

УДК 535.3.535.5.

ISSN1729-4428

Д.М. Фреїк, О.В. Ткачик

Кристалохімія точкових дефектів у твердих розчинах системи $\text{PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$

Кафедра фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для твердих розчинів системи $\text{PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$ на основі пльомбум селеніду n- і p-типу. Розглянуто випадки збереження стехіометрії у легуючому кластері за бісмутом і Селеном. На основі аналізу результатів розрахунків та експерименту зроблено висновки про фізико-хімічну природу та механізми утворення твердих розчинів.

Ключові слова: пльомбум селенід, тверді розчини, точкові дефекти, кристалохімія.

Стаття поступила до редакції 21.07.2006; прийнята до друку 10.10.2006.

Вступ

Пльомбум селенід – термоелектричний матеріал, який функціонує у середній області температур (600-950) K [1]. Він кристалізується у структурі типу NaCl ($a = 0,6452$ nm) і характеризується двосторонньою областю гомогенності. Відхилення від стехіометричного складу на бік металу призводить до утворення вакансії у аніонній підґратці і n-типу провідності, а на бік халькогену – вакансії у катіонній підґратці і p-типу відповідно [2,3].

Бісмут селенід Bi_2Se_3 відноситься до групи матеріалів із високими термоелектричними параметрами. Він кристалізується у ромбоєдричній решітці типу тетрадіміта, просторова група $R\bar{3}m-O_3^5d$ із параметрами $a = 0,438$ nm і $c = 3,04$ nm із надлишком металу, який виявляє донорну дію. Концентрація носіїв струму складає $3 \cdot 10^{18}$ - $3 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} , коефіцієнт термо е.р.с. ~ 200 мкВ·К⁻¹, питома електропровідність – 500 Ом⁻¹см⁻¹, коефіцієнт теплопровідності – $14 \cdot 10^{-3}$ Вт см⁻¹ К⁻¹, а термоелектрична добротність $0,8 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ [4].

Тверді розчини $\text{PbTe-Bi}_2\text{Se}_3$ цікаві перш за все через перспективу отримати матеріал із покращеними термоелектричними властивостями. Згідно даних роботи [5], в системі на основі пльомбум селеніду існує обмежений ряд твердих розчинів з областю розчинності, що залежить від температури і сягає максимального значення до 20 мол. % Bi_2Se_3 при 993 K (рис. 1). Параметр решітки спочатку спадає із збільшенням Bi_2Se_3 (до 10 мол. %), а потім має тенденцію до зростання (рис 2,а). Ширина забороненої зони до 5 мол. % Bi_2Se_3 різко зменшується, а при подальшому збільшенні легуючої домішки змінюється повільно із

тенденцією до спадання (рис. 2,б).

Зауважимо, що дефектна підсистема кристалохімічної структури у значній мірі визначає весь комплекс фізико-хімічних властивостей матеріалу і, в кінцевому результаті, його області використання. Тому завданням цієї роботи був аналіз домінуючих точкових дефектів, які можуть бути реалізовані у твердих розчинах $\text{PbTe-Bi}_2\text{Se}_3$.

