

УДК 535.3, 535.5

В.М. Бойчук

Власні атомні дефекти кристалічної структури і фізико-хімічні властивості твердого розчину PbTe-GaTe

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Запропоновані кристалоквазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у телуриді свинцю при утворенні твердих розчинів PbTe-GaTe. Встановлено, що донорна дія галію обумовлена двома механізмами: до 0,5 мол. % GaTe переважає механізм заміщення атомами галію вакансій свинцю – октаедричних порожнин, при 0,5-5 мол. % GaTe переважаючу роль відіграє як заміщення іонами Ga¹⁺ октаедричних порожнин, так і вкорінення Ga³⁺ у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки телуру у PbTe.

Ключові слова: кристалоквазіхімія, телурид свинцю, телурид галію.

Стаття постуила до редакції 27.01.2003; прийнята до друку 23.06.2003

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 K [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 підходів запропоновано моделі дефектної підсистеми твердих розчинів PbTe-GaTe, що пояснюють наявні експериментальні дані і теоретичні розрахунки.

II. Фізико-хімічні властивості систем Pb-Te і Ga-Te, PbTe-GaTe

В системі Pb-Te існує одна сполука PbTe, яка

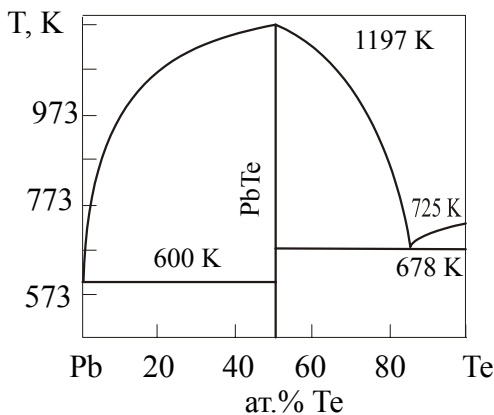


Рис. 1. Діаграма фазової рівноваги системи Pb-Te [1].

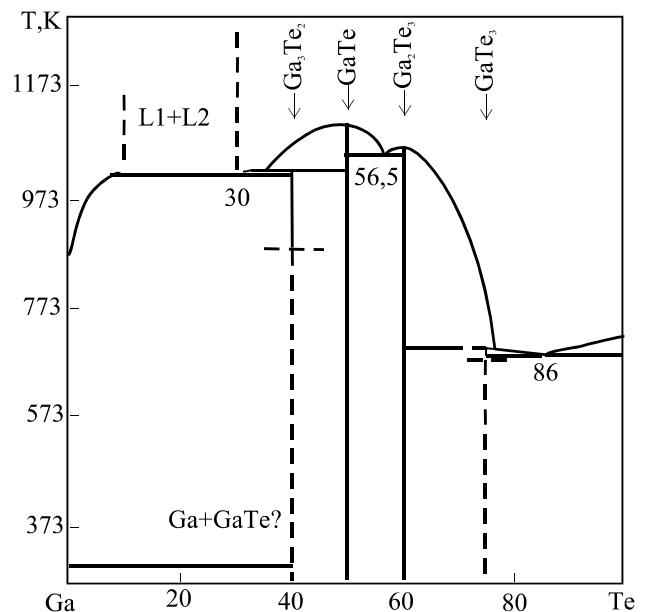


Рис. 2. Фазова діаграма системи Ga-Te [6].

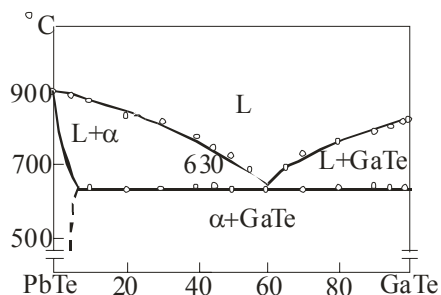


Рис. 3. Фазова діаграма рівноваги системи GaTe-PbTe [7].

