

УДК 539.2:621.315.548.0:612.029.62  
PACS NUMBER (s): 78.55.HX, 78.40.NA, 71.35.CC.

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, Ц.А. Крисько<sup>2</sup>, І.В. Горічок<sup>1</sup>, Т.С. Люба<sup>1</sup>, Л.В. Туровська<sup>1</sup>,  
О.С. Криницький<sup>1</sup>, О.М. Матківський<sup>1</sup>, І.П. Яремій<sup>1</sup>, В.І. Маковишин<sup>1</sup>

## Термоелектричні властивості і дефектна підсистема твердих розчинів PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

<sup>1</sup> Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup> Кам'янець-Подільський державний університет, вул. І.Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна, e-mail: [fizkaf@ua.fm](mailto:fizkaf@ua.fm)

Представлено результати дослідження структурних і термоелектричних властивостей твердих розчинів PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в діапазоні 0-5 мол.% Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Встановлені немонотонні залежності сталої ґратки та питомої електропровідності матеріалів при збільшенні вмісту Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Здійснено кристалохімічний аналіз дефектної підсистеми та визначено найбільш ймовірні механізми їх утворення.

**Ключові слова:** п्लомбум телурид, тверді розчини, термоелектричні властивості, точкові дефекти.

Стаття постуила до редакції 23.02.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

### Вступ

Плюмбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній області температур (500–850) К. Легування вісмутом дозволяє значно покращити термоелектричні характеристики матеріалу [1-2]. Зокрема, заміщуючи йони п्लомбуму, бісмут, який у валентній оболонці має на один електрон більше у порівнянні з атомом матриці, віддає його у зону провідності, що зумовлює ріст концентрації вільних носіїв  $n$  та питомої електропровідності  $\sigma$ . Менш дослідженими є тверді розчини PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, хоча термоелектричні властивості таких систем можуть бути значно кращими, зокрема, за рахунок значного зменшення теплопровідності розчинів внаслідок ефективного розсіювання фононів на точкових дефектах кристалічної ґратки.

Тверді розчини PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> мають кубічну структуру типу NaCl. Визначення області їх існування зі сторони сполуки PbTe було здійснено у [3-5] методами рентгенографії та металографії. Зокрема, проведені у [3] структурні дослідження матеріалів показали, що тверді розчини PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> є однофазними до концентрації 3 моль% Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Згідно ж даних [3-5] – межа твердого розчину знаходиться поблизу 5 моль% Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Достовірні дані щодо механізму входження бісмуту в кристалічну ґратку відсутні. Тому

завданням даної роботи є дослідження структурних і термоелектричних властивостей твердих розчинів PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та встановлення кристалохімічних механізмів їх утворення.

### I. Методика експерименту

Синтез твердих розчинів проводили методом сплавлення у кварцових ампулах вакуумованих до тиску  $2 \cdot 10^{-4}$  Па. У якості вихідних компонентів використовували очищені Pb, Te та Vi. 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  $l \approx 8$  мм піддавали відпалу на повітрі при температурі  $T = 230$  °С на протязі 5 год.

Фазовий склад отриманого матеріалу (подрібненого і спресованого) визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 за методом порошоків у геометрії Бреґґа-Брентано в діапазоні кутів сканування  $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ . Обробка результатів рентгено-фазового аналізу проводилася із використанням повнопрофільного методу Рітвелда із застосуванням програмного пакету FulProf.

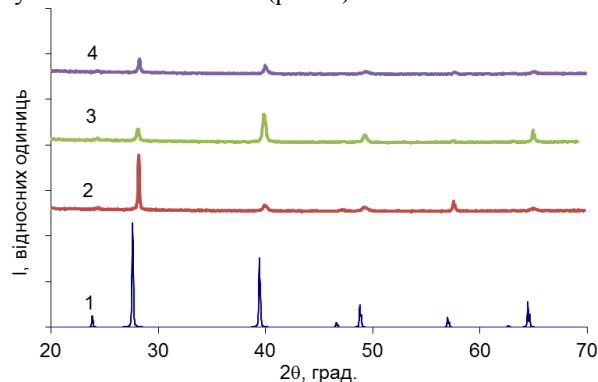
Величину коефіцієнта Зеебека  $S$  і питому електропровідність  $\sigma$  визначали за стандартною методикою, детально описаною у роботі [6]. Зразок розміщували між двома мідними стержнями поміщеними у піч, яка його нагріває до заданої

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, генеровану джерелом постійної напруги. При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовід.

