

PACS 72.20. M 73.40

Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю

С.С.Лісняк **, Д.М.Фреїк *, М.О.Галушак **, В.В.Прокопів. *,
І.М.Іванишин. *, В.В.Борик **

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна, 76025

**Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна, 76000

Представлено кристалоквазіхімічний опис процесів нестехіометрії, легування та утворення твердих розчинів на основі структури галеніту.

Ключові слова: халькогеніди свинцю, галеніт, дефекти, кристалоквазіхімія, легування, нестехіометрія.

Стаття поступила до редакції 3.12.1999, прийнята до друку 16.12.1999.

I. Вступ

Більшість напівпровідникових сполук, до яких відносяться і халькогеніди свинцю PbX ($X = S, Se, Te$), характеризуються перемінним складом у границях гомогенної області [1-3]. Це прямо не відображається у звичайних для нас хімічних формулах: PbS , $PbSe$, $PbTe$. Потреба у користуванні цілочисловими стехіометричними індексами у хімічних формулах, а також цілочисловими коефіцієнтами у хімічних рівняннях привели до пошуків різних варіантів їх представлення [4]. Так, зокрема, серед відомих у літературі спроб є такий запис сульфїду свинцю PbS_x із нестехіометрією сірки. Тут x – дробове число. Таким чином підкреслювали наявність області гомогенності у сполуці. Наступним кроком було використання формул із дробовою поправкою δ до цілочислового стехіометричного індексу: $PbS_{1\pm\delta}$. Тут δ – відхилення від стехіометрії.

Особливий інтерес має, так зване, кристалохімічне представлення дефектів нестехіометрії (вакансії, міжвузлові атоми) у кристалічній ґратці сполуки за Ормонтом [4]. Для позначення вакансії пропонується

вживати квадратні дужки [], а для міжвузлових атомів – круглі (). Щоб визначити підґратку (метал Pb чи халькоген X), у якій є дефект, зліва внизу вказують знак елемента (Pb, X), а справа – індекс долі дефекта (x, y): $_{Pb}[]_x, _X[]_y$. Заряд (p^+, p^-), пов'язаний із дефектом, пропонується ставити зверху справа, наприклад, $_{Pb}[]_x^{p+}, _X[]_y^{p-}$. В такій інтерпретації кристалохімічна формула сульфїду свинцю стехіометричного складу буде $Pb^{p+}S^{p-}$, а з вакансіями у металевій підґратці – $Pb_{1-x}^{p+}[_{Pb}]_x^{p-}S^{p-}$, і т.д.

Більш вдалий підхід до кристалохімічного запису дефектного стану кристалічної структури, який широко використовується і тепер багатьма дослідниками, запропонований у роботах Крегера [5]. Тут дефекти кристалічної ґратки мають такі символи: Pb_i, X_i – атоми у міжвузлях; V_{Pb}, V_X – вакансії; Pb_{Pb}, X_X – атоми у вузлі. Заряди дефектів позначаються як: \times – нейтральні, \cdot – позитивні, $'$ – негативні. Число цих значків відповідає кратності іонізації: Pb_i' – одно-,

Pb_i^- – двократно іонізовані міжвузлові атоми свинцю відповідно.

Зауважимо, що таке обережне відношення до зарядового стану як атомів у вузлах кристалічної ґратки, так і до дефектів пов'язане із його неоднозначністю. Це, по-перше, викликано тим, що хімічний зв'язок у халькогенідів свинцю складний, із великою долею ковалентності. По-друге, заряд, як правило, нецілочисловий і відповідає долі іонної складової зв'язку (0,74, 0,70 і 0,56 для PbS , $PbSe$, $PbTe$ відповідно). Крім того, і це по-третє, він може бути делокалізованим у кристалічній ґратці. Правда, в останній час ряд авторів, нехтуючи ці застереження, користуються цілочисловими значеннями заряду з відповідними знаками: Pb_i^+ , Pb_i^{2+} чи V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} [3]. Це значно спрощує розуміння символів і не впливає суттєво на зміст процесів, які розглядаються.

Величина концентрації дефектів у загальноприйнятій термінології позначається квадратними дужками: $[Pb_i^-]$, $[Pb_i^+]$ і т. д.

Кристалохімічні формули дають можливість кращого опису дефектного стану сполук із нестехіометрією в області гомогенності. Це, зокрема, відноситься до визначення концентрації дефектів і пов'язаних з ними зарядів, що є однією із важливих задач сучасного матеріалознавства [1-3]. До слабких сторін кристалохімічних формул слід віднести труднощі у визначенні характеру взаємодії основної матриці із легуючими елементами та утворення твердих розчинів.

II. Кристалоквазіхімічний аналіз

Кристалоквазіхімічні підходи до запису хімічних формул і рівнянь ґрунтуються на правильності вибору антиструктури для даного класу сполук [6]. Для халькогенідів свинцю антиструктурою може бути природній сульфід свинцю – галеніт [2]. Новизна методу полягає в тому, що антиструктуру ($V_{Pb}''V_S''$ – галеніт) накладають (суперпозиція, резонанс) на

кристалохімічну формулу сполуки ($Pb_{Pb}^x X_x^x$). Така суперпозиція дає можливість ефективно аналізувати як самі процеси нестехіометрії, так і легування, утворення твердих розчинів, тощо. Розглянемо їх детальніше.

