

УДК 539.2+537.2

Л.Й. Межиловська, В.М. Бойчук, В.В. Борик
**Атомні дефекти і фізико-хімічні властивості
твердого розчину PbTe-Ga₂Te₃**

*Прикарпатський університет імені В.Стефаніка, фізичний факультет
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Запропоновано кристалоквазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у телуриді свинцю при утворенні твердого розчину PbTe-Ga₂Te₃. Показано, що механізм вкорінення іонів галію у тетрапорожнини в оточенні телуру кристалічної ґратки PbTe за умови стехіометрії за халькогеном є переважаючим.

Ключові слова: кристалоквазіхімія, телурид свинцю, півторителурид галію.

Стаття постуила до редакції 7.10.2002; прийнята до друку 26.12.2002

I. Вступ

Телурид свинцю привертає увагу дослідників у зв'язку із широкими можливостями його використання при створенні термоелектричних перетворювачів в інтервалі температур від кімнатної до 800-900 К [1], а також в якості активних елементів приладних структур інфрачервоної техніки [2]. Тверді розчини на його основі значно розширюють можливості практичного використання матеріалу [3].

На даний час у питанні дослідження дефектної підсистеми халькогенідів свинцю накопичена значна кількість теоретичних і експериментальних досліджень, які частково систематизовано у оглядових статтях і монографіях [4,5]. Але, як показує аналіз наведених джерел, ще і тепер залишаються дискусійними питання природи і зарядового стану власних атомних дефектів як у кристалах чистих монохалькогенідів свинцю, так і у твердих розчинах на їх основі.

У роботі на основі кристалоквазіхімічних рівнянь запропоновано моделі дефектної підсистеми твердих розчинів PbTe – Ga₂Te₃, що пояснюють експериментальні дані.

II. Фізико-хімічні властивості PbTe і Ga₂Te₃

PbTe плавиться конгурентно при температурі 1190 К. Телурид свинцю кристалізується у структурі типу NaCl, просторова група Fm3m-O_h⁵ з параметром

ґратки $a = 6,452 \text{ \AA}$ [1]. У ґратці є октаедричні порожнини (вакансії свинцю (телуру) в оточенні телуру (свинцю)) та тетраедричні порожнини в оточенні телуру (свинцю). Ga₂Te₃ плавиться при температурі 1065 К, кристалізується у структурі

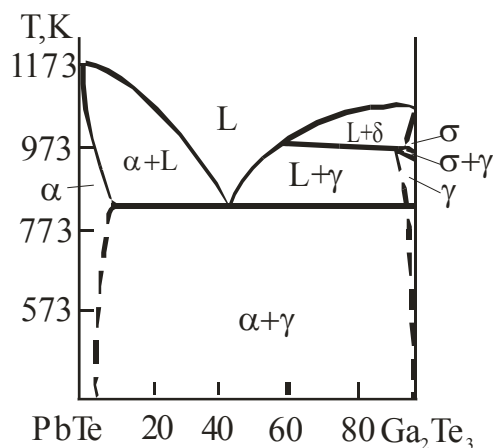


Рис. 1. Фазова діаграма рівноваги системи PbTe-Ga₂Te₃ [9].

сфалериту з параметром ґратки $a = 5,890 \text{ \AA}$, просторова група T_d²-F 43m, координаційне число 4 [8]. У кристалі Ga₂Te₃ третина вузлів підґратки галію (тетраедричні порожнини) незаповнена відповідними атомами, тому структура є дефектною [8].

Квазібінарна система PbTe-Ga₂Te₃ має характер евтетики з обмеженою областю розчинності телуриду галію до 4 мол.% Ga₂Te₃ на основі телуриду свинцю (рис. 1).

