

Д.М. Фрейк, М.О. Шевчук, Л.В. Туровська, Л.Й. Межиловська

Зарядовий стан Самарію і кристалохімія точкових дефектів у твердих розчинах PbTe-SmTe

Фізико-хімічний інститут,
кафедра фізики і хімії твердого тіла
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025, e-mail: freik@pu.if.ua

Вперше запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів PbTe-SmTe зі складним спектром точкових дефектів за умови диспропорціонування зарядового стану Самарію ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}_z^{1+} + \text{Sm}_{1-z}^{3+} + (1-2z)e^-$).

Ключові слова: точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, п्लюбум телурид, тверді розчини.

Стаття поступила до редакції 15.09.2008.; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Плюбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній області температур (500–850 К). Так, зокрема, потужність термогенераторів на основі PbTe складає десятки і сотні кіловат з коефіцієнтом корисної дії до 10–15 %, що є близьким до теоретичного [1]. Зауважимо, що важливими чинниками, які визначають робочі характеристики приладових структур є точкові дефекти базового матеріалу, якими можна суттєво керувати при утворенні твердих розчинів [2, 3]. З цієї точки зору представляють інтерес халькогеніди рідкісноземельних елементів, зокрема самарій телурид, який володіє рядом особливих властивостей і є перспективним як для фундаментальних фізико-хімічних досліджень, так і технічних використань [4].

Що стосується плюбум телуриду, то він кристалізується у структурі типу NaCl (просторова група $F_m\bar{3}_m - O_h^5$) з параметром ґратки $a = 6,452 \text{ \AA}$ і характеризується двосторонньою областю гомогенності [2]. Встановлено, що надстехіометричні атоми Pb розміщуються в основному у міжвузлях (Pb_i) і є відповідальними за електронну провідність. Надстехіометричні атоми Телуру утворюють вакансії у підґратці металу (V_{Pb}) і обумовлюють діркову провідність. Не дивлячись на достатньо тривалі дослідження [3], ще і зараз немає єдиної думки відносно електричної активності і зарядового стану цих точкових дефектів. За кристалохімічними характеристиками самарій телурид має близькі

характеристики до PbTe, зокрема кристалізується у структурі типу NaCl з параметром ґратки $a = 6,594 \text{ \AA}$ [4]. У зв'язку із цим з боку PbTe існує достатньо широка область гомогенності, яка сягає до 10 мол. % SmTe [5, 6]. У сплавах при 3 мол. % SmTe спостерігається незначний мінімум параметра ґратки (рис. 1 – крива 1), а питома електропровідність σ – має максимум (рис. 1 – крива 5). Результати досліджень показали, що SmTe у сплавах обумовлює донорну дію зі складною залежністю концентрації носіїв струму від складу: спочатку спостерігається ріст концентрації носіїв із збільшення вмісту SmTe до 5 мол. %, а далі – різке її зменшення (рис. 1 – крива 3). Що стосується інших термоелектричних параметрів – термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ (рис. 1 – крива 6), а також термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2\sigma/\chi$) (рис. 2 – крива 2) і безрозмірної термоелектричної добротності ZT (рис. 2 – крива 3) – то у їх залежностях від складу має місце характерний мінімум.

І. Кристалохімічний механізм утворення твердих розчинів

Складний характер впливу самарій телуриду на весь комплекс фізико-хімічних властивостей твердого розчину PbTe-SmTe (рис. 1, 2) із кристалохімічних представлень можна пояснити наступним чином. У кристалічній ґратці плюбум телуриду йони Плюбуму і Телуру двозарядні Pb^{2+} і Te^{2-} відповідно. Це пов'язано з тим, що атоми Плюбуму віддають два електрони на хімічний зв'язок

$Pb(6s^2 6p^2) \rightarrow Pb^{2+}(6s^2 6p^0)$, атоми Телуру їх приймають $Te(5s^2 5p^4) \rightarrow Te^{2-}(5s^2 5p^6)$.