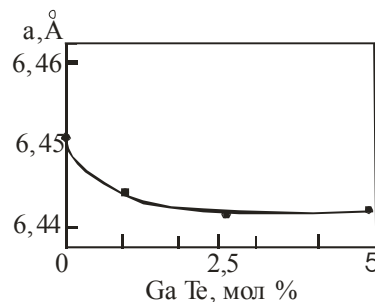


Рис. 4. Залежність параметра ґратки твердого розчину PbTe-GaTe від складу.

плавиться конгурентно при температурі 1190 K (рис. 1) [1].

Максимум на кривій ліквідуса не співпадає із стехіометричним складом і знаходиться при 50,002 ат. % Te. Телурид свинцю утворює з телуром евтектику при 85,5 ат. % Te з температурою плавлення 678 K. PbTe відноситься до сполук із значною областю гомогенності, максимальна протяжність області гомогенності відмічена при 1048 K від 49,994 до 50,013 ат. % Te. Має провідність n-типу при надлишку свинцю відносно стехіометричного складу і провідність p-типу при надлишку халькогену. Телурид свинцю кристалізується у структурі типу NaCl, просторова група $Fm\bar{3}m-O_h^5$ з параметром ґратки $a=6,452 \text{ \AA}$ [1].

Діаграма стану галій-телур детально досліджена в літературі, а підсумкові результати наведено у монографії [6]. Встановлено, що у системі Ga-Te утворюються чотири сполуки: Ga_3Te_2 , GaTe, Ga_2Te_3 і $GaTe_3$ (рис.2).

Сполуки GaTe і Ga_2Te_3 плавляться конгурентно при 1108 K і 1065 K відповідно, а сполуки Ga_3Te_2 і $GaTe_3$ утворюються за перитектичними реакціями при 1026 K і 702 K. При низьких температурах вони не стабільні.

Область гомогенності GaTe повністю зміщена у сторону галію і не включає стехіометричного складу. GaTe існує у двох модифікаціях: типу GaS (β -GaTe) і (α -GaTe). β -GaTe кристалізується в гексагональній шаруватій структурі (пр.гр. $R\bar{6}_3/mmc-D_{6h}^4$), в якій атоми Ga і Te розміщуються шарами, перпендикулярними осі з послідовністю Te-Ga-Ga-Te. При цьому три атоми Te одного шару і атоми Ga^I через шар, утворюють тетраедр навколо інших Ga^{II} . В свою чергу атоми Ga^{II} утворюють тетраедр з трьома атомами Te через шар, а в центрі знаходяться атоми Ga^I . Центри цих двох розвернутих тетраедрів (Ga^I і Ga^{II}) утворюють характерний зв'язок Me-Me. Один сорт атомів Ga має тетраедричну координацію; координаційне число атомів телуру дорівнює 3, число атомів у ґратці $Z=4$. Хімічний зв'язок утворюється за рахунок sp^3 -гібридації sp^2 -валентних електронів атомів Ga і р-електронів атомів Te. Між окремими шарами в кристалі існує зв'язок Ван-дер-Ваальса. Взаємодія між атомами Ga і Te носить переважно ковалентний характер. α -GaTe має моноклінну ґратку (пр.гр. $P2_1$),

в ґратці знаходиться 12 формульних одиниць.

Квазібінарна система PbTe-GaTe має характер евтектики із обмеженою областю розчинності на основі телуриду свинцю до 5 мол % GaTe (рис.3) [7,8]. При цьому збільшення вмісту GaTe у твердому розчині обумовлює зменшення параметра ґратки (рис.4). Згідно даних робіт [9-12] невелике введення легуючого компонента обумовлює донорну дію. При цьому до 0,5 мол. % GaTe має місце різке зменшення питомої електропровідності σ та зміна знаку коефіцієнта термо-е.р.с. для твердих розчинів на основі p-PbTe (рис. 5). При подальшому зростанні вмісту GaTe у твердому розчині σ має незначну тенденцію до спадання, а α за абсолютним значенням зменшується (рис. 5). Донорна дія галію підтверджена у роботі [11], у якій виявлено утворення двох енергетичних рівнів поблизу зони провідності.