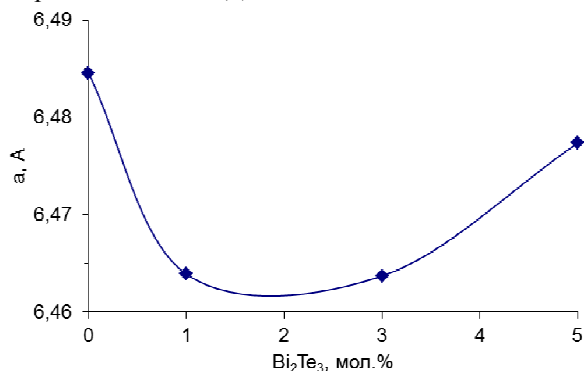
## II. Результати експериментальних досліджень

Результати проведених рентгенографічних досліджень синтезованих матеріалів представлені на рис. 1 та рис. 2. Фазовий склад за вибраних технологічних умов синтезу відповідає стандартним характеристикам структури для плюмбум телуриду (рис. 1). Як і для інших досліджуваних нами матеріалів на основі PbTe [7], синтезованих за аналогічною методикою, на дифрактограмах спостерігається відносно підсилення одних та послаблення інших інтенсивностей рефлексів у порівнянні з теоретичною дифрактограмою PbTe, що зумовлено орієнтаційним характером кристалізації розплаву [7].

Визначена залежність сталої ґратки твердого розчину PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> від вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> характеризується немонотонною залежністю з мінімумом в околі 2 мол.% (рис. 2).



**Рис. 1.** Порівняльні дифрактограми синтезованих злитків твердих розчинів (2 – PbTe, 3 – PbTe-1 мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 4 – PbTe-5 мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) із паспортними даними (1).

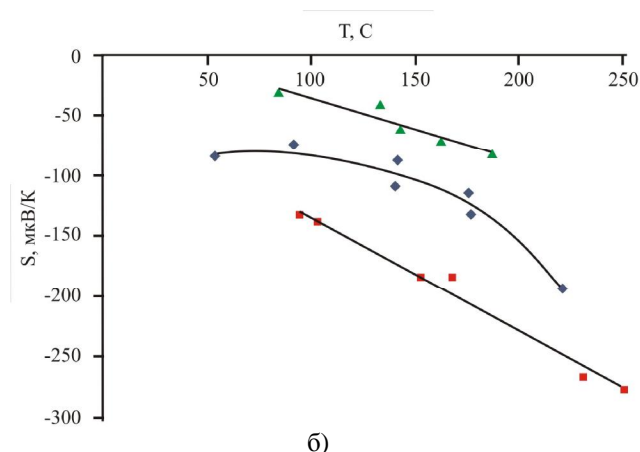
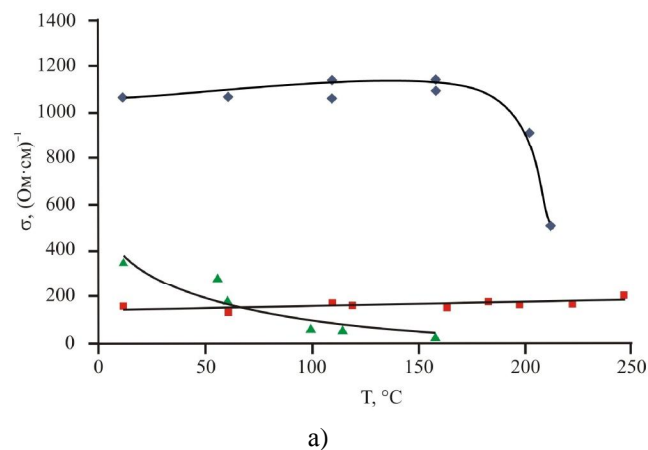


**Рис. 2.** Залежність сталої ґратки твердих розчинів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> від вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Результати вимірювання питомої електропровідності та коефіцієнту Зеебека представлено на рис. 3. Для чистого PbTe у досліджуваному діапазоні температур питома електропровідність слабо збільшується з ростом T і становить  $\approx 200$  (Ом·см)<sup>-1</sup>, а коефіцієнт Зеебека монотонно змінюється від 150 мкВ/К при 100 °С до 300 мкВ/К при 250 °С.