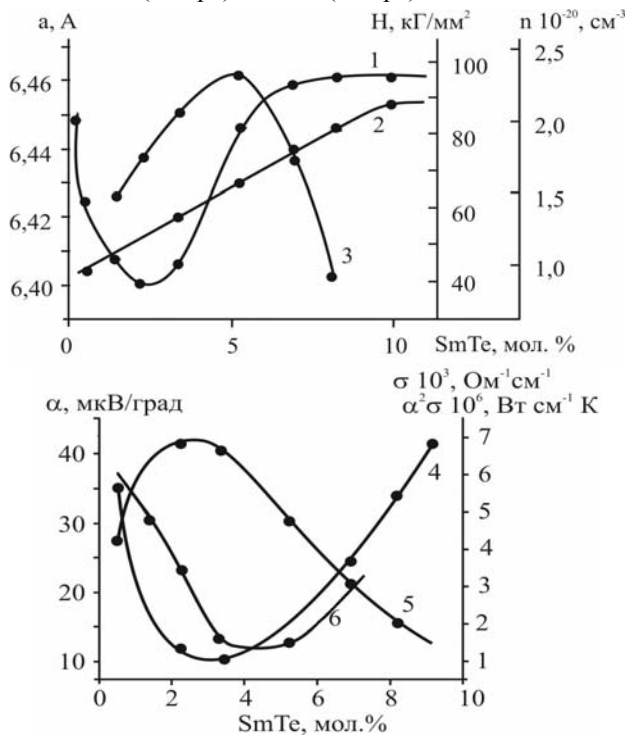


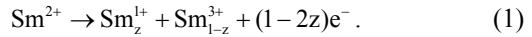
Рис. 1. Залежність параметра ґратки (а – 1), мікротвердості (Н – 2), концентрації носіїв (n – 3), термо-е.р.с. (α – 4), питомої електропровідності (σ – 5) і термоелектричної потужності (α²σ – 6) твердих розчинів PbTe-SmTe від складу.

Питання, пов'язані із зарядовим станом рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у халькогенідах, заслуговують особливої уваги, так як їх валентний стан у значній мірі визначає особливості в характері поведінки сполук. У вільному стані атоми Самарію мають конфігурацію валентних електронів $Sm^0(4f^6 6s^2)$, а у сполуці SmTe йони $Sm^{2+}(4f^6 6s^2)$ не є стійкими, і тому існування валентних йонів $Sm^{3+}(4f^5 6s^2)$ більш ймовірно [4].

При цьому f-стани у самарій телуриді відіграють роль “квазідомішкових” рівнів донорного типу із незначною енергією активації f-електронів у зону провідності. Останнє і є причиною спостережуваного на експерименті зростання концентрації носіїв на початкових етапах легування (рис. 1 – крива 3).

Наступне зменшення концентрації носіїв зі збільшенням вмісту SmTe у твердому розчині (рис. 1 – крива 3) може бути пов'язане із проявом вже акцепторного впливу. Це можна пояснити процесами дис-

пропорціювання зарядового стану Самарію із утворенням, крім тризарядних йонів, ще і однозарядних $Sm^{1+}(4f^5 6s^2)$, згідно схеми:



За цих умов у першому випадку (при переважанні Sm^{3+}) і реалізації механізму заміщення Самарієм катіонів у кристалічній ґратці PbTe він є донором Sm_{Pb}^{1+} , а у другому (Sm^{1+}) – акцептором (Sm_{Pb}^{1-}).

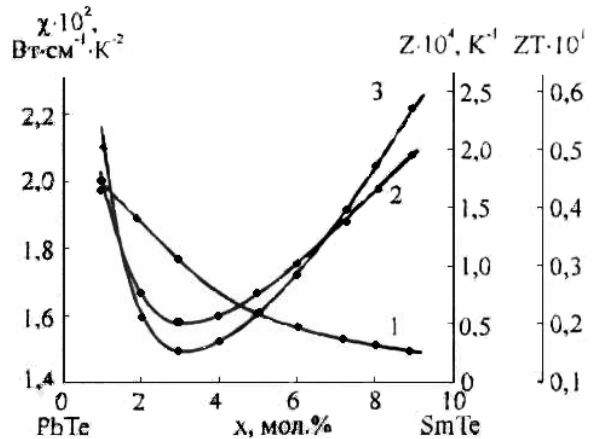
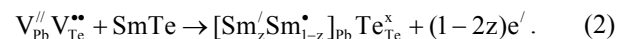


Рис. 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності (χ – 1), термоелектричної добротності (Z – 2) і безрозмірної термоелектричної добротності (ZT – 3) твердих розчинів PbTe-SmTe від складу при 300 К

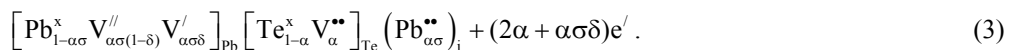
II. Кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів

З погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури [7], легуючий кластер для самарій телуриду за умови розміщення йонів Самарію у катіонній підґратці буде представлено:



Тут $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$ – антиструктура PbTe, $V_{Pb}^{//}, V_{Te}^{**}$ – вакансії Pb і Te відповідно, e^- – електрони, h^{\bullet} – дірки, „/”, „/”, „0” – негативний, позитивний, нульовий заряди відповідно, z – величина диспропорціювання зарядового стану Sm.

Кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підґратці (одно-і двозарядні вакансії Плюмбуму $V_{Pb}^{\prime}, V_{Pb}^{//}$), згідно [6], має вигляд:



Її суперпозиція з легуючим кластером (2) представить кристалоквазіхімічну формулу твердого роз-

чину n-PbTe-SmTe:

$$\begin{aligned}
 & (1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\alpha\sigma}^x \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' \text{V}_{\alpha\sigma\delta}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\alpha}^x \text{V}_{\alpha}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma}'' \right)_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e' \right\} + \\
 & + x \left\{ \left[\text{Sm}'_z \text{Sm}_{1-z}^\bullet \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x + (1-2z)e' \right\} \rightarrow \\
 & \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x \text{Sm}'_{zx} \text{Sm}_{(1-z)x}^\bullet \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}'' \text{V}_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}'' \right)_i + \\
 & + \left[(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x(1-2z) \right] e'.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Тут x – мольна доля SmTe у твердому розчині, α – величина початкового відхилення від стехіометрії на бік Pb , δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій Плюмбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}, \text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$, σ – частка між-

вузлових атомів Плюмбуму Pb_i^{2+} .

Аналогічно для твердих розчинів $p\text{-PbTe-SmTe}$. Кристалоквазіхімічна формула $p\text{-PbTe}$:

$$\left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}'' \text{V}_{\beta\delta}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma}^x \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^\bullet, \tag{5}$$

а твердого розчину:

$$\begin{aligned}
 & (1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}'' \text{V}_{\beta\delta}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma}^x \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^\bullet \right\} + \\
 & + x \left\{ \left[\text{Sm}'_z \text{Sm}_{1-z}^\bullet \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x + (1-2z)e' \right\} \rightarrow \\
 & \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Sm}'_{zx} \text{Sm}_{(1-z)x}^\bullet \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)}'' \text{V}_{\beta\delta(1-x)}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}'' \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i + \\
 & + \left[\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) \right] h^\bullet + x(1-2z)e'.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Тут β – величина початкового відхилення від стехіометричного складу на бік Te , γ – частка міжвузлових атомів Телуру Te_i^x .

(6) дають можливість визначити як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполучі (α, β) і складу твердого розчину (x). Так, зокрема для $n\text{-PbTe-SmTe}$, згідно кристалоквазіхімічної формулі (4), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

III. Розрахунок концентрації дефектів і носіїв струму

Запропонований механізм утворення твердих розчинів, а також кристалоквазіхімічні формули (4) і

$$q_n n + q_{\text{V}_{\text{Pb}}''} [\text{V}_{\text{Pb}}''] + q_{\text{V}_{\text{Pb}}'} [\text{V}_{\text{Pb}}'] + q_{\text{Sm}_{\text{Pb}}'} [\text{Sm}_{\text{Pb}}'] = q_p p + q_{\text{V}_{\text{Te}}''} [\text{V}_{\text{Te}}''] + q_{\text{Pb}_i''} [\text{Pb}_i''] + q_{\text{Sm}_{\text{Pb}}^\bullet} [\text{Sm}_{\text{Pb}}^\bullet], \tag{4'}$$

де $p = 0$, $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + x(1-2z))$,
 $[\text{V}_{\text{Pb}}''] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)$, $[\text{V}_{\text{Pb}}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$,
 $[\text{Sm}_{\text{Pb}}'] = Azx$, $[\text{Sm}_{\text{Pb}}^\bullet] = A(1-z)x$, $[\text{V}_{\text{Te}}''] = A\alpha(1-x)$,
 $[\text{Pb}_i''] = A\alpha\sigma(1-x)$.

