

УДК 535.3, 535.51

Л.Й. Межиловська, В.М. Бойчук, О.В. Ткачик

Точкові дефекти і механізми утворення твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃

Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: prk@pu.if.ua

Запропоновано квазіхімічні рівняння утворення твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ за механізмами заміщення і вкорінення сурми в октаедричні та тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру кристалічної структури телуриду свинцю. Розглянуто випадки збереження стехіометрії у легуючому кластері за металом і халькогеном. На основі аналізу результатів експерименту і кристалоквазіхімічних рівнянь зроблено висновки про домінуючі механізми утворення твердих розчинів.

Ключові слова: телурид свинцю, тверді розчини, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні рівняння.

Стаття постуила до редакції 19.09.2004; прийнята до друку 24.11.2004.

Вступ

Телурид свинцю знайшов широке використання у термоелектриці та інфрачервоній техніці при створенні детекторів і джерел випромінювання [1]. Він кристалізується у структурі типу NaCl із параметром ґратки $a = 6,452 \text{ \AA}$ та характеризується двосторонньою областю гомогенності із віхиленням від стехіометричного складу як на боці металу (n-тип), так і на боці халькогену (p-тип) [2,3]. Sb₂Te₃ – ефективний термоелектричний матеріал. У зв'язку із

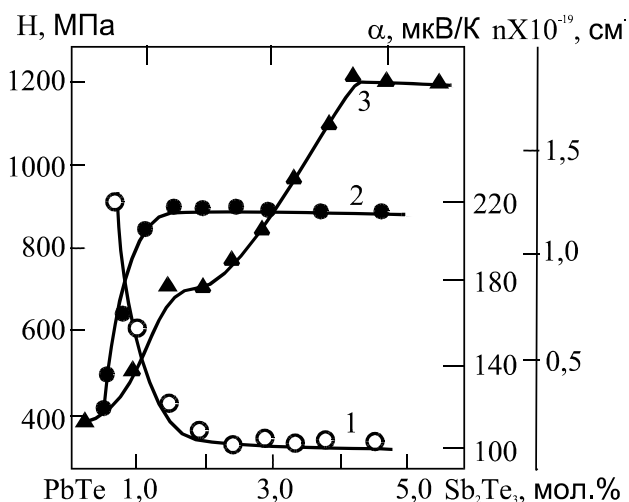


Рисунок. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. (α – 1), холлівської концентрації носіїв заряду (n – 2) та мікротвердості (H – 3) твердого розчину PbTe-Sb₂Te₃ від складу [6].

цим, представляє інтерес дослідження твердого розчину PbTe-Sb₂Te₃.

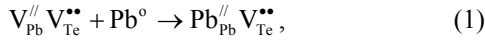
Літературні дані відносно границі області розчинності Sb₂Te₃ у PbTe розходяться. Так, згідно [4], вона складає ~ 2 мол.%, а [5, 6] – 4,5-5 мол.%. Авторами роботи [6] встановлено, що збільшення вмісту Sb₂Te₃ у твердому розчині зумовлює донорну дію при зростанні мікротвердості (H) (рис. – крива 3) і зменшенні коефіцієнта термо-е.р.с. (α) (рис. – крива 1). У сплавах із вмістом Sb₂Te₃ більше 1,5-2 мол.% холлівська концентрація n_x (рисунок – крива 2) і α (рисунок – крива 1) практично не змінюються. Зауважимо, що відносно механізму утворення твердого розчину в літературі не має єдиної думки.

I. Кристалоквазіхімічні рівняння утворення твердих розчинів

В основу методу покладено накладання кристалохімічних кластерів основної матриці і легуючої сполуки Sb₂Te₃, утворених на основі антиструктури телуриду свинцю.

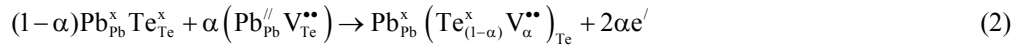
Антиструктурою PbTe є галеніт $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$, де “/” і “.” – негативний і позитивний заряд, $V_{Pb}^{//}$, V_{Te}^{**} – двокрантозаряджені негативна вакансія свинцю і позитивна вакансія телуру.