Додавання 1 мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> зумовлює значне підвищення питомої електропровідності і деяке зменшення коефіцієнта Зеебека. Причому, на відміну від чистого PbTe, температурні залежності S(T) та  $\sigma(T)$  не можуть бути апроксимовані лінійними залежностями. Так, до температури T  $\approx 150^\circ\text{C}$  дані термоелектричні параметри слабо змінюються зі зміною температури; при вищих T – значення питомої електропровідності різко зменшуються (рис.3, а), а коефіцієнт Зеебека збільшується (рис.3, б).

При збільшенні вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> до 5 мол.% і коефіцієнт Зеебека, і питома електропровідність для фіксованих значень температур вимірювання зменшуються. Температурна залежність  $\sigma(T)$  є спадною і при T > 100°C її чисельне значення є меншим за аналогічну величину для чистого плюмбум телуриду.



**Рис. 3.** Залежність питомої електропровідності  $\sigma$  (а) та коефіцієнта Зеебека S (б) від температури T зразків твердих розчинів з різним вмістом Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, мол.% : ■ – 0, ♦ – 1, ▲ – 5.

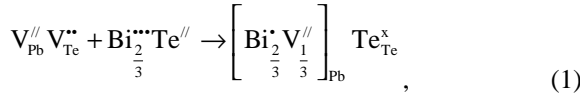
### III. Кристалоквазіхімічне моделювання

Деякі з відзначених особливостей поведінки термоелектричних параметрів можна пояснити специфікою формування дефектної підсистеми твердого розчину при його утворенні. Для цього зручно використати кристалоквазіхімічний підхід, в основі якого лежить поняття антиструктури [11], яка для п्लомбум телуриду має вигляд  $V_{Pb}'' V_{Te}^{''}$ , де  $V_{Pb}''$  і  $V_{Te}^{''}$  – двозарядні вакансії п्लомбуму і телуру відповідно; „'” і „•” – негативний і позитивний заряди відповідно. Кристалоквазіхімічна формула твердого розчину записується як суперпозиція легуючого кластера, утвореного на основі антиструктури основної матриці, і формули базової сполуки.

Розглянемо два можливих механізми утворення твердого розчину  $PbTe-Bi_2Te_3$ : заміщення йонами бісмуту позицій п्लомбуму з утворенням катіонних вакансій (механізм I) та заміщення  $Bi$  позицій  $Pb$  з утворенням міжвузлового телуру (механізм II).

**Механізм I.** З розрахунку на 1 атом телуру та з урахуванням зарядового стану йонів формула для легуючого компонента прийме вигляд:  $Bi_{\frac{2}{3}}^{3+} Te_{\frac{1}{3}}^{2-}$ .

Легуючий кластер в такому випадку запишеться як:



де „x” – нейтральний заряд.

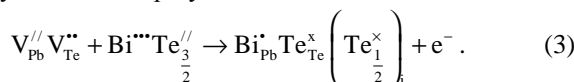
Тоді кристалоквазіхімічна формула  $n-PbTe-Bi_2Te_3$  як суперпозиція легуючого кластера (1) з кристалоквазіхімічною формулою  $n-PbTe$  [12]:

$$(1-x) \left\{ \left[ Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' V_{\alpha\sigma\delta}' \right]_{Pb} \left[ Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{''} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{''})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \right\} + x \left\{ \left[ Bi_{\frac{2}{3}}' V_{\frac{1}{3}}'' \right]_{Pb} Te_{Te}^x \right\} \rightarrow \rightarrow \left[ Pb_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x Bi_{\frac{2}{3}x} V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+\frac{1}{3}x} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' \right]_{Pb} \times \times \left[ Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{''} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{''})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)e^- \quad (2)$$

Тут  $x$  – мольна частка  $Bi_2Te_3$ ,  $\alpha$  – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці  $Pb$ ,  $\delta$  – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій п्लомбуму,  $\sigma$  – частка міжвузлового п्लомбуму  $Pb$ ,  $e^-$  – електрон.

**Механізм II.** З розрахунку на 1 атом бісмуту та з урахуванням зарядового стану йонів формула для легуючого компонента прийме вигляд:  $Bi^{3+} Te_{\frac{3}{2}}^{2-}$ .