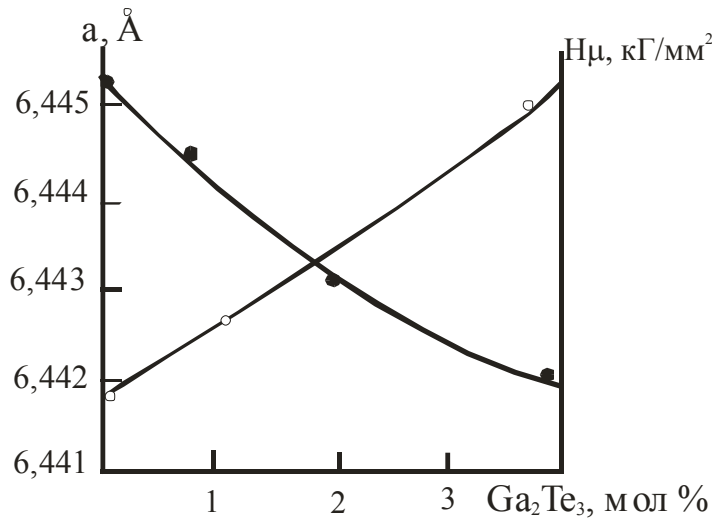


Рис. 2. Залежність параметра ґратки (а-1) і мікротвердості (Н-2) твердого розчину PbTe–Ga₂Te₃.

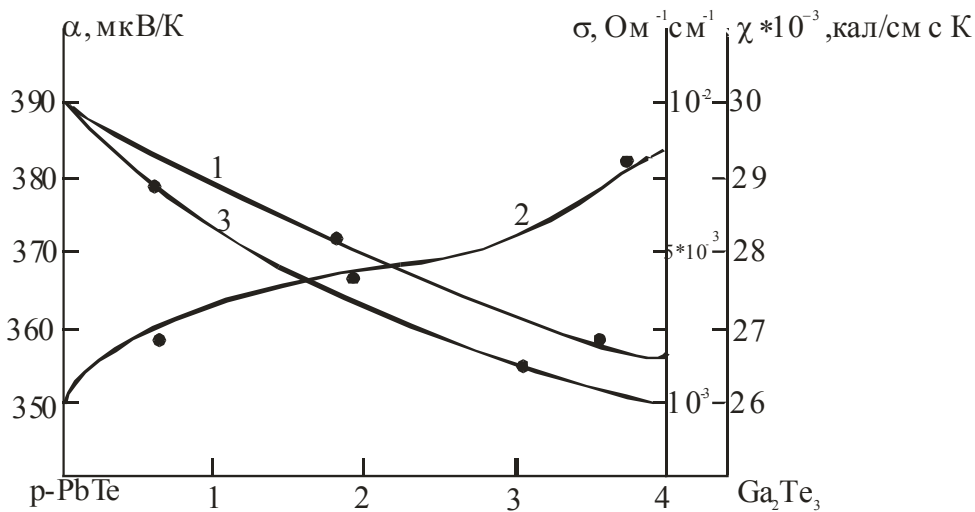
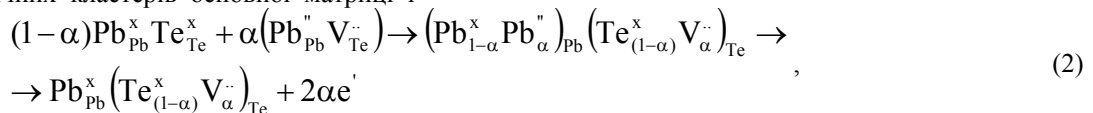


Рис. 3. Залежність електропровідності (σ-1), коефіцієнта термо-е.р.с. (α-2) та коефіцієнта теплопровідності (χ-3) твердого розчину p- PbTe–Ga₂Te₃ при кімнатній температурі [9].

Збільшення вмісту Ga₂Te₃ у твердому розчині обумовлює зменшення параметра ґратки (рис. 2-крива 1) і зростання мікротвердості (рис. 2-крива 2). Ga₂Te₃ у телуриді свинцю проявляє акцепторну дію. Згідно [9] при легуванні телуриду свинцю Ga₂Te₃ в області розчинності, має місце зменшення, питомої електропровідності (σ) та коефіцієнта теплопровідності (χ), а також зростання коефіцієнта термо-е.р.с. (α) для твердих розчинів з p-типом провідності (рис. 3).

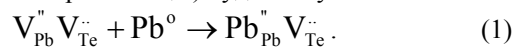
III. Кристалоквазіхімічний аналіз дефектної підсистеми.

