

УДК 539,2

Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка

## Дефектна підсистема і термоелектричні властивості сплавів на основі телуриду германію при подвійному легуванні телуридами міді і вісмуту

Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

Запропоновано кристалоквазіхімічний механізм складного легування телуриду германію  $\text{Cu}_2\text{Te}$  і  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  та зроблено аналіз дефектної підсистеми сплаву.

**Ключові слова:** телурид германію, атомні дефекти, термоелектричні властивості.

Стаття поступила до редакції 21.09.2002, прийнята до друку 11.11.2002.

### I. Вступ

Телурид германію середньотемпературний (600-850 К) термоелектричний матеріал, який характеризується областю гомогенності, повністю зміщеною на боці телуру [1]. Це є причиною утворення значної кількості заряджених дефектів у катіонній підґратці ( $V_{\text{Ge}}^{2-}$ ) і високої концентрації дірок  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . З метою зменшення концентрації носіїв у GeTe і покращення його термоелектричної добротності ( $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт термо-е.р.с.,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності) здійснюють легування електронно активними донорними домішками [2]. Одним із ефективних шляхів вважається введення гетеровалентних атомів заміщення при утворенні твердих розчинів [2].

У роботі запропоновано кристалоквазіхімічний механізм утворення дефектної підсистеми у твердих розчинах  $\text{GeTe-Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ , а також у потрійній системі  $\text{GeTe-Cu}_2\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3$ , на основі якого пояснено експериментальні залежності термоелектричних параметрів від складу.

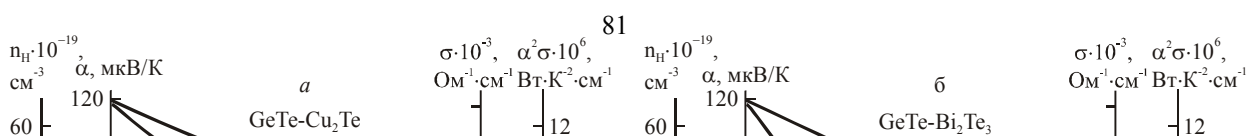
### II. Методика експерименту і його результати

Сплави  $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Cu}_2\text{Te})_x$ ,  $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$  і  $(\text{GeTe})_{1-x}[(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}(\text{Cu}_2\text{Te})_y]_x$ ,  $0,0 \leq x \leq 1,0$ ,  $0,0 \leq y \leq 1,0$  виготовлялися із окремих елементів (Te – ТВ-4, Ge – ГЕС/40, Bi – Bi-000 і Cu – В3), взяті у відповідному співвідношенні згідно [3]. Синтез проводили у вакуумованих кварцових ампулах при 1500 К на протязі

4 год із наступним охолодженням на повітрі. Гомонізуючий відпал синтезованих сплавів проводили в атмосфері аргону при 900 К на протязі 580 год, після чого охолоджували із швидкістю  $\sim 3,5 \text{ К/хв}$ .

Дослідження проводилися методами рентгенівського фазового аналізу, а також вимірюванням кінетичних параметрів у постійних електричних і магнітних полях при 300-800 К.