Кристалохімічний запис n-PbTe буде наступним:



Тут «0» – нульовий заряд, Pb_{Pb} – свинець у вузлі кристалічної ґратки, Pb^0 – нейтральний атом свинцю.

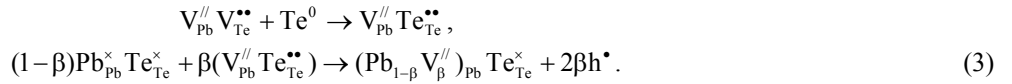
Суперпозиція кластера (1) із квазіхімічною формулою основної матриці $Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x$ описується згідно



де α – мольні долі легуючої компоненти, «x» – нейтральний стан атома, Te_{Te} – телур у вузлах кристалічної ґратки. Згідно (2) стає очевидним, що надлишок свинцю призводить до утворення додаткових вакансій телуру ($(V_{\alpha}^{//})_{Te}$) і збільшення

концентрації вільних електронів ($2\alpha e'$), які і спричиняють n-тип провідності матеріалу.

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



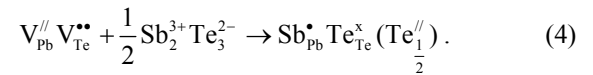
тут h^* – концентрація дірок. Діркова провідність телуриду свинцю, пов'язана із вакансіями у катіонній підґратці та зростанням концентрації вільних дірок. Оскільки у Sb_2Te_3 на один атом сурми припадає півтора атома телуру, то ми будемо розглядати два випадки: стехіометрії за металом (I) та стехіометрії за халькогеном (II).

Кристалоквазіхімічні механізми взаємодії телуриду свинцю із Sb_2Te_3 наступні: механізм заміщення сурми вакансій свинцю – октаедричних порожнин щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки телуриду свинцю (A) та механізм

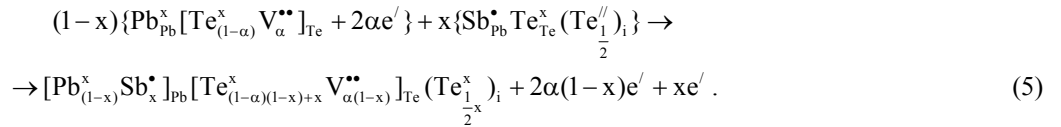
вкорінення сурми у тетраедричні порожнини телуриду свинцю (B). Кристалоквазіхімічні рівняння твердих розчинів будуть мати наступний вигляд.

Механізм (AI)

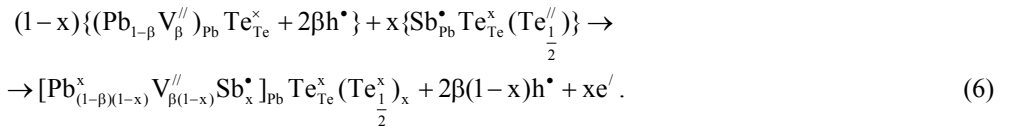
Легуючий кластер:



Суперпозицією легуючого кластера з основною матрицею n-PbTe одержимо:



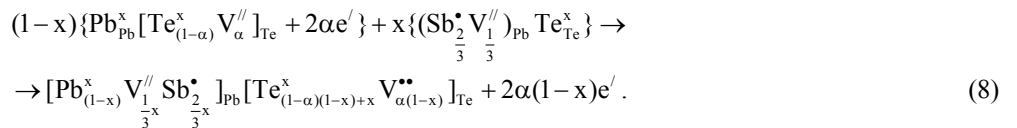
При взаємодії кластера з p-типом телуриду свинцю буде:



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

Механізм (AII)

Легуючий кластер буде:



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

катіонних вакансій.