В основу методу покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і



легуючого елемента, утворених на основі антиструктури цих сполук [13]. Антиструктурою телуриду свинцю є галеніт $\text{V}_{\text{Pb}}^{\cdot\cdot}\text{V}_{\text{Te}}^{\cdot\cdot}$, де $\text{V}_{\text{Pb}}^{\cdot\cdot}$ і $\text{V}_{\text{Te}}^{\cdot\cdot}$ – двократнозаряджені негативна вакансія свинцю і позитивна вакансія телуру, „^{••}” і „[•]” – негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічний запис n-PbTe (надстехіометрія свинцю) буде наступним:

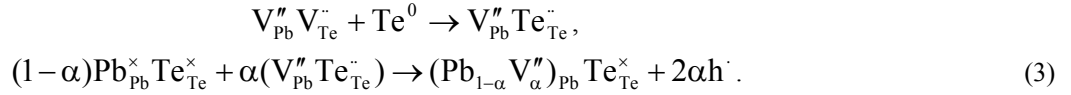


Тут “^{••}” – нульовий заряд, Pb_{Pb} – свинець у вузлі кристалічної ґратки, Pb[°] – нейтральний атом свинцю. Суперпозиція кластера (1) із квазіхімічною формулою основної матриці $\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}$ описується згідно:

де α – мольні долі легуючої компоненти, “ \times ” – нейтральний стан атома. Згідно (2) стає очевидним, що надлишок свинцю призводить до утворення додаткових вакансій телуру ($(V_{\alpha}^{\cdot\cdot})_{Te}$) і збільшується концентрація вільних електронів ($2\alpha e'$) які і

спричиняють n-тип провідності матеріалу [11].

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-PbTe (надлишок телуру у границях області гомогенності) описується такими представленнями:



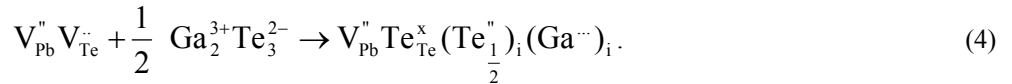
Тут Pb_{Pb}^{\times} , Te_{Te}^{\times} – свинець і телур у вузлах кристалічної ґратки, h^{\cdot} – концентрація дірок. Діркова провідність телуриду свинцю пов'язана із вакансіями у катіонній підґратці, та зростанням вільних дірок.

Оскільки у Ga_2Te_3 на один атом галію припадає півтори атома телуру, то ми будемо розглядати два випадки: стехіометрії за металом (А) та стехіометрії за халькогеном (В).

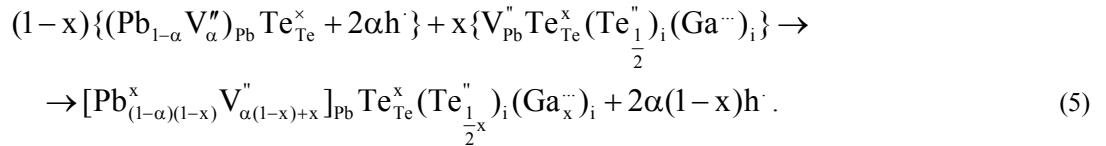
Кристалоквазіхімічні механізми легування телуриду свинцю Ga_2Te_3 наступні: механізм

вкорінення галію у тетраедричні порожнини телуриду свинцю (I) та механізм заміщення галію вакансій свинцю – октаедричних порожнин щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки телуриду свинцю (II). Кристалоквазіхімічні рівняння легування телуриду свинцю Ga_2Te_3 будуть мати наступний вигляд.

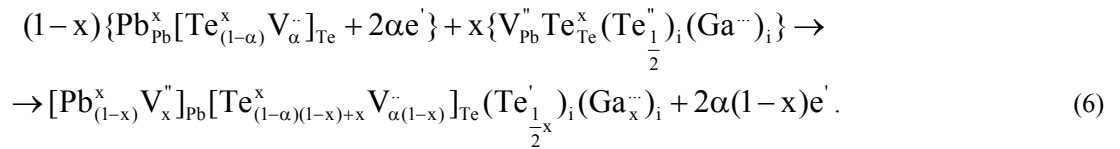
Механізм (I А). Легуючий кластер буде мати вигляд:



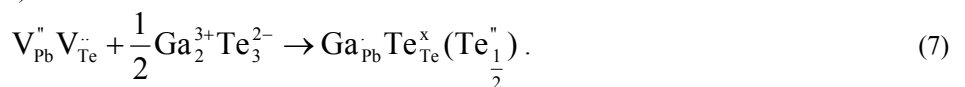
Для р-типу провідності кристалоквазіхімічні рівняння утворення твердого розчину будуть мати



У цьому випадку відбувається зростання катіонних вакансій $V_{\alpha(1-x)+x}'' > V_{\alpha}''$, зменшення концентрації дірок $2\alpha(1-x)h^{\cdot} > 2\alpha h^{\cdot}$.