III. Нестехіометрія

При надлишку свинцю Pb антиструктура стехіометричного галеніту $V_{Pb}''V_X''$ утворює кластер з катіонними вакансіями

$$V_{Pb}''V_X'' + Pb^0 = Pb_{Pb}''V_X''.$$

Тоді при суперпозиції отриманого кластеру із квазіхімічною формулою стехіометричного складу отримаємо

$$\begin{aligned} (1-\alpha)Pb_{Pb}^x X_X^x + \alpha(Pb_{Pb}''V_X'') &= \\ = (Pb_{1-\alpha}^x Pb_{\alpha}'') Pb (X_{1-\alpha}^x V_{\alpha}'') X &= \\ = Pb_{Pb}^x (X_{1-\alpha}^x V_{\alpha}'') X + 2\alpha e'. & \end{aligned}$$

Тут α – мольні доли. Стає очевидним, що надлишок свинцю приводить до утворення донорних рівнів і обумовлює електронну провідність матеріалу.

При надлишку халькогену відповідно:

$$\begin{aligned} V_{Pb}''V_X'' + X^0 &= V_{Pb}''X_X'', \\ (1-\beta)Pb_{Pb}^x X_X^x + \beta(V_{Pb}''X_X'') &= \\ = (Pb_{1-\beta}^x V_{\beta}'') Pb (X_{1-\beta}^x X_{\beta}'') X &= \\ = (Pb_{1-\beta}^x V_{\beta}'') Pb X_X^x + 2\beta h'. & \end{aligned}$$

Таким чином, надлишок халькогену обумовлює утворення акцепторних рівнів і додаткових дірок, тобто, матеріалу р-типу.

IV. Легування (адсорбція кисню)

При суперпозиції антиструктури з киснем отримаємо такий кристалоквазіхімічний склад:

$$V_{Pb}''V_X'' + \frac{1}{2}O_2 = V_{Pb}''V_X''(O_{адс.}^x) = V_{Pb}^x V_X''(O_{адс.}'').$$

Суперпозиція матриці з даним кристалоквазіхімічним складом приведе до наступного:

$$(1-\omega)Pb_{Pb}^{\times}X_X^{\times} + \omega(V_{Pb}^{\times}V_X^{\cdot\cdot}(O_{ad}^{\cdot\cdot})) = \\ = (Pb_{1-\omega}^{\times}V_{\omega}^{\times})Pb(X_{1-\omega}^{\times}V_{\omega}^{\cdot\cdot})X(O_{\omega}^{\cdot\cdot})_{adc} = \\ = (Pb_{1-\omega}^{\times}V_{\omega}^{\cdot\cdot})Pb(X_{1-\omega}^{\times}O_{\omega}^{\cdot\cdot})X + 2\omega h^{\cdot}$$

Отже, легування (адсорбція) галеніту киснем приводить до заміщення вакансії халькогена киснем з утворенням ефективних акцепторних центрів і діркової провідності.

V. Тверді розчини

Для прикладу розглянемо твердий розчин на основі галеніта та халькогенідів металів першої групи M_2X ($M = Li, Cu, Ag, \dots$) із заміщенням в катіонній підгратці. В цьому випадку маємо:

$$\frac{1}{2}M_2^{+}X^{2-} = M^{+}X_{0,5}^{2-}, \\ V_{Pb}^{\cdot\cdot}V_X^{\cdot\cdot} + M^{+}X_{0,5}^{2-} = M'_{Pb}(X_{0,5}^{\times}V_{0,5}^{\cdot\cdot})_X, \\ (1-\gamma)Pb_{Pb}^{\times}X_X^{\times} + \gamma(M'_{Pb}(X_{0,5}^{\times}V_{0,5}^{\cdot\cdot})_X) = \\ = (Pb_{1-\gamma}^{\times}M'_{\gamma})Pb(X_{1-0,5\gamma}^{\times}V_{0,5\gamma}^{\cdot\cdot})_X = \\ = (Pb_{1-\gamma}^{\times}M_{\gamma}^{\times})Pb(X_{1-0,5\gamma}^{\times}V_{0,5\gamma}^{\cdot\cdot})_X + \gamma e^{\cdot}$$

Таким чином утворений твердий розчин характеризується вакансіями у аніонній підгратці, які обумовлюють електронну провідність.

З вище наведених прикладів стають очевидними переваги кристаллоквазіхімічного підходу над кристаллохімічним і, особливо, хімічними формами аналізу сполук із перемінним складом.

- [1] В.П. Зломанов, *P-T-x* диаграммы двухкомпонентных систем. МГУ, М. (1980).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* , Наука, М. (1975).
- [3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушчак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк, *Кристаллохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* , Плай, Івано-Франківськ (2000).
- [4] Б.Ф. Ормонт, *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*, Высшая школа, М. (1982).
- [5] Ф. Крегер, *Химия несовершенных кристаллов*, Мир, М. (1969).
- [6] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхімічная модель исследований в химии твердого тела // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 29(9), сс. 1913-1917 (1992)

Crystalloquasichemistry of defects in halcohenides of plumbum

S.S. Lysnyak, D.M. Freik, M.O.Galushchak, V.V. Prokopiv,
I.M.Ivanyshyn, V.V. Borik

In this article briefly represented a crystalloquasichemical approach to the study of point defects of nonstoichiometry, doping and formation of solid solutions for halcohenides of plumbum.

Keyword: halcohenides of plumbum, halenite, defects, crystalloquasichemistry, doping, nonstoichiometry.