Утворення твердого розчину на основі телуриду свинцю p-типу опи

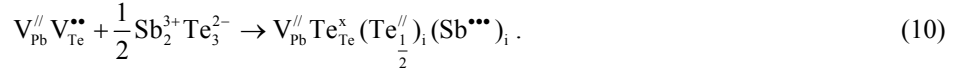
шется рівнянням:

$$(1-x)\{(Pb_{1-\beta}V_{\beta}^{//})_{Pb}Te_{Te}^x + 2xh^{\bullet}\} + x\{(Sb_{\frac{2}{3}}^{\bullet}V_{\frac{1}{3}}^{//})_{Pb}Te_{Te}^x\} \rightarrow$$

$$\rightarrow [Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-x)+\frac{1}{3}x}^{//} Sb_{\frac{2}{3}x}^{\bullet}]_{Pb}Te_{Te}^x + 2\beta(1-x)h^{\bullet}. \quad (9)$$

Тут також має місце зростання катіонних вакансій $V_{\beta(1-x)+\frac{1}{3}x}^{//} > V_{\beta}^{//}$.

Механізм (BI)
Легуючий кластер буде мати вигляд:



Для телуриду свинцю n-типу провідності отримаємо:

$$(1-x)\{Pb_{Pb}^x [Te_{(1-\alpha)}^x V_{\alpha}^{**}]_{Te} + 2\alpha e^{\prime}\} + x\{V_{Pb}^{//} Te_{Te}^x (Te_{\frac{1}{2}}^{//})_i (Sb^{***})_i\} \rightarrow$$

$$\rightarrow [Pb_{(1-x)}^x V_x^{//}]_{Pb} [Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{**}]_{Te} (Te_{\frac{1}{2}}^x)_i (Sb_x^{***})_i + 2\alpha(1-x)e^{\prime} + x e^{\prime}. \quad (11)$$

Як видно із отриманого рівняння, відбувається зростання катіонних вакансій $V_{xPb}^{//}$ ($x > \alpha$), зменшення аніонних вакансій $V_{\alpha(1-x)Te}^{**} < V_{\alpha Te}^{**}$ та концентрації вільних електронів $2\alpha e^{\prime} < 2\alpha(1-x)e^{\prime} + x e^{\prime}$.

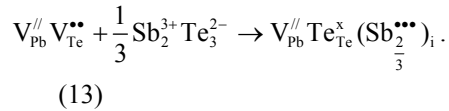
Для p-типу провідності кристалоквазіхімічні рівняння утворення твердого розчину будуть наступними:

$$(1-x)\{(Pb_{1-\beta}V_{\beta}^{//})_{Pb}Te_{Te}^x + 2\beta h^{\bullet}\} + x\{V_{Pb}^{//} Te_{Te}^x (Te_{\frac{1}{2}}^{//})_i (Sb^{***})_i\} \rightarrow$$

$$\rightarrow [Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-x)+x}^{//}]_{Pb} Te_{Te}^x (Te_{\frac{1}{2}}^x)_i (Sb_x^{***})_i + 2\beta(1-x)h^{\bullet} + x e^{\prime}. \quad (12)$$

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

Механізм (BII)
Аналогічно:



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

$$(1-x)\{Pb_{Pb}^x [Te_{(1-\alpha)}^x V_{\alpha}^{**}]_{Te} + 2\alpha e^{\prime}\} + x\{V_{Pb}^{//} Te_{Te}^x (Sb_{\frac{2}{3}}^{***})_i\} \rightarrow$$

$$\rightarrow [Pb_{(1-x)}^x V_x^{//}]_{Pb} [Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{**}]_{Te} (Sb_{\frac{2}{3}x}^{***})_i + 2\alpha(1-x)e^{\prime}. \quad (14)$$

Для p-PbTe отримаємо:

$$(1-x)\{(Pb_{1-\beta}V_{\beta}^{//})_{Pb}Te_{Te}^x + 2\beta h^{\bullet}\} + x\{V_{Pb}^{//} Te_{Te}^x (Sb_{\frac{2}{3}}^{***})_i\} \rightarrow$$

$$\rightarrow [Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-x)+x}^{//}]_{Pb} [Te_{Te}^x] (Sb_{\frac{2}{3}x}^{***})_i + 2\beta(1-x)h^{\bullet}. \quad (15)$$

Тут спостерігається зростання катіонних вакансій та зменшення концентрації вільних дірок.