Тут відбувається зростання катіонних вакансій V_x'' , зменшення аніонних вакансій $V_{\alpha(1-x)}^{\cdot\cdot} < V_{\alpha}^{\cdot\cdot}$ та концентрації електронів $2\alpha(1-x)$.



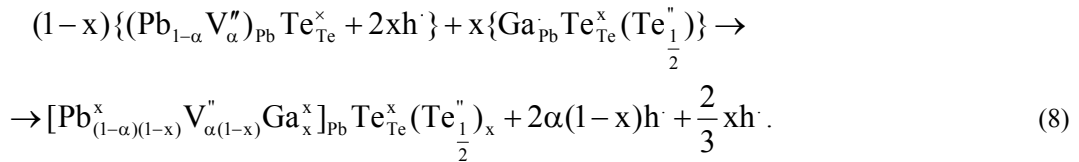
При взаємодії кластера з р-типом телуриду свинцю буде зростати кількість вільних носіїв заряду

вигляд:

Для n-типу провідності телуриду свинцю отримаємо:

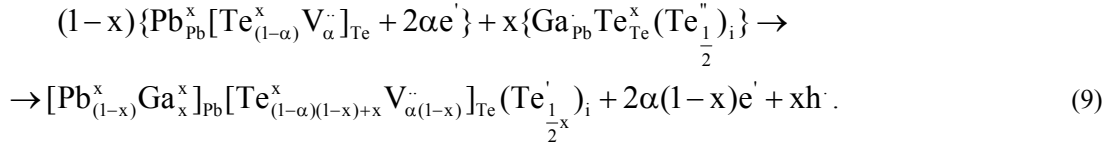
Механізм (II А). Аналогічно до попереднього:

(дірок):



Суперпозицією легуючого кластера з основною матрицею n-PbTe одержимо, що виникають вільні дірки та за рахунок добудови катіонної підґратки –

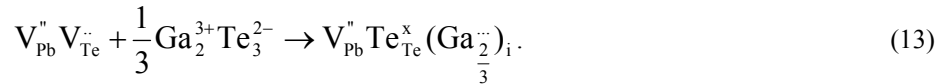
додаткові аніонні вакансії, що зменшує акцепторну дію телуриду галію.



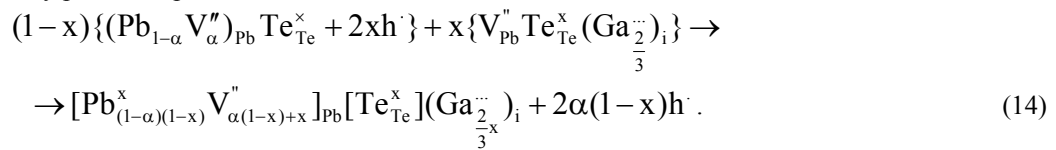
Зауважимо, що у механізмах заміщення та вкорінення галію, при стехіометрії у легуючому кластері за металом утворюється міжвузловий

$(Te_{\frac{1}{2}}^{\prime\prime})_i$.

Механізм (I B):

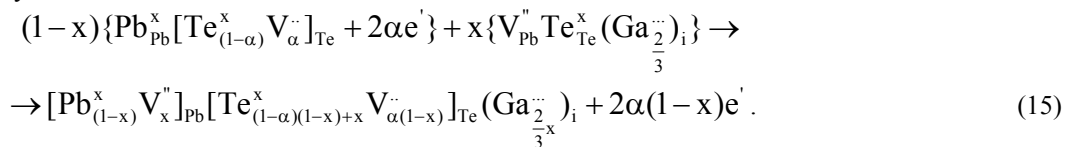


Для твердого розчину p-PbTe отримаємо:

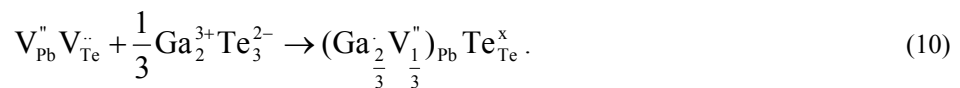


Тут спостерігається значно більше зростання катіонних вакансій, ніж зменшення концентрації дірок ($x \gg \alpha$), що буде призводити до діркової провідності матеріалу.