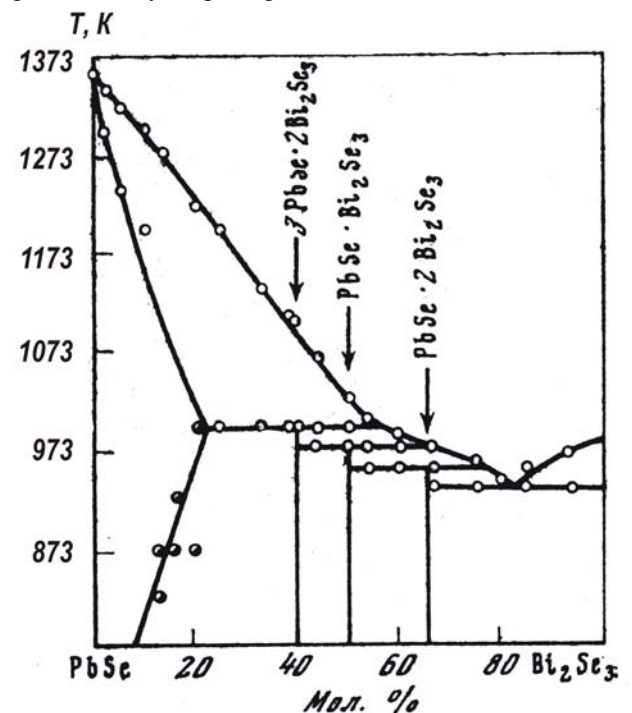


Рис. 1. Фазова T-x-діаграма рівноваги системи $\text{PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$ [5].

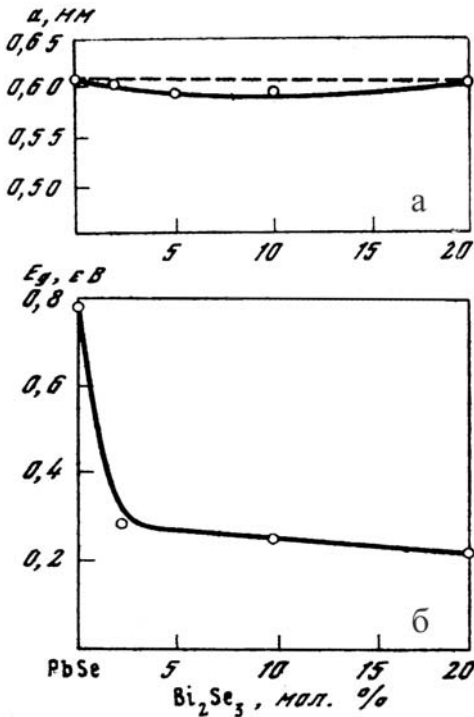


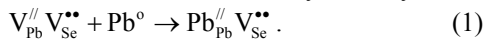
Рис. 2. Залежність параметра решітки a і ширини забороненої зони E_g твердих розчинів $PbSe-Bi_2Se_3$ від складу [5].

I. Кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів

В основу методу покладено накладання кристалохімічних кластерів основної матриці і легуючої сполуки Bi_2Se_3 , утворених на основі антиструктури Плюмбум селеніду [6].

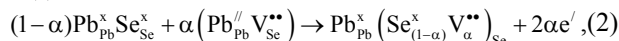
Антиструктурою $PbSe$ є галеніт $V_{Pb}^{//} V_{Se}^{**}$, де “/” і “.” – негативний і позитивний заряд, $V_{Pb}^{//}, V_{Se}^{**}$ – двокрантозаряджені негативна вакансія Плюмбуму і позитивна вакансія Селену відповідно.

Кристалохімічний запис $n-PbSe$ буде наступним:



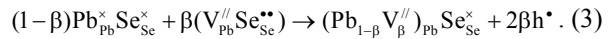
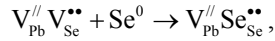
Тут “0” – нульовий заряд, Pb_{Pb} – Плюмбум у вузлі кристалічної ґратки, Pb^0 – нейтральний атом Плюмбуму.

Суперпозиція кластера (1) із квазіхімічною формулою основної матриці $Pb_{Pb}^x Se_{Se}^x$ описується згідно



де α – відхилення від стехіометрії, “x” – нейтральний стан атома, Se_{Se}^x – Селен у вузлах кристалічної решітки. Згідно (2) стає очевидним, що надлишок Плюмбуму призводить до утворення додаткових вакансій Селену ($(V_{\alpha}^{**})_{Se}$) і збільшення концентрації вільних електронів ($2\alpha e'$), які і спричиняють n-тип провідності матеріалу.