II. Обговорення результатів

Автори роботи [6], на основі аналізу експериментальних результатів (рис.), припускають,

що домінуючим механізмом утворення твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ є ідеальне заміщення, яке відповідає розрізу $Pb \rightarrow 2Sb + V_{Pb}$. Тут сурма і телур займають вузли катіонної, а телур – аніонної підґраток відповідно. При цьому сурма виявляє ту ж валентність (3^+), що і у сполучі Sb₂Te₃.

Згідно кристалоквазіхімічних рівнянь (5), для механізмів заміщення за умов збереження у

легуючому кластері стехіометрії за металом (5) і халькогеном (8) рівняння електронейтральності твердих розчинів n-PbTe-Sb₂Te₃, будуть відповідно:

$$x[\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}] + 2\alpha(1-x)[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] + p = n, \quad (16)$$

де $p = 0$, $n = 2\alpha(1-x)e' + xe'$;

$$\frac{2}{3}[\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}] + 2\alpha(1-x)[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] + p = \frac{1}{3}x[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + n \quad (17)$$

де $p = 0$, $n = 2\alpha(1-x)e'$.

Так як холлівська рухливість визначається зі співвідношення $n_x = n - p$, то будемо мати, що у першому випадку (16):

$$n_x = x[\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}] + 2\alpha(1-x)[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]. \quad (18)$$

За умови збереження у легуючому кластері стехіометрії за сурмою:

$$n_x = x[\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}] + 2\alpha(1-x)[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] - \frac{1}{3}x[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]. \quad (19)$$

Результати розрахунків залежності концентрації заряджених дефектів $[\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}]$, $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$ і холлівської концентрації носіїв струму n_x від вмісту Sb₂Te₃ наведено в таблицях 1 і 2. Видно, що при реалізації механізму заміщення із збільшенням стехіометрії у легуючому кластері за металом (механізм АІ) зростає холлівська концентрація n_x із збільшення у твердому розчині Sb₂Te₃ (таблиця 1). Зауважимо, що при переважуючому збільшенні концентрації донорних центрів сурми у катіонній підґратці $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}$ має місце деяке “заліковування” двозарядних вакансій телуру $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ і збільшення міжвузлового телуру Te_i (табл. 1). При цьому домінуючими дефектами є заміщення сурмою

катіонів свинцю $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{\bullet}$, концентрація яких перевищує $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$ (табл. 1).

Якщо ж у цьому легуючому кластері зберігається стехіометрія за халькогеном ($\frac{1}{3}\text{Sb}_2\text{Te}_3$) (7), то вже

спостерігається деяке зменшення холлівської концентрації носіїв n_x при значному зростанні вакансій в катіонній підґратці $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$. Концентрація вакансій в аніонній підґратці майже не змінюється, хоча зростає кількість сурми, що заміщує свинець у катіонній підґратці (табл. 2).

Маючи на увазі вище сказане, можна константувати, що для області твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ до 2 мол. % Sb₂Te₃ переважає механізм АІ (5): заміщення свинцю сурмою і добування аніонної підґратки за умови збереження стехіометрії за металом у легуючому кластері ($\frac{1}{2}\text{Sb}_2\text{Te}_3$).

При більшому вмісті Sb₂Te₃ у твердому розчині має місце також механізм заміщення, але вже при збереженні стехіометрії за халькогеном у легуючому кластері (механізм АІІ).

Зауважимо, що незмінність холлівської концентрації n_x при вмісті легуючої домішки більше 2 мол. % за умови існування ще гомогенної фази (рис. – крива 2) можна пояснити також утворенням нейтральних комплексів Sb₂Te₃, які переходять в електрично нейтральну форму. Утворення нової фази опишеться наступними рівняннями.