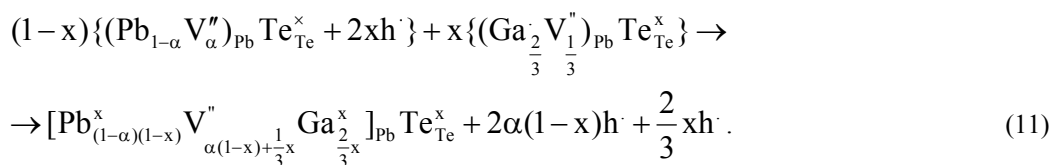
Для твердого розчину n-типом, за рахунок добудови аніонної підґратки, будуть зростати катіонні вакансії, що призведе до зменшення основних носіїв:



Механізм (II B):



Тоді утворення твердого розчину p-типу опишеться рівнянням:



Тут має місце зростання катіонних вакансій $V_{\alpha(1-x)+\frac{1}{3}x}^{\prime\prime} > V_{\alpha}^{\prime\prime}$ та вільних дірок

$2\alpha h^{\cdot} + (\frac{2}{3}x - 2\alpha x)h^{\cdot} > 2\alpha h^{\cdot}$, $x > \alpha$.

Для твердого розчину на базі n-типу:

$$(1-x)\{Pb^x_{Pb}[Te^x_{(1-\alpha)}V_{\alpha}^{\cdot\cdot}]_{Te} + 2\alpha e'\} + x\{(Ga^x_{\frac{2}{3}}V_{\frac{1}{3}}^{\cdot\cdot})_{Pb}Te^x_{Te}\} \rightarrow$$

$$\rightarrow [Pb^x_{(1-x)}V_{\frac{1}{3}x}^{\cdot\cdot}Ga^x_{\frac{2}{3}x}]_{Pb}[Te^x_{(1-\alpha)(1-x)+x}V_{\alpha(1-x)}^{\cdot\cdot}]_{Te} + 2\alpha(1-x)e' + \frac{2}{3}xh' \quad (12)$$

Маємо зменшення концентрації вільних електронів ($2\alpha e' - 2\alpha x e' < 2\alpha e'$) та зростання дірок.

IV. Обговорення результатів

Згідно наведених кристалоквазіхімічних рівнянь дефектного стану твердого розчину акцепторна дія Ga_2Te_3 проявляється при всіх механізмах легування (5), (6), (7), (8), (10), (11), (13), (14). Подальші уточнення механізму легування можна отримати на основі співставлення параметра ґратки (рис.2), електричних параметрів (рис.3) та радіусів атомів (таблиця) [14].

Згідно [10], вплив тієї чи іншої домішки необхідно розглядати у зв'язку з особливостями взаємодії атомів цієї домішки з атомами матеріалу, що легується. У випадку легування PbTe півторителуридом галію в області гомогенності (до 4%) основною взаємодією є Ga-Te, так як з Pb галій не утворює хімічних сполук. Оскільки Ga_2Te_3 кристалізується у структурі сфалериту (ZnS), то при легуванні ним телуриду свинцю атоми галію будуть прагнути зайняти положення основної матриці (Ga_2Te_3). Проте координаційне оточення в PbTe відрізняється від оточення в Ga_2Te_3 . Спільний прояв цих обох тенденцій буде приводити до несиметричного перекриття р-станів Ga і Te і

деякого зміщення атомів галію з вузлів ґратки. Це повинно призводити до того, що атоми галію будуть мати схильність до заповнення тетраедричних порожнин в оточенні телуру, які є незайнятими у структурі PbTe (механізми IA, IB).