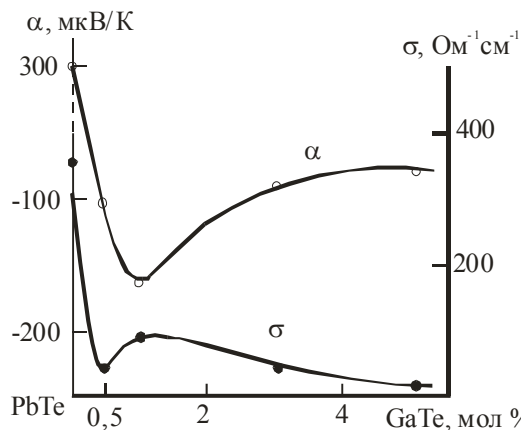


Рис. 5. Залежність електропровідності і термо-е.р.с. від складу в області твердих розчинів при кімнатній температурі.

III. Кристалоквазіхімічний аналіз дефектної підсистеми

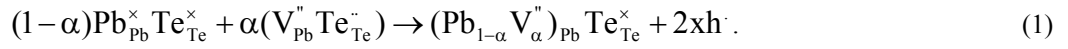
В основу методу покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури цих сполук [13]. Антиструктурою телуриду свинцю є галеніт $V_{Pb}'' V_{Te}^{\bullet\bullet}$, де V_{Pb}'' і $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ –

Власні атомні дефекти кристалічної структури...

двократнозаряджені негативна вакансія свинцю і позитивна вакансія телуру, „'” і „:” – негативний і позитивний заряди відповідно.

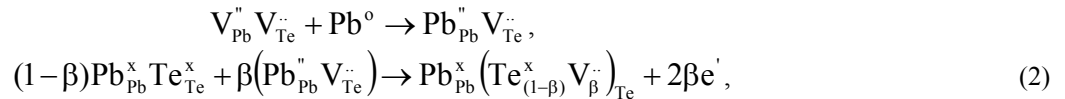
Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного р- PbTe (надлишок телуру у

границях області гомогенності) описується як $V_{Pb}'' V_{Te}'' + Te^0 \rightarrow V_{Pb}'' Te_{Te}''$, а кластер відповідно



Тут Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x - свинець і телур у вузлах кристалічної ґратки, „x” – нейтральний заряд, „o” – нульовий заряд, α - мольна одиниця легуючого компонента, h' – концентрація дірок.

Аналогічно кристалоквазіхімічний кластер п- PbTe (надлишок свинцю у границях області гомогенності):



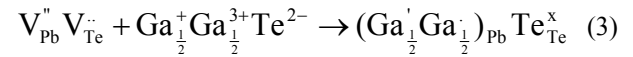
де e' – концентрація електронів, β – мольна доля легуючої домішки.

Таким чином, діркова провідність телуриду свинцю пов'язана із вакансіями у катіонній V_{Pb}'' (1), а електронна – у аніонній V_{Te}'' (2) підґратках кристалічної структури телуриду свинцю.

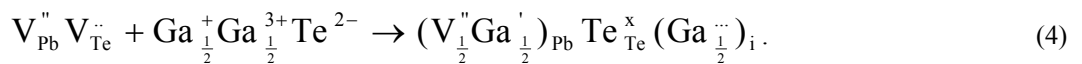
З позицій правил валентності хімічну формулу сполуки телуриду галію GaTe слід записувати у вигляді $Ga^{2+} Te^{2-} \rightarrow Ga_{\frac{1}{2}}^{1+} Ga_{\frac{1}{2}}^{3+} Te$.

Легування телуриду свинцю телуридом галію може здійснюватися шляхом заміщення вакансій свинцю – октаедричних порожнин щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки (механізм А). Для цього випадку кристалоквазіхімічний кластер

легуючої домішки буде:

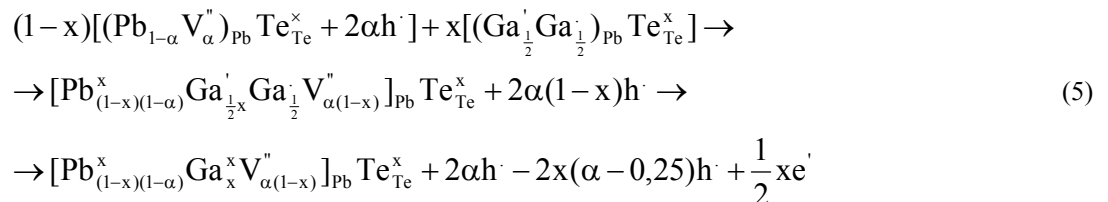


Крім цього, утворення твердого розчину може відбуватися таким чином, що атоми Ga^{+} займають вакансії свинцю основної матриці ($Ga^{+} \rightarrow V_{Pb}''$), а трьохзарядні Ga^{3+} вкорінюються у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки телуриду свинцю ($Ga^{3+} \rightarrow Ga_i'''$), які незайняті (механізм В):



Розглянемо суперпозицію легуючих кластерів із основною матрицею р- і п-типу для різних механізмів взаємодії.

Механізм заміщення (А). Для матеріалу р-типу маємо:



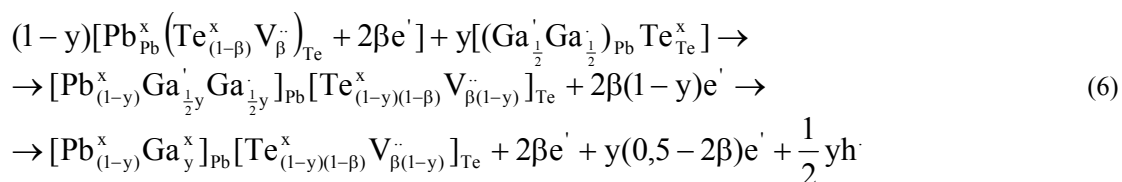
Тобто у цьому випадку має місце зменшення вакансій свинцю у катіонній підґратці $(V_{\alpha}'')_{Pb} > (V_{\alpha(1-x)}'')_{Pb}$, концентрації дірок

$2\alpha h' > 2\alpha h' - 2x(\alpha - 0,25)h'$ ($x < 1$) і зростання концентрації електронів $(\frac{1}{2}xe')$. Тому

утворення твердого розчину PbTe-GaTe за механізмом заміщення буде чинити донорну дію, що призводить до зменшення основних носіїв заряду у діркового матеріалі.

При взаємодії легуючого кластеру із матеріалом n-типу за рахунок добудови катіонної підгратки

виникають додаткові вакансії у аніонній підгратці, що і веде до зростання основних носіїв. Кристалоквазіхімічні рівняння утворення дефектів у цьому випадку будуть мати вигляд:

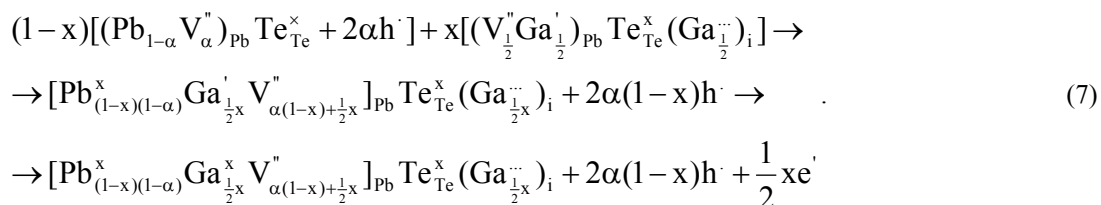


Тут дійсно $(\text{V}_{\beta}^{\cdot\cdot})_{\text{Te}} < (\text{V}_{\beta(1-y)}^{\cdot\cdot})_{\text{Te}}$,

суперпозиція кластеру (4) із основною матрицею (1) опишеться так:

$$2\beta e' > 2\beta e' + y(0,5 - 2\beta)e' \quad (y < 1).$$

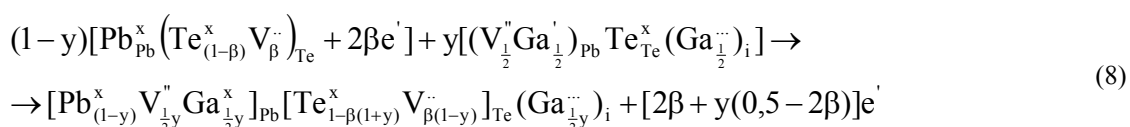
Механізм вкорінення (B). Для матеріалу p-типу