На основі проведених досліджень встановлено, що однофазна область твердих розчинів існує для складів  $0,0 \leq x \leq 0,04$ . При цьому, як  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , так і  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  у телуриді германію чинять донорну дію – концентрація дірок  $n_{\text{H}}$  для області існування твердих розчинів зменшується (рис. 1а,б – криві 1), як і питома електропровідність  $\sigma$  (рис. 1а,б – криві 2). Коефіцієнт термо-е.р.с. для цих же складів твердих розчинів росте (рис. 1а,б – криві 3). На основі порівняння абсолютних значень  $n_{\text{H}}$ ,  $\sigma$  і  $\alpha$  для  $\text{GeTe-Cu}_2\text{Te}$  (рис. 1а – криві 1,2,3),  $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$  (рис. 1б – криві 1,2,3) і  $\text{GeTe-Cu}_2\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3$  (рис. 1в – криві 1,2,3) відповідно видно, що має місце більш суттєвий ріст коефіцієнта термо-е.р.с. і більш значне зменшення холлівської концентрації і питомої електропровідності при подвійному легуванні. В останньому випадку на одну молекулу домішки припадає один носій. При одинарному легуванні один носій відповідає двом молекулам. Коефіцієнт теплопровідності сплавів із збільшенням вмісту легуючої домішки зменшується (рис. 2 – криві 1). Найбільш ефективно це має місце при подвійному легуванні (рис. 2в – крива 1). Необхідно звернути увагу і на те, що як питома термоелектрична потужність  $\alpha^2 \sigma$  (рис. 1 – криві 4), так і термоелектрична добротність  $Z$  (рис. 2 – криві 2) та безрозмірна термоелектрична добротність  $ZT$  (рис. 2 – криві 3) із збільшенням вмісту домішки зростають



Таблиця 1

Оптимальні значення основних термоелектричних параметрів сполук GeTe, Cu<sub>2</sub>Te, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> та твердих розчинів на їх основі при 300 К [5]

Сполука	Ширина забороненої зони ΔE <sub>g</sub> , eV	Питома електропровідність σ, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Коефіцієнт термо-е.р.с. α, мкВ/К	Питома термоелектрична потужність α <sup>2</sup> σ·10 <sup>6</sup> , Вт·К <sup>-2</sup> ·см <sup>-1</sup>	Коефіцієнт теплопровідності χ·10 <sup>3</sup> , Вт·К <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Термоелектрична добротність Z·10 <sup>3</sup> , К <sup>-1</sup>
Cu <sub>2</sub> Te	–	144-3200	+1000 -250	7,0-9,0	26-109	0,07-0,09
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0,13-0,16	500	+240 -(120-240)	28,8 12,2-39,2	17,5 15-29	2,1-2,2 (р) 2,4-2,6 (н)
GeTe	0,33±0,07	1000-2000	40-55	3,0-5,0	95	0,09 (р)
(GeTe) <sub>0,98</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0,02</sub>	–	3200	54	9,33	88	0,1
(GeTe) <sub>0,975</sub> (Cu <sub>2</sub> Te) <sub>0,025</sub>	–	4450	48	10,25	91	0,11
(GeTe) <sub>0,975</sub> [(Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> (Cu <sub>2</sub> Te) <sub>0,5</sub> ] <sub>0,025</sub>	–	1810	86	13,40	82	0,16

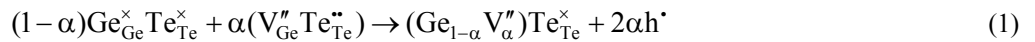
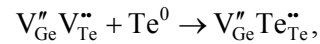
і мають найбільше значення для потрійного твердого розчину (табл. 1).

### III. Кристалоквазіхімія атомних дефектів

В основу методу покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури

цих сполук [4]. Антиструктурою телуриду германію GeTe є галеніт V<sub>Ge</sub><sup>''</sup> V<sub>Te</sub><sup>''</sup>, де V<sub>Ge</sub><sup>''</sup> і V<sub>Te</sub><sup>''</sup> – двократно заряджені негативна вакансія германію і позитивна вакансія телуру, ' і • – негативний і позитивний заряди відповідно.

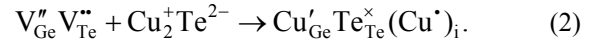
Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-GeTe (надлишок телуру) описується як



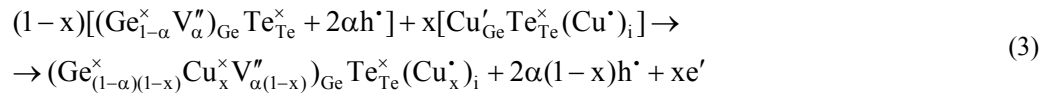
Тут Ge<sub>Ge</sub><sup>x</sup>, Te<sub>Te</sub><sup>x</sup> – германій і телур у вузлах кристалічної ґратки; h<sup>•</sup> – концентрація дірок; α – відхилення від стехіометричного складу. Як видно з рівняння (1) основними дефектами у нестехіометричному телуриді германію є катіонні вакансії, які й обумовлюють р-тип провідності.