Легуючий кластер буде:



Тоді кристалоквазіхімічна формула  $n-PbTe-Bi_2Te_3$ :

$$(1-x) \left\{ \left[ Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' V_{\alpha\sigma\delta}' \right]_{Pb} \left[ Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{''} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{''})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \right\} + x \left\{ Bi_{Pb}^{\bullet} Te_{Te}^x \left( Te_{\frac{1}{2}}^x \right)_i + e^- \right\} \rightarrow \rightarrow \left[ Pb_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x Bi_{\frac{2}{3}x} V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' \right]_{Pb} \times \times \left[ Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{''} \right]_{Te} \times \times (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{''})_i \left( Te_{\frac{1}{2}x}^x \right)_i + \{ (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x \} e^- \quad (4)$$

Запропоновані механізми легування, а також кристалоквазіхімічні формули (1)-(4) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці ( $\alpha$ ) і складу твердого розчину ( $x$ ). Так, зокрема, для механізму I, згідно з кристалоквазіхімічною формулою (2), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$n + |q_{V_{Pb}''}| [V_{Pb}'' ] + |q_{V_{Pb}'}| [V_{Pb}' ] = = |q_{V_{Te}^{''}}| [V_{Te}^{''} ] + |q_{Pb_i^{''}}| [Pb_i^{''} ] + |q_{Bi_{Pb}^{\bullet}}| [Bi_{Pb}^{\bullet} ], \quad (5)$$

де

$$n = A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x),$$

$$[V_{Pb}'' ] = A \left( \alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + \frac{1}{3}x \right), \quad [V_{Pb}' ] = A\alpha\sigma\delta(1-x),$$

$$[Bi_{Pb}^{\bullet} ] = \frac{2}{3}Ax, \quad [V_{Te}^{''} ] = A\alpha(1-x), \quad [Pb_i^{''} ] = A\alpha\sigma(1-x),$$

$|q_{V_{Pb}''}| = |q_{Bi_{Pb}^{\bullet}}| = 1$ ,  $|q_{V_{Pb}'}| = |q_{V_{Te}^{''}}| = |q_{Pb_i^{''}}| = 2$ ,  $A = \frac{2Z}{a^3}$ ,  $Z$  – число структурних одиниць в елементарній комірці,  $a$  – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму  $n_H$  в цьому випадку буде визначатися як:

$$n_H = A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x). \quad (6)$$

Для механізму II, згідно (4):

$$n + |q_{V_{Pb}''}| [V_{Pb}'' ] + |q_{V_{Pb}'}| [V_{Pb}' ] = = p + |q_{V_{Te}^{''}}| [V_{Te}^{''} ] + |q_{Pb_i^{''}}| [Pb_i^{''} ] + |q_{Bi_{Pb}^{\bullet}}| [Bi_{Pb}^{\bullet} ], \quad (7)$$

де

$$n = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x),$$

$$[V_{Pb}'' ] = A \left( \alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + \frac{1}{3}x \right), \quad [V_{Pb}' ] = A\alpha\sigma\delta(1-x),$$

$$[Bi_{Pb}^{\bullet} ] = Ax, \quad [V_{Te}^{''} ] = A\alpha(1-x), \quad [Pb_i^{''} ] = A\alpha\sigma(1-x),$$

$$|q_{V_{Pb}''}| = |q_{Bi_{Pb}^{\bullet}}| = 1, \quad |q_{V_{Pb}'}| = |q_{V_{Te}^{''}}| = |q_{Pb_i^{''}}| = 2.$$

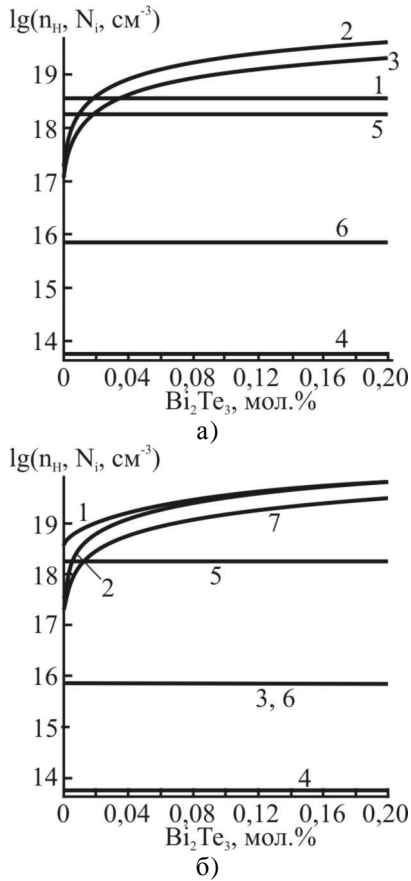
Холлівська концентрація носіїв струму  $n_H$  в цьому випадку матиме вигляд:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x). \quad (8)$$

Деякі результати проведених розрахунків холлівської концентрації носіїв струму і концентрації

домінуючих точкових дефектів, згідно формул (5)-(8), представлено на рис. 4.