У цьому механізмі утворення твердих розчинів відбувається зменшення катіонних вакансій $(\text{V}_{\alpha}^{\cdot\cdot})_{\text{Pb}} > (\text{V}_{\alpha(1-x)+\frac{1}{2}x}^{\cdot\cdot})_{\text{Pb}}$ і основних носіїв заряду $(2\alpha h' > 2\alpha(1-x)h')$ ($x < 1$). Крім того має місце

ініціювання міжвузлових атомів металічного компонента легуючої домішки.

Відповідно для матеріалу n-типу суперпозиція кластерів (2) і (4) дає рівняння:



Зменшенням вакансій у підгратці телуру $(\text{V}_{\beta}^{\cdot\cdot})_{\text{Te}} > (\text{V}_{\beta(1-y)}^{\cdot\cdot})_{\text{Te}}$ ($y < 1$) за рахунок добудови аніонної підгратки $\text{Te}_{\text{Te}}^x (1-\beta) > (1-\beta)(1-y) + y$. При цьому і вкорінюється міжвузловий атом у тетраедричні порожнини щільної упаковки телуру.

IV. Обговорення результатів

Для конкретизації можливих механізмів утворення твердого розчину PbTe-GaTe, звернемося до аналізу електронної структури елементів, геометричних факторів (табл.1) та характеру хімічного зв'язку у сполуках (табл.2).

За кластерними розрахунками, проведеними авторами роботи [12], показано, що електронна структура регулярного кристалу PbTe і легованого галієм PbTe:Ga відповідає ковалентному характеру

хімічного зв'язку (табл. 2). Абсолютна величина заряду відповідних іонів складає біля 0,05e. Основний внесок у енергію зв'язку визначається взаємодією p-електронів Pb і Te -2t_u-орбіталь (табл. 2). Участь заповнених, відносно глибоких валентних s-станів Pb і Te, дуже незначна. Тому у першому наближенні можна вважати, що у кристалах PbTe для створення 6 зв'язків кожного атома з його найближчими сусідами є тільки 6 електронів, тобто сполука є електронно дефіцитною. Наслідком цієї обставини є те, що двоелектронні зв'язки є трицентрованими. Останнє обумовлює зменшення енергії зв'язку і відповідно, мале значення ширини забороненої зони матеріалу. Для PbTe при 300 K $\Delta E_g = 0,32\text{eV}$ [1]. При заміщенні свинцю атомами галію із ізоелектронною конфігурацією (табл. 2) хімічний зв'язок основної матриці суттєво не змінюється. Із-за збільшення енергетичного інтервалу між p-станами електронів (табл. 1,2) дещо

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

елементи r, Å	Pb	Ga	Te
	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	$3d^{10}4s^24p^1$	$4d^{10}5s^25p^4$
атомні	1,81	1,30	1,42
ковалентні	1,47	1,26	1,36
іонні	1,26 (2+)	0,62 (3+)	2,11 (2-)
Γ_0	1,62	1,16	1,64
Γ_1	1,46	-	1,34

послаблюється зв'язок р-стану центрального атома і помітно зростає вплив s-оболонки легуючого атома. Мале значення ширини забороненої зони і сильна локалізація зв'язку на домішці ($3a_{1g}$ -рівнянь, табл. 2) призводить до того, що енергетичний рівень легуючого атома, може бути розміщений як у забороненій зоні, так і двох дозволених зонах. У нашому випадку утворення твердих розчинів PbTe-GaTe галій – донор. Це підтверджує думку ряду авторів [9-12] про те, що поблизу краю зони провідності появляється квазілокальний рівень легуючої домішки.