За умови, що заряди дефектів мають цілочислове значення $q_n = q_{\text{V}_{\text{Pb}}''} = q_p = q_{\text{Sm}_{\text{Pb}}^\bullet} = q_{\text{Sm}_{\text{Pb}}'} = 1$,

$q_{\text{V}_{\text{Pb}}'} = q_{\text{V}_{\text{Te}}''} = q_{\text{Pb}_i''} = 2$, рівняння (4') прийме вигляд:

$$A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + x(1-2z)) + 2A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + A\alpha\sigma\delta(1-x) + Azx = 2A\alpha(1-x) + 2A\alpha\sigma(1-x) + A(1-z)x. \tag{4''}$$

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, Z – число структурних одиниць в елементарній комірниці, a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму $n_H - |n - p|$ буде визначатися як:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + x(1-2z)). \quad (4''')$$

Аналогічно для p-PbTe-SmTe, згідно (6), повне рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$q_n n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}'''] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] + q_{Sm_{Pb}'} [Sm_{Pb}'] = q_p p + q_{V_{Te}''} [V_{Te}'''] + q_{Sm_{Pb}''} [Sm_{Pb}''], \quad (6')$$

де $n = A(1-2z)x$, $p = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)$,
 $[V_{Pb}'''] = A\beta(1-\delta)(1-x)$, $[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1-x)$,
 $[Sm_{Pb}'] = Azx$, $[Sm_{Pb}'''] = A(1-z)x$, $[V_{Te}'''] = A\beta\gamma(1-x)$,

$$q_n = q_{V_{Pb}''} = q_p = q_{Sm_{Pb}''} = q_{Sm_{Pb}'} = 1, \quad q_{V_{Pb}'} = q_{V_{Te}''} = 2.$$

$$A(1-2z)x + 2A\beta(1-\delta)(1-x) + A\beta\delta(1-x) + Azx = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 2A\beta\gamma(1-x) + A(1-z)x, \quad (6'')$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = A|(1-2z)x - \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)|. \quad (6''')$$

Результати проведених розрахунків холлівської концентрації та концентрації точкових дефектів наведено на рис. 3–7.

IV. Результати досліджень та їх обговорення

Проведені розрахунки (рис. 3–7) дають можливість зробити наступні висновки. За умови реалізації у твердому розчині тризарядних станів йонів Самарію Sm_{Pb}^{1+} ($z = 0,0$) і його донорної дії має місце зростання холлівської концентрації в

електронному сплаві (рис. 3, а – крива 1) зі збільшенням вмісту SmTe. Порівнюючи цей теоретичний результат із експериментом (рис. 1 – крива 3), можна стверджувати, що на початкових етапах легування п्लомбум телуриду домінує якраз цей стан йонів Самарію у твердому розчині PbTe-SmTe. При тільки акцепторній дії Самарію (Sm_{Pb}^{1-} , $z = 1,0$) має місце зменшення концентрації електронів, конверсія провідності з n- на p-тип вже при незначному вмісті SmTe ($x \approx 0,012$ мол. %) з подальшим зростанням концентрації дірок при збільшенні вмісту самарій телуриду (рис. 3, а – крива 3).

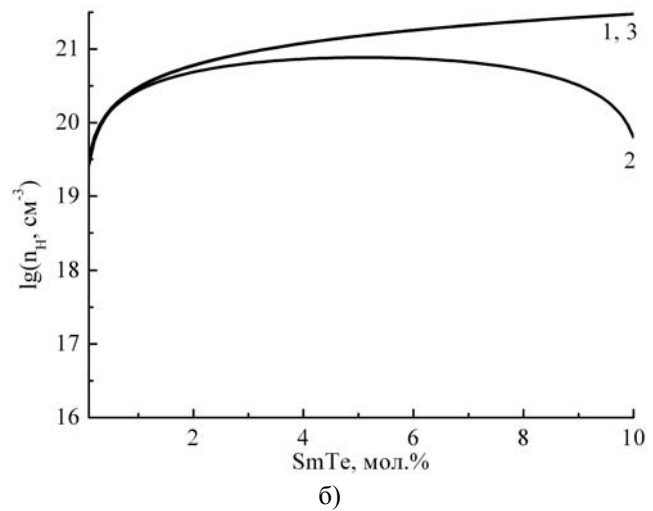
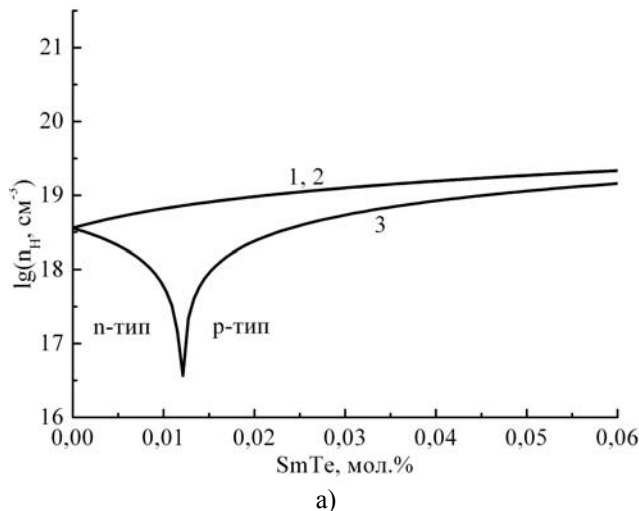