Кристалоквазіхімічне представлення надлишку Селену у границях області гомогенності описується такими рівняннями:

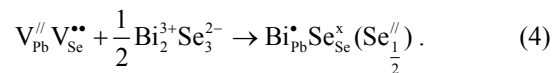


Тут h^* – концентрація дірок, β – відхилення від стехіометрії. Діркова провідність плюмбум селеніду пов’язана із вакансіями у катіонній підґратці та зростанням концентрації вільних дірок. Оскільки у Bi_2Se_3 на один атом Бісмуту припадає півтора атома Селену, то ми будемо розглядати два випадки: стехіометрії за металом (I) та стехіометрії за халькогеном (II).

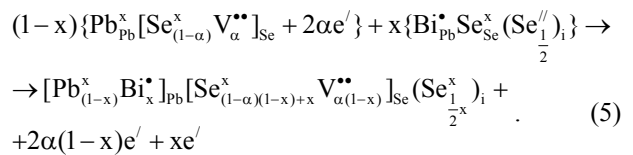
Кристалоквазіхімічні механізми взаємодії плюмбум селеніду із Bi_2Se_3 наступні: механізм заміщення Бісмуту вакансій Плюмбуму – механізм (A) та вкорінення Бісмуту у тетраедричні порожнини щільної упаковки Селену кристалічної решітки плюмбум селеніду механізм (B). Кристалоквазіхімічні рівняння твердих розчинів будуть мати наступний вигляд.

Механізм (AI)

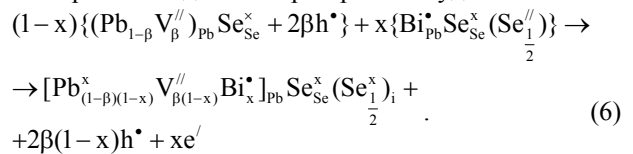
Легуючий кластер:



Суперпозиція легуючого кластера з основною матрицею $n-PbSe$:



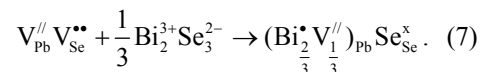
При взаємодії кластера з $p-PbSe$ будемо мати:



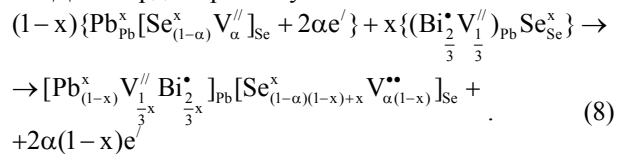
Зауважимо, що у механізмах заміщення та вкорінення Бісмуту, при стехіометрії у легуючому кластері за металом утворюється міжвузловий $(Se_{\frac{1}{2}}^x)_i$.

Механізм (AII)

Легуючий кластер буде:

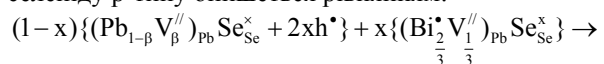


Для твердого розчину на базі $n-PbSe$:



При цьому має місце зменшення концентрації вільних електронів ($2\alpha e' - 2\alpha x e' < 2\alpha e'$) та за рахунок добудови аніонної підґратки виникнення катіонних вакансій.

Утворення твердого розчину на основі плюмбум селеніду p-типу опишеться рівнянням:

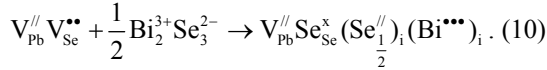


$$\rightarrow [\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{V}_{\beta(1-x)+\frac{1}{3}x}^{\prime\prime} \text{Bi}_{\frac{2}{3}x}^{\bullet}]_{\text{Pb}} \text{Se}_{\text{Se}}^x + 2\beta(1-x)h^{\bullet}. \quad (9)$$

Тут також має місце зростання катіонних вакансій $\text{V}_{\beta(1-x)+\frac{1}{3}x}^{\prime\prime} > \text{V}_{\beta}^{\prime\prime}$.