У випадку реалізації механізму I (заміщення позицій п्लомбуму і утворення катіонних вакансій) має місце незначне зменшення концентрації основних носіїв з ростом частки Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис. 4, а – крива 1). При реалізації механізму II (заміщення позицій п्लомбуму і утворення міжвузлового телуру) у n-PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> холлівська концентрація носіїв струму помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки (рис. 4, б – крива 1).



**Рис. 4.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 –  $n_H$ ) та концентрації домінуючих точкових дефектів (2-7 –  $N_i$ ) кристалів n-PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> від вмісту Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> згідно механізму I (а) та механізму II (б). 2 –  $[\text{Bi}_{\text{Pb}}^+]$ ; 3 –  $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$ ; 4 –  $[\text{V}_{\text{Pb}}^-]$ ; 5 –  $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$ ; 6 –  $[\text{Pb}_{\text{I}}^{2+}]$ ; 7 –  $[\text{Te}_{\text{I}}^0]$ .

Особливості, що спостерігаються у зміні концентрації носіїв заряду, пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами. Так, для механізму I у кристалах n-PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис. 4, а) найбільший внесок у провідність дають йонізовані атоми бісмуту на місці п्लомбуму  $\text{Bi}_{\text{Pb}}^+$  (рис. 4, а – крива 2), двозарядні катіонні вакансії  $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$  (рис. 4, а – крива 3), концентрація яких помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки та двозарядні аніонні вакансії  $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$  (рис. 4, а – крива 5), концентрація яких зі зміною складу твердого розчину змінюється незначно. Концентрації ж однозарядних

катіонних вакансій  $\text{V}_{\text{Pb}}^-$  та міжвузлового п्लомбуму  $\text{Pb}_{\text{I}}^{2+}$  значно менші (рис. 4, а – криві 4, 6).

З рис. 4, б видно, що для механізму II у кристалах n-PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> найбільший внесок у провідність дають домішкові дефекти  $\text{Bi}_{\text{Pb}}^+$  (рис. 4, б – крива 2), а також аніонні вакансії  $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$  (рис. 4, б – крива 5). При цьому якщо концентрація перших різко зростає, то других - змінюється незначно зі збільшенням вмісту Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> у твердому розчині. Концентрація інших дефектів  $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ ,  $\text{V}_{\text{Pb}}^-$ ,  $\text{Pb}_{\text{I}}^{2+}$  є значно меншою (рис. 4, б – криві 3, 4, 6). Міжвузловий телур  $\text{Te}_{\text{I}}^0$  має високу концентрацію, яка зростає з ростом вмісту Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис. 4, б – крива 7).

#### IV. Обговорення результатів

Отримані експериментальні залежності питомої електропровідності та коефіцієнта Зеебека свідчать про значний донорний ефект при утворенні твердих розчинів PbTe-Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Співставляючи ці дані з результатами кристалоквазіхімічного моделювання, можна зробити висновок, що ріст питомої електропровідності матеріалу при додаванні 1 мол.% Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> найімовірніше зумовлений ростом концентрації вільних електронів, утворених внаслідок заміщення атомів п्लомбуму атомами бісмуту з утворенням нейтрального міжвузлового атома телуру. Тобто утворення твердих розчинів відбувається згідно механізму II. Проте, такий результат не узгоджується з даними щодо параметра ґратки. Адже у випадку росту концентрації міжвузлових атомів телуру варто було б очікувати збільшення величини  $\sigma$ , що має місце лише для концентрацій Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> більше 2 мол.% (рис. 2). Нижче цієї концентрації домінуючий механізм дефектоутворення, ймовірно, є іншим. Зазначимо, що до 2 мол.% наші результати вимірювання сталої ґратки якісно узгоджуються з даними [3].

Та, незважаючи на механізм донорної дії, саме ріст концентрації вільних носіїв виглядає найбільш ймовірним поясненням росту величини  $\sigma$  при додаванні 1 мол.% Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Підтвердженням цього, зокрема, може бути експериментально спостережуване зменшення коефіцієнта Зеебека у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, що закономірно пояснити ростом концентрації вільних носіїв.