Згідно наведених кристалоквазіхімічних рівнянь

дефектного стану твердого розчину PbTe-GaTe (5)-(8) донорна дія легуючого кластера проявляється як при заміщенні галієм вакансій свинцю в октаедричних порожнинах щільної упаковки атомів телуру кристалічної структури PbTe (механізм А, рівняння (5), (6)), так і при складному механізмі, який передбачає заміщення вакансій свинцю одновалентним галієм ($Ga \rightarrow V_{Pb}^+$) і вкорінення трьохвалентного галію у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру структури PbTe ($Ga^{3+} \rightarrow TP \rightarrow (Ga^{3+})_i$) (рівняння (7) і (8)).

Подальші уточнення механізмів утворення

Таблиця 2.

Розподіл заряду на валентних орбіталях кристалів PbTe, PbTe:Ga [12].

Кристал	Γ	$-\epsilon(R_v)$	g_a	g_b	g_{II}	g_{III}
PbTe	$4t_{1u}$	0,133				
	$3a_{1g}$	0,359	0,177	0,650	0,155	0,018
	$3e_g$	0,431	0,031	0,770	0,157	0,042
	$1t_{1g}$	0,432	0,004	0,752	0,242	0,002
	$3t_{1u}$	0,446	0,023	0,703	0,251	0,023
	$1t_{2u}$	0,449	0,002	0,710	0,270	0,018
	$2t_{2g}$	0,485	0,005	0,640	0,336	0,019
	$2t_{1u}$	0,541	0,191	0,522	0,260	0,027
	$2a_{1g}$	0,827	0,613	0,242	0,140	0,005
	$2e_g$ (5s Te)	1,050	0,005	0,885	0,102	0,008
	$1t_{1u}$ (5s Te)	1,061	0,013	0,864	0,114	0,009
	$1a_{1g}$ (5s Te)	1,095	0,103	0,746	0,147	0,004
	$1t_{2g}$ (5d Pb)	1,912	0,995	0,0	0,005	0,0
	$1e_g$ (5d Pb)	1,913	0,995	0,001	0,004	0,0
PbTe:Ga	$4a_{1g}$	0,094				
	$3a_{1g}$	0,358	0,194	0,636	0,151	0,019
	$1t_{1g}$	0,413	0,003	0,757	0,239	0,001
	$3e_g$	0,414	0,030	0,770	0,156	0,044
	$3t_{1u}$	0,425	0,028	0,712	0,235	0,025
	$1t_{2u}$	0,430	0,001	0,714	0,267	0,018
	$2t_{2g}$	0,466	0,005	0,643	0,333	0,019
	$2t_{1u}$	0,501	0,142	0,566	0,263	0,029
	$2a_{1g}$	0,764	0,677	0,191	0,128	0,004
	$2e_g$ (5s Te)	1,035	0,005	0,886	0,101	0,008
	$1t_{1u}$ (5s Te)	1,043	0,010	0,870	0,111	0,009
	$1a_{1g}$ (5s Te)	1,067	0,061	0,799	0,136	0,004
	$1t_{2g}$ (5d Ga)	1,553	0,999	0,0	0,001	0,0
	$1e_g$ (5d Ga)	1,554	0,998	0,001	0,001	0,0

Примітка: Γ – неприведене представлення, за яким перетворюється відповідна орбіталь; ϵ – орбітальна енергія; $g_a, g_b, g_{II}, g_{III}$ – долі орбітального заряду у центральній атомній сфері, в лігандних сферах, у міжатомній і у зовнішній областях, відповідно. У кристалі PbTe рівень $4t_{1u}$ є незаповненим, а у PbTe:Ga – $4a_{1g}$.

твердого розчину можна отримати на основі співставлення зміни параметра ґратки (рис. 4), електричних параметрів (рис.5) і радіусів атомів (табл. 1) [14]. Експериментально встановлені значні зменшення параметра ґратки твердого розчину PbTe-GaTe із збільшенням вмісту телуриду галію до 0,5 мол.% (рис. 4) і різка зміна α і σ (рис.5) свідчить на користь реалізації механізму заміщення атомами галію вакансій свинцю (механізм А). Це підтверджується співвідношенням ковалентних радіусів атома галію ($r_k=1,26 \text{ \AA}$) і розмірів тетраедричних порожнин ($r_{\text{ТП}}=1,34 \text{ \AA}$) оточення телуру у кристалічній структурі PbTe (табл. 1). При збільшенні вмісту GaTe у твердому розчині переважаючу роль відіграє механізм В, тобто як заміщення іонами Ga^+ октаедричних порожнин, так і вкорінення Ga^{3+} у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки телуру кристалічної структури основної матриці PbTe (7), (8). Це призводить до додаткового збільшення концентрації електронів, що є причиною зменшення термо-е.р.с. (рис.5).