Механізм (BI)

Легуючий кластер буде мати вигляд:



Для плюмбум селеніду n-типу провідності отримаємо:

$$(1-x)\{\text{Pb}_{\text{Pb}}^x [\text{Se}_{(1-\alpha)}^x \text{V}_{\alpha}^{\bullet\bullet}]_{\text{Se}} + 2\alpha e^{\prime}\} + x\{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \text{Se}_{\text{Se}}^x (\text{Se}_{\frac{1}{2}}^{\prime\prime})_i (\text{Bi}^{\bullet\bullet\bullet})_i\} \rightarrow \\ \rightarrow [\text{Pb}_{(1-x)}^x \text{V}_{\frac{1}{3}x}^{\prime\prime}]_{\text{Pb}} [\text{Se}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet}]_{\text{Se}} (\text{Se}_{\frac{1}{2}x}^{\prime\prime})_i (\text{Bi}^{\bullet\bullet\bullet})_i + \\ + 2\alpha(1-x)e^{\prime} + xe^{\prime}. \quad (11)$$

Як видно із отриманого рівняння, відбувається зростання катіонних вакансій $\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}$ ($x > \alpha$), зменшення як аніонних вакансій $\text{V}_{\alpha(1-x)\text{Se}}^{\bullet\bullet} < \text{V}_{\alpha\text{Se}}^{\bullet\bullet}$, так і концентрації вільних електронів $2\alpha e^{\prime} < 2\alpha(1-x)e^{\prime} + xe^{\prime}$.

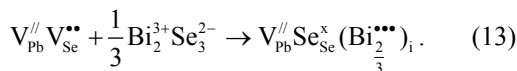
Для p-типу провідності кристалоквазіхімічні рівняння утворення твердого розчину будуть наступними:

$$(1-x)\{(\text{Pb}_{1-\beta} \text{V}_{\beta}^{\prime\prime})_{\text{Pb}} \text{Se}_{\text{Se}}^x + 2\beta h^{\bullet}\} + x\{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \text{Se}_{\text{Te}}^x (\text{Se}_{\frac{1}{2}}^{\prime\prime})_i (\text{Bi}^{\bullet\bullet\bullet})_i\} \rightarrow \\ \rightarrow [\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{V}_{\beta(1-x)+x}^{\prime\prime}]_{\text{Pb}} \text{Se}_{\text{Se}}^x (\text{Se}_{\frac{1}{2}x}^{\prime\prime})_i (\text{Bi}^{\bullet\bullet\bullet})_i + \\ + 2\beta(1-x)h^{\bullet} + xe^{\prime}. \quad (12)$$

У цьому випадку відбувається зростання катіонних вакансій $\text{V}_{\beta(1-x)+x}^{\prime\prime} > \text{V}_{\beta}^{\prime\prime}$, зменшення концентрації вільних дірок $2\beta(1-x)h^{\bullet} < 2\beta h^{\bullet}$.

Механізм (BII)

Аналогічно:



Для твердого розчину на основі n-PbSe, за рахунок побудови аніонної підґратки, будуть зростати катіонні вакансії, що призведе до зменшення основних носіїв:

$$(1-x)\{\text{Pb}_{\text{Pb}}^x [\text{Se}_{(1-\alpha)}^x \text{V}_{\alpha}^{\bullet\bullet}]_{\text{Se}} + 2\alpha e^{\prime}\} + x\{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \text{Se}_{\text{Se}}^x (\text{Bi}_{\frac{2}{3}}^{\bullet\bullet\bullet})_i\} \rightarrow \\ \rightarrow [\text{Pb}_{(1-x)}^x \text{V}_{\frac{1}{3}x}^{\prime\prime}]_{\text{Pb}} [\text{Se}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet}]_{\text{Se}} (\text{Bi}_{\frac{2}{3}x}^{\bullet\bullet\bullet})_i + \\ + 2\alpha(1-x)e^{\prime}. \quad (14)$$

Для p-PbSe отримаємо:

$$(1-x)\{(\text{Pb}_{1-\beta} \text{V}_{\beta}^{\prime\prime})_{\text{Pb}} \text{Se}_{\text{Se}}^x + 2\beta h^{\bullet}\} + x\{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \text{Se}_{\text{Se}}^x (\text{Bi}_{\frac{2}{3}}^{\bullet\bullet\bullet})_i\} \rightarrow \\ \rightarrow [\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{V}_{\beta(1-x)+x}^{\prime\prime}]_{\text{Pb}} [\text{Se}_{\text{Se}}^x] (\text{Bi}_{\frac{2}{3}x}^{\bullet\bullet\bullet})_i + 2\beta(1-x)h^{\bullet}. \quad (15)$$

Тут спостерігається зростання катіонних вакансій та зменшення концентрації вільних дірок.