Легуючий кластер телуриду міді за умови збереження стехіометрії за телуром (добудова аніонної

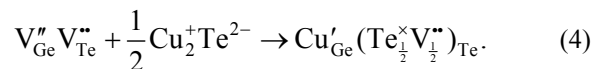
підґратки) з позиції кристалоквазіхімії буде мати вигляд:



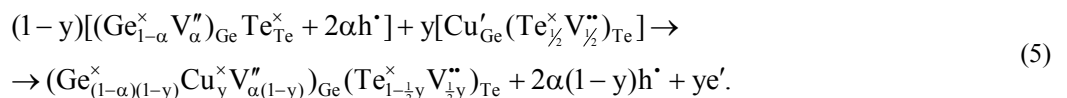
У цьому випадку (механізм А) кристалоквазіхімічне рівняння утворення твердих розчинів у системі GeTe-Cu<sub>2</sub>Te буде:



Легуючий кластер телуриду міді за умови збереження стехіометрії за металом (добудова катіонної підґратки) буде відповідно:



Аналогічно кристалоквазіхімічне рівняння твердого розчину GeTe-Cu<sub>2</sub>Te (механізм В):



Тут x, y – мольна доля легуючого кластера.

Як бачимо із (3) і (5), що утворення твердого роз-

чину GeTe-Cu<sub>2</sub>Te як за умови збереження у легуючому кластері стехіометрії за халькогеном (3), так і за

Таблиця 2.

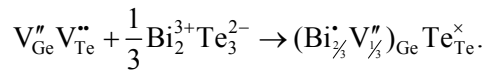
Електронна структура та атомні радіуси Ge, Cu, Bi і Te [6]

Елемент	Ge	Cu	Bi	Te
г, Å	... 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	... 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	... 4f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	... 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>
Атомні (r <sub>A</sub> )	1,52	1,57	1,63	1,42
Ковалентні (r <sub>K</sub> )	1,22	1,17	1,46	1,36
Іонні (r <sub>I</sub> )	0,65(2+); 0,44(4+)	0,98(1+); 0,80(2+)	1,2(3+); 0,74(5+); 2,13(3-)	2,11(2-)
Октаедричні (r <sub>O</sub> )	1,36	1,16	1,64	1,64
Тетраедричні (r <sub>T</sub> )	1,04	1,28	–	1,34

металом (5) ведуть до заповнення міддю вакансій германію, що і спричиняє зменшення концентрації основних носіїв (дірок) основної матриці.

У випадку легування телуриду германію Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> розглянемо тільки випадок збереження стехіометрії

за телуром, оскільки при стехіометрії за металом передбачається вкорінення телуру, а це є малоімовірним. У цьому випадку отримуємо:



$$(1-Z)[(Ge_{1-\alpha}^x V_{\alpha}'' )_{Ge} Te_{Te}^x + 2\alpha h^{\cdot}] + Z[(Bi_{\frac{2}{3}} V_{\frac{1}{3}})_{Ge} Te_{Te}^x] \rightarrow (Ge_{(1-\alpha)(1-z)}^x Bi_{\frac{2}{3}z} V_{\frac{1}{3}z} V_{\alpha(1-z)+\frac{1}{3}z}'' )_{Ge} Te_{Te}^x + 2\alpha(1-z)h^{\cdot} \quad (6)$$

Введення Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> у основну матрицю згідно (6) супроводжується зростанням концентрації дефектів акцепторного типу – катіонних вакансій, які є причиною різкого збільшення концентрації вільних носіїв заряду, що суперечить даним експерименту (рис. 1б – крива 1).