Рис. 3. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) від складу твердого розчину n-PbTe-SmTe: до 0,06 мол. % (а) і до 10 мол. % (б) SmTe для різних значень величини диспропорціонування атомів Самарію (z , %): 0,0 (1), $z = 4.9x$ (2), 1,0 (3) (ат. %: $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$).

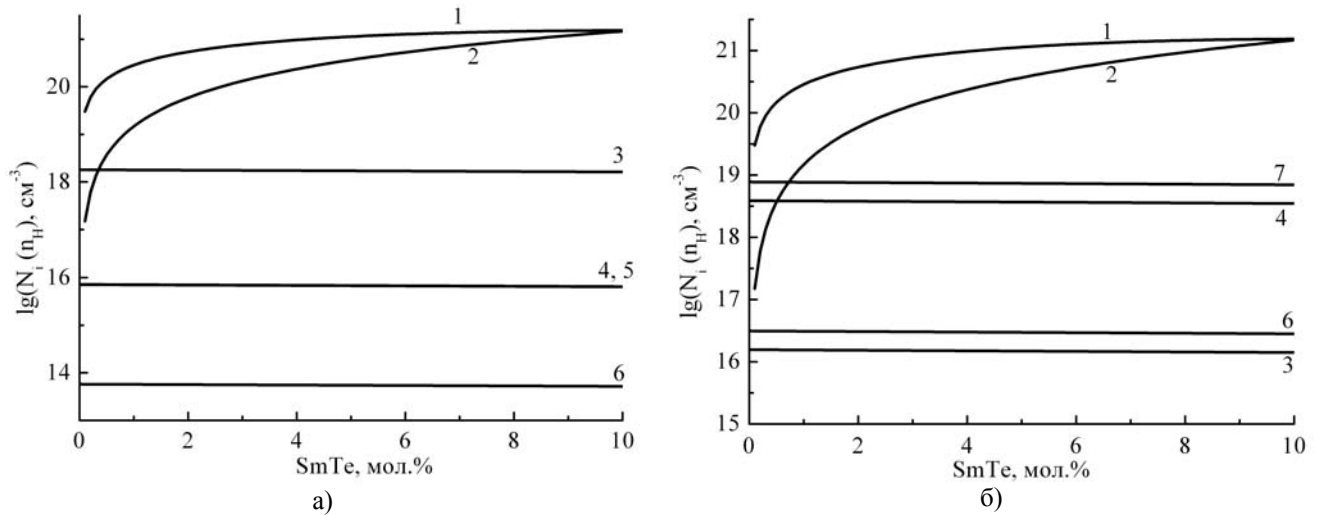


Рис. 4. Залежність концентрації дефектів (N) для твердих розчинів n-PbTe-SmTe (а) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$; $z = 4.9x$) і p-PbTe-SmTe (б) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$; $z = 4.9x$) від складу.

N_i : 1 – $[Sm_{Pb}^{1+}]$, 2 – $[Sm_{Pb}^{1-}]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 4 – $[V_{Pb}^{2-}]$, 5 – $[Pb_i^{2+}]$, 6 – $[V_{Pb}^{1-}]$, 7 – n_H .

