L.I. Nukuruy<sup>1</sup>, R.O. Dzumedzey<sup>1</sup>, M.O. Galushak<sup>2</sup>, T.P. Gevak<sup>1</sup>, Yu.V. Bandura<sup>1</sup>

## Features Thermoelectricity in Doped Crystals of Lead Telluride PbTe:Bi(Sb)

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,

15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine

Determined the electrical conductivity and thermopower. for PbTe:Sb and PbTe:Bi in the temperature range 77-800 K. The conduct type electrical conductivity and thermopower. depending on the content of impurities ((1, 1.5 and 2) at. Sb and (0.25, 0.5, 1 and 2) at.% Bi). A comparative analysis of the impact of doping impurities (Sb, Bi) fixed content (2 at.%) on the thermoelectric power crystalline lead telluride.

**Key words:** Lead telluride, doping, electrical conductivity, thermopower, thermoelectric power.