II. Розрахунок концентрації дефектів

Згідно з одержаними кристалоквазіхімічними рівняннями твердих розчинів для різних механізмів:

AI – (5), (6); AII – (8), (9); BI – (11), (12); BII – (14), (15) знайдемо вираз для розрахунку концентрації точкових дефектів у катіонній і аніонній підґратці основної сполуки, а також концентрацію дірок p, електронів n та холлівську концентрацію носіїв струму $n_x = n-p$.

Механізм AI. Для n-PbSe-Bi₂Se₃ із врахуванням (5) рівняння електронейтральності буде:

$$[\text{Bi}_{\text{Pb}}^+] + 2[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}] = n,$$

$$\text{де } n = A[2\alpha(1-x) + x];$$

$$[\text{Bi}_{\text{Pb}}^+] = Ax; [\text{V}_{\text{Se}}^{2+}] = A\alpha(1-x). \quad (16)$$

Тут $A = \frac{2z}{a^3}$, z – число структурних одиниць у

елементарній комірни, a – параметр ґратки.

Для p-PbSe-Bi₂Se₃ згідно (6) будемо мати аналогічно:

$$2[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] + n = [\text{Bi}_{\text{Pb}}^+] + p,$$

$$\text{де } n = Ax; p = A2\beta(1-x); [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] = A\beta(1-x);$$

$$[\text{Bi}_{\text{Pb}}^+] = Ax.$$

2.2. Механізм AII. Для n-PbSe:Bi₂Se₃ згідно (8):

$$2[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] + n = [\text{Bi}_{\text{Pb}}^+] + 2[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}]$$

$$\text{де } n = A2\alpha(1-x); [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] = \frac{1}{3}Ax; [\text{Bi}_{\text{Pb}}^+] = \frac{2}{3}Ax;$$

$$[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}] = A\alpha(1-x). \quad (18)$$

Для p-PbSe-Bi₂Se₃ згідно (9) буде аналогічно:

$$2[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] = [\text{Bi}_{\text{Pb}}^+] + p,$$

$$\text{де } p = 2A\beta(1-x); [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] = A\left[\beta(1-x) + \frac{1}{3}x\right];$$

$$[\text{Bi}_{\text{Pb}}^+] = \frac{2}{3}Ax. \quad (19)$$

2.3. Механізм BI. Для твердого розчину n-PbSe-Bi₂Se₃ при збереженні стехіометрії за Бісмутом у легуючому кластері згідно (11) рівняння повної електронейтральності запишеться:

$$[2\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] + n = 3[\text{Bi}_{\text{Pb}}^{3+}] + 2[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}].$$

$$\text{Тут } n = A[2\alpha(1-x) + x]; [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] = Ax; [\text{Bi}_{\text{Pb}}^{3+}] = Ax;$$

$$[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}] = A\alpha(1-x). \quad (20)$$

У випадку p-PbSe-Bi₂Se₃ на основі (12) маємо:

$$2[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] + n = 3[\text{Bi}_{\text{Pb}}^{3+}] + p,$$

$$\text{де } n = Ax; p = 2A\beta(1-x); [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] = A[\beta(1-x) + x];$$

$$[\text{Bi}_{\text{Pb}}^{3+}] = Ax. \quad (21)$$

2.4. Механізм BII. У цьому випадку, згідно (14), рівняння електронейтральності для n-PbSe:Bi₂Se₃ буде:

$$2[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] + n = 3[\text{Bi}_{\text{Pb}}^{3+}] + 2[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}],$$

$$\text{де } n = 2A\alpha(1-x); [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] = 2Ax; [\text{Bi}_{\text{Pb}}^{3+}] = \frac{2}{3}Ax;$$

$$[V_{Se}^{2+}] = A\alpha(1-x). \quad (22)$$

Для р-PbSe-Bi₂Se₃ на основі (15) одержимо:

тенденцію до спадання (табл. 2.). Для р-PbSe при $\beta = \text{const}$ за рахунок зменшення $[V_{Pb}^{2-}]$ концентрація

Таблиця 1

Концентрація дефектів і холлівська концентрація у твердому розчині n-PbSe-Bi₂Se₃ для механізму заміщення при стехіометрії за металом у легуючому кластері. Відхилення від стехіометрії $\alpha = 0,006$ ат. % Pb.

x , мол. %	Bi_{Pb}^+ , 10^{20} см^{-3}	V_{Se}^{2+} , 10^{18} см^{-3}	n_x , 10^{20} см^{-3}
1	2,97	1,76	3,00
2	5,94	1,75	5,98
3	8,91	1,73	8,95
4	1,19	1,71	1,19
5	1,49	1,69	1,49

Таблиця 2

Концентрація дефектів і холлівська концентрація у твердому розчині n-PbSe- Bi₂Se₃ для механізму заміщення при збереженні стехіометрії за халькогеном у легуючому кластері. Відхилення від стехіометрії $\alpha = 0,006$ ат. % Pb.

x , мол. %	Bi_{Pb}^+ , 10^{20} см^{-3}	V_{Se}^{2+} , 10^{18} см^{-3}	V_{Pb}^{2-} , 10^{19} см^{-3}	n_x , 10^{18} см^{-3}
1	1,980	1,764	9,899	3,529
2	3,960	1,746	19,802	3,493
3	5,942	1,729	29,710	3,458
4	7,924	1,712	39,620	3,423
5	9,907	1,694	4,534	3,388

$$2[V_{Pb}^{2-}] = [Bi_i^{3+}] + p,$$

де $p = 2A\beta(1-x)$; $[V_{Pb}^{2-}] = A[\beta(1-x) + x]$;

$$[Bi_i^{3+}] = \frac{2}{3}Ax. \quad (23)$$

III. Аналіз результатів

Результатами розрахунків концентрації дефектів, вільних електронів (n) і дірок (p), а також (n_x) згідно (16)-(23) від вмісту легуючої домішки Bi₂Se₃ для різних механізмів утворення твердих розчинів вказують на наступне.

Механізм AI. У випадку заміщення Бісмутом Плюмбуму, за умови сталого відхилення від стехіометрії, для n-PbSe із збільшенням вмісту Bi₂Se₃ (x) має місце деяке зменшення вакансій у аніонній у аніонній підґратці $[V_{Se}^{2+}]$ і зростання на порядок величини $[Bi_{Pb}^+]$ та n_x (табл. 1.). Для р-PbSe, при сталому відхиленні від стехіометричного складу ($\beta = \text{const}$), концентрація дірок p, як і вакансій Плюмбуму $[V_{Pb}^{2-}]$ зменшуються.

3.2. Механізм АП. При збереженні стехіометрії у Bi₂Se₃ за Селеном у випадку n-PbSe має місце при $x = \text{const}$ зростання концентрації вакансій Плюмбуму $[V_{Pb}^{2-}]$ і $[Bi_{Pb}^+]$, а холлівська концентрація n_x і вакансій у аніонній підґратці мають

дірок також спадає, як і n_x .

3.3. Механізм BI. За умови збереження стехіометрії у Bi₂Se₃ за Бісмітом при його вкоріненні у тетрапорожнини (ТП) щільної упаковки Селену n-PbSe і $\alpha = \text{const}$ n_x , за рахунок іонізацій міжвузлового Бісмуту $[Bi_i^{3+}]$, зростає, хоча акцепторні вакансії у катіонній підґратці $[V_{Pb}^{2-}]$ збільшуються, а аніонній $[V_{Se}^{2+}]$ – зменшуються. Для р-PbTe при малому відхиленні від стехіометрії ($\beta = \text{const}$) має місце зменшення концентрації дірок p при збільшенні акцепторів $[V_{Pb}^{2-}]$ за рахунок суттєвого зростання донодних центрів, пов'язаних із міжвузловим Бісмутом $[Bi_i^{3+}]$.