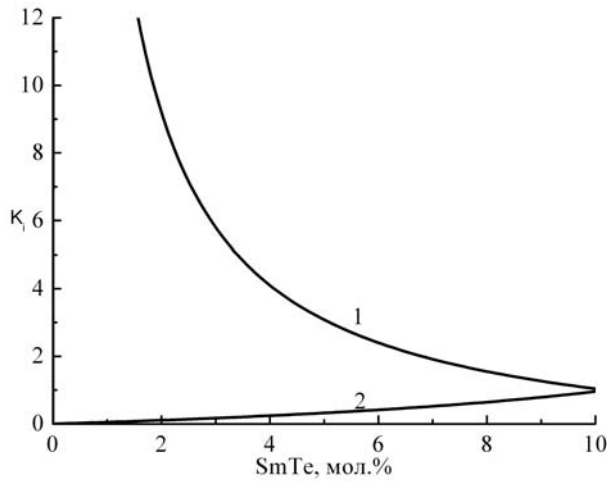


Рис. 5. Розраховані залежності парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_i для n-PbTe-SmTe (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$; $z = 4.9x$) від складу:

$$1 - K_p = \frac{[Sm_{Pb}^{1+}]}{2[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^{1-}] + [Sm_{Pb}^{1-}]},$$

$$2 - K_n = \frac{[Sm_{Pb}^{1-}]}{2[V_{Te}^{2+}] + 2[Pb_i^{2+}] + [Sm_{Pb}^{1+}]}$$

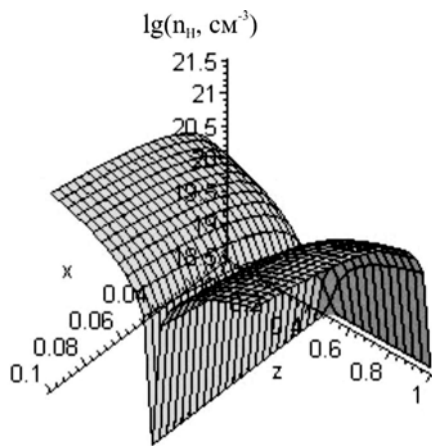


Рис. 6. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів n-PbTe-SmTe (ат. %: $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) від складу (x) і величини диспропорціонування атомів Самарію (z).

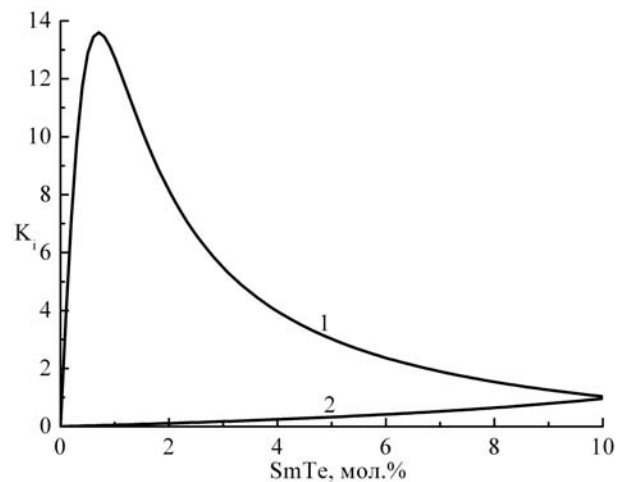


Рис. 7. Розраховані залежності парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_i для p-PbTe-SmTe (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$; $z = 4.9x$) від складу:

$$1 - K_p = \frac{[Sm_{Pb}^{1+}]}{2[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^{1-}] + [Sm_{Pb}^{1-}]},$$

Якщо врахувати процес диспропорціювання зарядового стану Самарію, згідно (1), на однозарядні та трьохзарядні йони, тоді після деякого зростання холлівської концентрації носіїв до 5 мол. % SmTe має місце подальше її зменшення (рис. 3, б – крива 2). Зауважимо, що розрахунковий характер зміни холлівської концентрації носіїв (рис. 3, б – крива 2) співпадає з експериментом (рис. 1 – крива 3) за умови залежності коефіцієнта диспропорціонування, згідно співвідношення $z = 4,9x$. При цьому за загальним зростанням концентрації $[Sm_{Pb}^{1+}]$ (рис. 4, а – крива 1), $[Sm_{Pb}^{1-}]$ (рис. 4, а – крива 2) зі збільшенням вмісту SmTe парціальний коефіцієнт компенсації останніх зростає (рис. 5 – крива 2), а донорних центрів різко зменшується (рис. 5 – крива 1).

Просторова діаграма n_H-x-z (рис. 6) визначає умови формування матеріалу n- чи p-типу провідності у залежності від складу твердого розчину n-PbTe-SmTe (x) та величини диспропорціювання зарядового стану Самарію (z) у ньому.