V. Висновки

1. Методами кристалоквазіхімії проаналізовано механізми утворення твердих розчинів PbTe-GaTe.

2. Встановлено, що донорна дія галію обумовлена двома механізмами: до 0,5 мол. % GaTe переважає заміщення атомами галію вакансій свинцю – октаедричних порожнин, при 0,5-5 мол.% GaTe переважаючу роль відіграє заміщення іонами Ga^{+1} октаедричних порожнин, і вкорінення Ga^{3+} у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки телуру у PbTe.
3. Показано, що легування р-PbTe телуридом галію обумовлює зменшення вакансій у катіонній підґратці і концентрації дірок.
4. При взаємодії легуючого кластера із матеріалом n-типу за рахунок побудови катіонної підґратки телуриду свинцю утворюються вакансії у аніонній підґратці PbTe, що і веде до зростання основних носіїв.
5. Результати кристалоквазіхімічних розрахунків підтверджуються аналізом електронної будови атомів, характером хімічного зв'язку і співставленням геометричних факторів атомів і кристалічної ґратки телуриду свинцю.

Автор висловлює щире подяку професору **Фреїку Д.М.** за постановку задачі та обговорення результатів.

Бойчук В.М. – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плаї, Івано-Франківськ, 250 с. (2000).
- [2] Д.М. Фреїк, І.М. Раренко. *Напівпровідникові матеріали і прилади ІЧ-техніки*. Чернівецький університет, Чернівці, 96 с. (1980).
- [3] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М., 194 с. (1975).
- [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 $A^{IV}B^{VI}$* , Плаї, Івано-Франківськ, 164 с. (1999).
- [6] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкіна, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.И. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*, Наука, М., 220 с. (1975).
- [7] *Твердые растворы в полупроводниковых системах*. Справочник, Наука, М., 197 с. (1978).
- [8] Ч.И. Авилов, Н.Т. Рустамов, М.А. Алиджанов. Исследование системы PbTe-GaTe // *Неорган. Материалы*, **10**(1), сс. 142-145 (1974).
- [9] Р.С. Ерофеев, В.Н. Овечкина. Поведение Ga в PbTe // *Неорган.материалы*, **14**(2), сс. 243 -246 (1978).
- [10] Е.И. Рогачева, Б.А. Ефимова, С.А. Лаптев. Твердые растворы на основе PbTe в системе Pb-Ga-Te // *Неорган.материалы*, **19**(2), сс. 204-206 (1983).
- [11] А.П. Вейс, В.И. Кайданов, Н.А. Костылева, Р.Б. Мельник, Ю.И. Уханов. Примесные состояния галлия в теллуриде свинца // *Физика и техника полупроводников*, **7**(5), сс. 928-932 (1973).
- [12] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. Структура метастабильных центров атомов III группы в кристаллах IV-VI // *Физика и техника полупроводников*, **34**(3), сс. 270-274 (2000).
- [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).

V.M. Boychuk

Own atomic defects of crystalline structure and physical-chemical properties of PbTe-GaTe solid solution

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

Crystall-quasichemical reaction of own atomic defects formation on lead tellurides at the solid solution PbTe-GaTe formation are proposed. It is obtain, that the gallium donor is explained by two mechanisms: up to 0,5 mol. % GaTe the substitution mechanism of lead vacancies by gallium atoms– octahedral space is dominant, at 0,5-5 mol.% GaTe as substitution by Ga^{1+} ionics of octahedral space are dominant, and Ga^{3+} implantation on interlattice – tetrahedral space of close packing of Te atoms on PbTe are dominant also.