3.4. Механізм BII. При утворенні твердих розчинів вкорінення n-PbSe-Bi₂Se₃ за умови збереження стехіометрії за Селеном у вісмут селеніді і $\alpha = \text{const}$ із збільшенням Bi₂Se₃ має місце зменшення холлівської концентрації при значному зростанні катіонних вакансій $[V_{Pb}^{2-}]$ і зменшенні аніонних $[V_{Se}^{2+}]$.

Для твердого розчину на основа р-PbSe холлівська концентрація зменшується за рахунок переважання зростання донодних центрів, пов'язаних із міжвузловим Бісмутом $[Bi_i^{3+}]$ над ростом вакансій

у катіонній підґратці $[V_{Pb}^{2-}]$.

Враховуючи те, що іонний радіус Бісмуту ($r_i = 0,111$ нм) значно менший від іонного радіуса Плюмбуму Pb²⁺ ($r_i = 0,126$ нм) [7], утворення твердих розчинів PbSe-Bi₂Se₃ за механізмом заміщення Bi³⁺→Pb²⁺ (механізм AI, AII) повинен привести до зменшення параметра решітки, що і спостерігається на експерименті до 10 мол. % Bi₂Se₃ (рис 2,а). Подальше деяки зростання параметра решітки (рис. 2,б) може бути зумовлене зміною механізму утворення твердого розчину – вкорінення Бісмуту у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Селену кристалічної структури PbSe (механізм BI, BII). Більш детальне в'яснення механізмів утворення твердих розчинів (механізм AI чи AII; механізм BI чи BII) вимагає додаткових досліджень, зокрема залежності холлівської концентрації носіїв від складу.

Висновки

1. Виконано аналіз фізико-хімічних властивостей системи PbSe-Bi₂Se₃.

2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів n(p) – PbSe-Bi₂Se₃ для механізмів заміщення Bi→Pb і вкорінення Бісмуту у міжвузля при збереженні стехіометрії у бісмут селеніді за металом і халькогеном.

3. На основі рівняння повної електронейтральності і кристалоквазіхімічних формул знайдено вирази для розрахунку концентрації дефектів, вільних носіїв і холлівської концентрації у твердих розчинах.

4. Показано, що якщо у твердому розчині PbSe-Bi₂Se₃ до 10 мол. % Bi₂Se₃ домінує механізм заміщення, то для складу (10-20) мол. % – вкорінення Бісмуту.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0106U000220).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Ткачик О.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] В.М. Шперун, Д.М.Фреїк, Р.І.Запукляк. *Термелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ. 250 с. (2000).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}*. Наука, М. 194с. (1975).
- [3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A^{IV}B^{VI}*. Плай. Івано-Франківськ. 164с. (2000).
- [4] *Полупроводниковые халькогены и сплавы на их основе*. Наука, М. (1978).
- [5] *Твердые растворы в полупроводниковых системах*. Наука, М. 197 с.(1978).
- [6] С.С. Лісник, Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик. Кристалохімія дефектів у халькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. 1(2). сс. 131-133 (2000).
- [7] С.А. Семилетов. Термoeлектрические радиусы // *Кристаллография*. 21(4). сс. 752-758 (1976).

D.M. Freik, O.V. Tkachyk

Crystal Chemistry of Points Defects in Solid Solutions of the System of PbSe-Bi₂Se₃

*Physical-Chemical Institute at the 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

The crystal-quasichemical formulas for solid solutions of the system of PbSe-Bi₂Se₃ on the basis of lead selenide n- and p-type are proposed. The case of saving stoichiometry is considered in an alloying cluster after Bismuth and by Selenium. On the basis of analysis results of calculations and experiment conclusions are done about physical and chemical nature and mechanisms of formation of solid solutions.