Для твердого розчину на базі n-типу:

$$\begin{aligned} & (1-x)\{\text{Pb}_{\text{Pb}}^x[\text{Te}_{(1-\alpha)}^x \text{V}_{\alpha}^{\prime\prime}]_{\text{Te}} + 2\alpha e'\} + x\{(\text{Sb}_{\frac{2}{3}}^{\bullet} \text{V}_{\frac{1}{3}}^{\prime\prime})_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x\} \rightarrow \\ & \rightarrow [\text{Pb}_{(1-x)}^x \text{V}_{\frac{1}{3}x}^{\prime\prime} \text{Sb}_{\frac{2}{3}x}^{\bullet}]_{\text{Pb}} [\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet}]_{\text{Te}} + 2\alpha(1-x)e' \\ & \rightarrow [\text{Pb}_{(1-x)}^x \text{V}_{\frac{1}{3}x}^{\prime\prime}]_{\text{Pb}} [\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet}]_{\text{Te}} [\text{Sb}_{\frac{2}{3}} \text{Te}]_x + 2\alpha(1-x)e' + \frac{2}{3}xh^{\bullet}. \end{aligned} \quad (20)$$

Таблиця 1

Концентрація дефектів твердого розчину n-PbTe-Sb₂Te₃ для механізму заміщення при стехіометрії за металом у легуючому кластері. Відхилення від стехіометрії $\alpha = 0,006$ ат. % Pb.

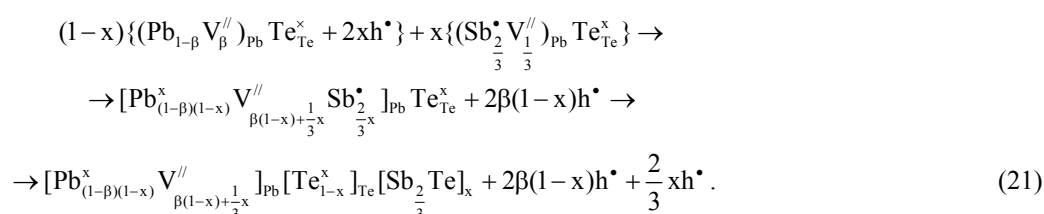
X, мол. %	Sb _{Pb} ⁺ , см ⁻³	V _{Te} ²⁺ , см ⁻³	Te _i ^x , см ⁻³	n _x , см ⁻³
0,5	1,48445·10 ²⁰	1,77243·10 ¹⁸	7,42223·10 ¹⁹	1,51989·10 ²⁰
1	2,96958·10 ²⁰	1,76393·10 ¹⁸	1,48479·10 ²⁰	3,00486·10 ²⁰
1,5	4,45499·10 ²⁰	1,75527·10 ¹⁸	2,2275·10 ²⁰	4,4901·10 ²⁰
2	5,94054·10 ²⁰	1,74652·10 ¹⁸	2,97027·10 ²⁰	5,97547·10 ²⁰
2,5	7,42671·10 ²⁰	1,73785·10 ¹⁸	3,71335·10 ²⁰	7,46147·10 ²⁰
3	8,91288·10 ²⁰	1,7291·10 ¹⁸	4,45644·10 ²⁰	8,94746·10 ²⁰
3,5	1,03988·10 ²¹	1,72027·10 ¹⁸	5,19942·10 ²⁰	1,04332·10 ²¹
4	1,1886·10 ²¹	1,71159·10 ¹⁸	5,94302·10 ²⁰	1,19203·10 ²¹
4,5	1,3373·10 ²¹	1,70283·10 ¹⁸	6,68652·10 ²⁰	1,34071·10 ²¹
5	1,48603·10 ²¹	1,69408·10 ¹⁸	7,43016·10 ²⁰	1,48942·10 ²¹