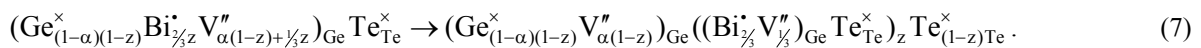
#### IV. Обговорення результатів

Для конкретизації можливих механізмів утворення твердого розчину GeTe-Cu<sub>2</sub>Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> звернемося до аналізу електронної структури елементів, геометричних факторів та характеру хімічного зв'язку у сполуках (табл. 2).

Згідно наведених кристалоквазіхімічних рівнянь дефектного стану твердого розчину (3) і (5) – донорна дія легуючого кластера проявляється при заповненні міддю вакансій германію (Cu → V<sub>Ge</sub>''). Ці механізми (А і В) розчинення міді у вакансіях германію можливі і на основі кристалохімічних представлень, так як ковалентні і тетраедричні радіуси атомів Ge і Cu близькі (табл. 2).

Вкорінена мідь за механізмом А (3) повинна осідати в тетраедричні порожнини (ТП) щільної упаковки

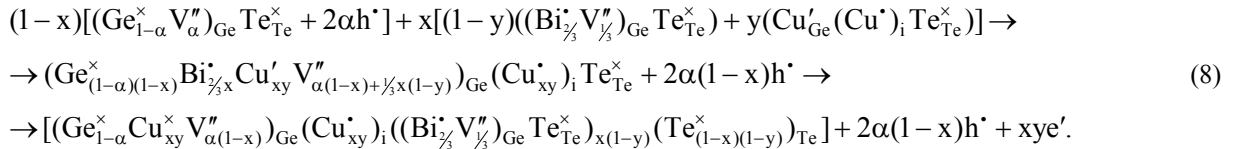
ки атомів телуру кубічної структури GeTe (Ge→(ТП)→(Cu<sup>+</sup>)<sub>i</sub>) (3), виступаючи при цьому акцептором. Це неможливо з двох причин і суперечить експерименту, так як концентрація дірок зменшується (рис. 1а – крива 1), а не зростає; ковалентний радіус міді (r<sub>KCu</sub> = 1,17 Å) значно більший за радіус тетраедричної порожнини у кристалічній структурі GeTe (r<sub>ТП</sub> = 0,42 Å). Таким чином слід вважати, що переважаючим механізмом утворення твердого розчину GeTe-Cu<sub>2</sub>Te є механізм В (збереження стехіометрії за металом (5)). Що стосується донорної дії легуючого кластера Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> у телуриді германію, то слід зауважити наступне. Ковалентний і октаедричний радіуси вісмуту більші за відповідні радіуси германію (табл. 2). Це по-перше, і тому їм на місці вакансій Ge у кристалічній ґратці GeTe буде тісно. По-друге, наявність великої кількості власних точкових дефектів – заряджених вакансій германію V<sub>Ge</sub>'' і домішкових атомів Bi в октаедричних порожнинах (ОП) щільної упаковки атомів телуру в GeTe може обумовити взаємодію цих дефектів з утворенням нейтральних комплексів із структурою цинкової обманки. Тому на основі (6) будемо мати:



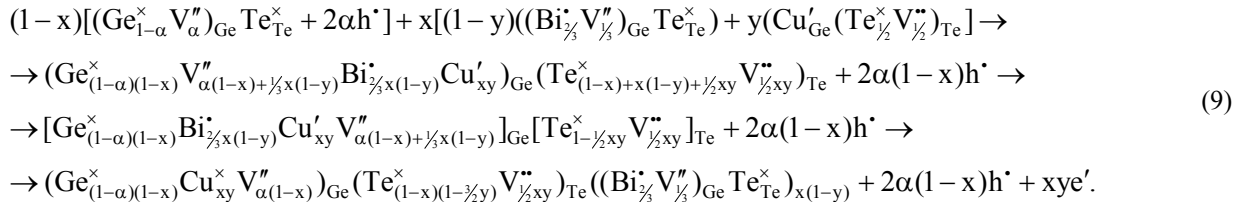
Утворення комплексів згідно (7) (механізм С) веде до зменшення кількості вакансій у катіонній підґратці, а також концентрації основних носіїв заряду. Це і свідчить про донорний характер дії телуриду вісмуту

в основній матриці GeTe.