Що стосується твердого розчину p-PbTe-SmTe, то за цієї ж умови диспропорціювання йонів Самарію ($z = 0,49x$) і зростанні концентрації заряджених точкових дефектів (Sm_{Pb}^{1+} , Sm_{Pb}^{1-}) (рис. 4, б – крива 1, 2) та холлівської концентрації (рис. 4, б – крива 7) із збільшенням вмісту SmTe вплив акцепторного стану Самарію Sm_{Pb}^{1-} (рис. 7 – крива 2) збільшується. Парціальний вплив донорів Sm_{Pb}^{1+} при цьому має складний характер (рис. 7 – крива 1): після початкової їх активної дії (до ~1 мол. % SmTe) має місце подальше їх зменшення.

Слід зауважити, що механізм диспропорціювання зарядового стану йонів Самарію підтверджується і характером зміни параметра ґратки твердого розчину (рис. 1 – крива 1). Так, зокрема, переважання трьохзарядних йонів Самарію на початкових етапах легування із-за їх малого значення радіуса ($r_{Sm^{3+}} = 0,96 \text{ \AA}$) у порівнянні з однозарядним ($r_{Sm^{2+}} > 1,14 \text{ \AA}$) [8] є причиною зменшення параметра ґратки (рис. 1 – крива 1). Подальше зростання частки акцепторних

$$2 - K_n = \frac{[Sm_{Pb}^{1-}]}{2[V_{Te}^{2+}] + [Sm_{Pb}^{1+}]}$$

акцепторних центрів Sm_{Pb}^{1-} , пов'язаних із однозарядними йонами Sm^{1+} , що і спостерігається на експерименті, обумовлює збільшення параметра ґратки (рис. 1 – крива 1).

Висновки

1. Представлено залежність фізико-хімічних властивостей твердого розчину PbTe-SmTe від складу.

2. Виконано кристалохімічний аналіз механізму утворення твердого розчину, пов'язаний із диспропорціювання зарядового стану йонів Самарію.

3. Вперше запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів n-PbTe-SmTe та p-PbTe-SmTe, які враховують складний спектр точкових дефектів у пльомбум телуриді та різний зарядовий стан йонів Самарію у ньому.

4. Розраховано залежності холлівської концентрації носіїв струму та точкових дефектів твердих розчинів від складу, величини диспропорціювання зарядового стану Sm за умови різного відхилення від стехіометрії в основній матриці.

5. Отримано аналітичний вигляд і побудовано просторову діаграму (n_H-x-z) для n-PbTe-SmTe, яка визначає умови формування матеріалу n- і p-типу провідності.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Шевчук М.О. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Туровська Л.В. – студент фізико-технічного факультету.

Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Наука, М. 384 с.(1968).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. Наука, М. 196 с (1975).
- [3] Д.Н. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти та електронні процеси $A^{IV}B^{VI}$ // Укр. фіз. журн., **36** (11), сс. 1692-1713 (1991).
- [4] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. 304 с (1973).
- [5] Р.С. Ерофеев, О.В. Соломатникова. Исследование влияния добавок SmTe на физико-химические и электрические свойства PbTe // Неорган.материалы. **10** (3), сс. 423-426 (1974).
- [6] В.М. Кланічка, В.М. Шперун, Р.Я. Михайльонка, В.М. Бойчук, В.І. Пожан. Термоелектричні властивості і кристалоквазіхімія дефектів твердих розчинів PbTe-SmTe // Фізика і хімія твердого тіла. **3** (1), сс. 91-98 (2008).

- [7] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного свинцю телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8** (2), сс. 366-373 (2007).
- [8] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические радиусы // *Кристаллография*. **21** (4), сс. 752–758 (1976).

D.M. Freik, M.O. Shevchuk, L.V. Turovska, L.Yo. Mezhylovska

Charge State of Samarium and Crystal-Chemistry of Point Defects of PbTe-SmTe Solid Solutions

*Physicochemical Institute
Department of Physics and Chemistry of Solid State
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua*

Crystal-quasichemical formulas of PbTe-SmTe solid solutions with difficult spectrum of point defects taking into account the disproportion of charge state of Samarium ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}_z^{1+} + \text{Sm}_{1-z}^{3+} + (1-2z)e^-$) are first offered.