Таблиця 2

Залежність концентрації дефектів твердого розчину n-PbTe- Sb₂Te₃ для механізму заміщення при збереженні стехіометрії за халькогеном у легуючому кластері. Відхилення від стехіометрії $\alpha = 0,006$ ат.% Pb.

x, мол.%	Sb ⁺ _{Pb} , см ⁻³	V ²⁺ _{Te} , см ⁻³	V ²⁻ _{Pb} , см ⁻³	n _x , см ⁻³
0,5	9,8963·10 ¹⁹	1,77243·10 ¹⁸	4,94815·10 ¹⁹	3,54485·10 ¹⁸
1	1,97972·10 ²⁰	1,76393·10 ¹⁸	9,8986·10 ¹⁹	3,52786·10 ¹⁸
1,5	2,96999·10 ²⁰	1,75527·10 ¹⁸	1,485·10 ²⁰	3,51053·10 ¹⁸
2	3,96036·10 ²⁰	1,74652·10 ¹⁸	1,98018·10 ²⁰	3,49304·10 ¹⁸
2,5	4,95114·10 ²⁰	1,73785·10 ¹⁸	2,47557·10 ²⁰	3,4757·10 ¹⁸
3	5,94192·10 ²⁰	1,7291·10 ¹⁸	2,97096·10 ²⁰	3,4582·10 ¹⁸
3,5	6,93256·10 ²⁰	1,72027·10 ¹⁸	3,46628·10 ²⁰	3,44053·10 ¹⁸
4	7,92403·10 ²⁰	1,71159·10 ¹⁸	3,96202·10 ²⁰	3,42318·10 ¹⁸
4,5	8,91536·10 ²⁰	1,70283·10 ¹⁸	4,45768·10 ²⁰	3,40567·10 ¹⁸
5	9,90688·10 ²⁰	1,69408·10 ¹⁸	4,95344·10 ²⁰	3,38815·10 ¹⁸

При цьому зменшується концентрація вільних розчину р-типу: електронів ($2\alpha e' - 2\alpha h' < 2\alpha e'$). Для твердого



Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння утворення твердих розчинів n-PbTe-Sb₂Te₃.
2. Розраховано концентрації дефектів і

холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту легуючої домішки Sb₂Te₃.

3. На основі порівняння результатів експерименту і розрахунків визначено домінуючі механізми утворення твердих розчинів.

- [1] И.М. Раренко, Д.М. Фрейк. Полупроводниковые материалы и приборы инфракрасной техники, ЧДУ, Черновцы. 98 с. (1980).
- [2] Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках AIVBVI. Плай. Івано-Франківськ. 164 с. (1999).
- [3] Н.Х. Абрикосов, Л.Е.Шалимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI, Наука, М. 194 с. (1975).
- [4] Н.Х. Абрикосов, Е.И. Елагина, М.А. Попова. Исследование системы PbTe-Sb₂Te₃ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1(12), с. 2151-2153 (1965).
- [5] R.A. Reynolds. Rhase relations and thermoelectric properties of the alloy systems SnTe-PbTe and PbTe-Sb₂Te₃ // Y. Electrochem. Soc. 114(3), pp. 526-531 (1997).
- [6] Е.И. Рогачева, С.А. Лаптев. Область гомогенности монотеллурида свинца в системе Pb-Sb-Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 20(8), . 1347-1349 (1984).

L.Y. Mezhylovska, V.M. Boychuk, O.V. Tkachyk

Point Defects and Formation Mechanisms of PbTe-Sb₂Te₃ Solid Solutions

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

The quasichemical reactions of PbTe-Sb₂Te₃ solid solution formation after mechanisms there are substitutions and taking roots of furnace in the octahedron and tetrahedron cavities of the dense packing of tellurium atoms of the lead crystalline structure are offered. The cases of saving of stoichiometry are considered in alloying cluster after a metal and chalcogen. On the basis of analysis of results of experiment and crystal-quasichemical reactions conclusions are done about the dominant mechanisms of formation of solid solutions.