Подвійне легування телуриду германію Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> і Cu<sub>2</sub>Te із врахуванням механізмів А (3) і С (7) можна описати кристалоквазіхімічним рівнянням:



При легуванні за механізмами (В) і (С) маємо відповідно:



В обох випадках (8) і (9) маємо зменшення (заліковування) вакансій у катіонній підґратці, що є причиною зменшення концентрації дірок в основній матриці. Із вище відзначених причин утворення потрібного розчину згідно схеми (8) малоімовірно із-за необхідності вкорінення атомів міді, тому перевагу слід віддати механізму, що описується кристаллоквазіхімічним рівнянням (9).

Таким чином, більш різке зменшення концентрації основних носіїв струму (рис. 1в – крива 1) при подвійному легуванні  $\text{Cu}_2\text{Te}$  і  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  обумовлено одночасною дією як утворенням нейтральних комплексів згідно (7), так і заповненням вакансій германію у катіонній підґратці  $\text{GeTe}$  міддю згідно (5), що синтезовано виражено (9).

## V. Висновки

1. Запропоновані кристаллоквазіхімічні рівняння утворення твердих розчинів  $\text{GeTe-Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$

і  $\text{GeTe-Cu}_2\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3$ .

2. Показано, що переважаючим механізмом утворення твердого розчину  $\text{GeTe-Cu}_2\text{Te}$  є добування катіонної підґратки і залікуванням вакансій германію.

3. Утворення твердого розчину  $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ , за умови донорної дії легуючого кластеру, обумовлює утворення нейтральних кластерів  $(\text{Bi}_{\frac{2}{3}}^{\bullet} \text{V}_{\frac{1}{3}}^{\prime\prime})_{\text{Ge}}$  у катіонній підґратці телуриду германію.

4. Подвійне легування  $\text{GeTe}$  телуридами міді і вісмуту обумовлює як утворення нейтральних комплексів, так і заліковування вакансій у катіонній підґратці, що є причиною різкого зменшення концентрації дірок.

**Д.М. Фреїк** – заслужений діяч науки і техніки України, д.х.н., професор, завідувач кафедри фізики твердого тіла, директор Фізико-хімічного інституту;  
**Р.Я. Михайльонка** – співробітник Фізико-хімічного інституту.

*Автори висловлюють подяку Іванишин І.М. за надані консультації.*

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^IV B^VI$* . Наука. М. (1975).
- [2] Р.Я. Михайльонка. Термоелектричні властивості сплавів на основі телуридів свинцю, германію, вісмуту і сурми. // *Фізика і хімія твердого тіла*. 3(2). сс. 325-329 (2002).
- [3] Н.Х. Абрикосов, Т.Ш. Макалатія, Л.Е. Шалимова, Е.С. Авилов. Электрофизические свойства сплавов твердых растворов на основе  $\text{GeTe}$  в квазитройной системе  $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Cu}_2\text{Te}$ . // *Неорганические материалы*. 16(8). сс. 1398-1402 (1980).
- [4] С.С. Лісник, Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик. Кристаллоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю. // *Фізика і хімія твердого тіла*. 1(2). сс. 131-133 (2000).
- [5] *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. Наука. М. (1975).
- [6] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические радиусы. // *Кристаллография*. 21(4), сс. 752-758 (1976).

Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка

D.M. Freik, R.Ja. Mykhajljonka, V.M. Klanichka

**Defect Subsystem and Thermal-Electrical Properties  
germanium tellurides solutions at the double doping  
by copper and bismuth tellurides**

*Physial-Chemical Institute at the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University  
Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

Crystal-Quasichemical Mechanism doping germanium telluride by  $\text{Cu}_2\text{Te}$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  is proposed, and analysis of defect subsystem solution is provided.