Зменшення електропровідності при вмісті 5 мол.% Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, ймовірно, зумовлене зменшенням рухливості носіїв. Так при не дуже високих значеннях  $n$ , згідно [8], переважаючими механізмами розсіювання є розсіювання на акустичних та оптичних поляризаційних фононах. Ріст концентрації носіїв зумовлює їх додаткове розсіювання на оптичних деформаційних фононах [8] та електрон-електронне розсіювання [9], що значно зменшує рухливість носіїв, а тому й електропровідність матеріалу. Можна припустити, що за таких концентрацій домішки може проявлятися й

розсіювання на йонізованих дефектах, проте, згідно [10], домінування такого механізму повинне призводити до росту коефіцієнта Зеебека, чого не спостерігається експериментально. Але варто зазначити, що такий ріст однозначно спостерігається б у випадку параболічної зони [10], а оскільки непараболічність PbTe є суттєвою, то ріст величини  $S$  при розсіюванні на йонізованій домішці може й не спостерігатися.

## Висновки

1. Проведено синтез і досліджено фазовий склад, структуру і термоелектричні властивості твердих розчинів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.
2. Немонотонні зміни питомої електро-

провідності з максимумом при 1 мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та монотонне зменшення коефіцієнта Зеебека при збільшенні вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> можуть бути пояснені ростом концентрації вільних електронів при збільшенні вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та одночасним зменшенням їх рухливості.

3. Запропоновано кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та їх кристалоквазіхімічні формули. Встановлено, що при вмісті Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  $\geq 2$  мол.% найбільш ймовірним механізмом утворення твердого розчину PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> є заміщення бісмутом позицій плюмбуму  $\text{Bi}_{\text{Pb}}^+$  з утворенням міжвузлового телуру  $\text{Te}_i^0$ .

*Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185).*

- [1] L.D. Borisova, Phys. stat. sol. (a), 53, K19 (1979).
- [2] Ю.В. Лисюк, Sensor Electronics and Microsystem Technologies. 3(1), 82 (2012).
- [3] Т.А. Christakudi, П.Т. Чолаков, G.Ch. Christakudis, Годишник на Софийския Университет «Кл.Охридски», Физически факультет. 86(39), 13 (1994).
- [4] Б.А. Ефимова, Г.Ф. Захарюгина, Л.А. Коломоец, Изв. АН СССР, Неорг. Материалы. 4(1), 32 (1968).
- [5] Е.И. Елагина, Н.Х. Абрикосов, Журнал неорг. Химии. 4(7), 1642 (1970).
- [6] Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, Р.О. Дзумедзей, Ю.В. Лисюк, В.П. Кознюк, А.П. Кознюк, Фізика і хімія твердого тіла. 13(1), 220 (2012).
- [7] D.M. Freik, I.V. Gorichok, N.I. Dykun, Yu.V. Lysyuk, Journal of Thermoelectricity. 2, 42 (2011).
- [8] Д.М. Заячук, ФТП. 31(2), 217 (1997).
- [9] Б.Я. Мойжес, Ю.И. Равич, ФТП. 1(2), 188 (1967).
- [10] Л.И. Анатичук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства, (Наукова думка, К., 1979).
- [11] С.С. Лисняк, Неорганические материалы. 32(2), 1913 (1992).
- [12] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун, Фізика і хімія твердого тіла. 8(2), 366 (2007).

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, академік АНВШ України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Криськов Ц.А.** – кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики Кам'янець-Подільського державного університету;  
**Горічок І.В.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;  
**Люба Т.С.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Туровська Л.В.** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;  
**Криницький О.С.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Матківський О.М.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Яремій І.П.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Маковишин В.І.** – студент.

D.M. Freik<sup>1</sup>, Ts.A. Krisko<sup>2</sup>, I.V. Gorichok<sup>1</sup>, T.S. Lyba<sup>1</sup>, L.V. Turovska,  
O.S. Krunutsky<sup>1</sup>, O.M. Matkivsky<sup>1</sup>, I.P. Jaremij<sup>1</sup>, V.I. Makovushun<sup>1</sup>

## Thermoelectric Properties and Defects Subsystems of Solid Solutions PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Kamyanets-Podilsky State University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilsk, 32300, Ukraine, e-mail: [fzkaf@ua.fm](mailto:fzkaf@ua.fm)

Studied the phase composition, structure and thermoelectric properties of solid solutions PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Found that the increase of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> in solid solution leads to non-monotonic change of the lattice constant in a neighborhood with a minimum of 2 mol. % and conductivity with a maximum at 1 mol. % Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Zeebek coefficient ratio decreases with increasing content of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> throughout the studied concentration range. When the content of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  $\geq 2$  mol. % Of the most probable mechanism for the formation of a solid solution PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> is equivalent position of lead bismuth to form interstitial tellurium.