Це і обумовлює збільшення концентрації основних носіїв струму у матеріалі р-типу і їх зменшення у n-типу відповідно (рис. 4). При реалізації механізму (IA), тобто вкоріненні галію у тетрапорожнини щільної упаковки телуру кристалічної ґратки PbTe має місце утворення міжвузлових іонів телуру ($Te^{\cdot\cdot}_{\frac{1}{2}}\bigg)_i$ згідно (8), (9). Це

повинно призводити до зростання параметра ґратки, що суперечить експерименту (рис.2-крива.1). У випадку стехіометрії за халькогеном (механізм IIА) відбувається зростання катіонних вакансій, які є октаедричними порожнинками у щільній упаковці телуру кристалів телуриду свинцю ($V_{\alpha(1-x)+x}^{\cdot\cdot} > V_{\alpha}^{\cdot\cdot}$), що є причиною спостережуваного зменшення параметра ґратки (рис. 2-крива 1). Вкорінення галію за умови малого іонного радіуса (0,62Å, таблиця) у порівнянні із радіусом тетраедричної порожнини (2,15Å) суттєво не впливатиме на зміну параметра ґратки.

Таблиця

Електронна структура та радіуси Pb, Te і Ga [14]

елементи	Pb	Ga	Te
г, Å	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	$3d^{10}4s^24p^1$	$4d^{10}5s^25p^4$
Атомні	1,81	1,30	1,42
Ковалентні	1,47	1,26	1,36
Іонні	1,26 (2+)	0,62 (3+)	2,11 (2-)
r_O	1,62	1,16	1,64
r_T	1,46	-	1,34

V. Висновки

Запропоновані кристалоквазіхімічні механізми утворення твердого розчину PbTe – Ga_2Te_3 .

Показано, що механізм вкорінення іонів галію у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної

упаковки телуру у PbTe є переважаючим.

Результати кристалоквазіхімічних розрахунків підтверджуються аналізом геометричних факторів і зміни параметра кристалічної ґратки.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів.* – Івано-Франківськ: Плай. – 250 с. (2000)
- [2] Д.М. Фреїк, І.М. Раренко. *Напівпровідникові матеріали і прилади ІЧ-техніки.* – Чернівці: Чернівецький університет. – 96 с., 1980.

- [3] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . – М.: Наука. 1975.–194 с.
- [4] Д.М. Заячук, В.А. Шендаровський. Власні дефекти і електронні процеси в A^4B^6 // *Укр.фіз.журнал*, **36**(11), сс. 1691-1713 (1991).
- [5] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . – Івано-Франківськ: Плай.– 164 с. 1999.
- [6] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.И. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. – М.: Наука. 1975.– 220 с.
- [7] *Твердые растворы в полупроводниковых системах*. Справочник. – М.: Наука. 1978 – 197 с.
- [8] В.И. Грамацкий, В.П. Мушинский. О влиянии примесей некоторых элементов первой группы на физические свойства монокристаллов GaTe и Ga₂Te₃// *Полупроводниковые соединения и их твердые растворы*. Сб. статей под ред. М.И. Радауцан, сс. 125-134, М. Наука, (1968).
- [9] П.Г. Рустамов, М.А. Алиджанов, Ч.И. Абилов. Исследование взаимодействия PbTe и Ga₂Te₃ // *Неорган. Материалы*. **15**(7), сс. 1294-1295 (1979).
- [10] А.П. Вейс, В.И. Кайданов, Н.А. Костылева, Р.Б. Мельник, Ю.И. Уханов. Примесные состояния галлия в теллуриде свинца // *ФТП*, **7**(5), сс. 928-932 (1973).
- [11] Р.С. Ерофеев, В.Н. Овечкина. Поведение Ga в PbTe // *Неорган. материалы*, **14**(2), сс.243-246 (1978).
- [12] Р.С. Ерофеев. *Химическая связь в кристаллах и их физические свойства*. – Минск: Наука и техника. 1976 – 52с.
- [13] С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 131-133, (2000).
- [14] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, **21**(4), сс. 752-758 (1976).

L.Y. Mezhylovska, V.M. Boychuk, V.V. Boryk

Atomic defects and physical-chemical properties of solid solution PbTe-Ga₂Te₃

*Physial-Chemical Institute at the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University
Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

Crystal-Quasichemical reactions of own atomic defects formation on lead telluride with solid solution formation PbTe-Ga₂Te₃ is proposed.