

УДК 546.48'24:544.022.384.2

В.М. Бойчук
**Фізико-хімічні властивості і атомні дефекти у твердому розчині
PbTe-TlTe**

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Запропоновані моделі та механізми утворення атомних дефектів у твердих розчинах PbTe-TlTe. Показано, що за умови реалізації різних зарядових станів іонів талію при заміщенні вакансій свинцю чи добудови катіонної підґратки у PbTe проявляється донорна або акцепторна дія відповідно. При механізмі одночасного заміщення і вкорінення талію в основну матрицю переважає зростання концентрації електронів.

Ключові слова: дефекти, кристалоквазіхімія, телурид свинцю, телурид талію.

Стаття постуила до редакції 27.10.2003; прийнята до друку 23.12.2003.

I. Вступ

Телурид свинцю використовують при створенні термоелектричних перетворювачів енергії в інтервалі температур 600-850 К [1], а також в інфрачервоній техніці [2]. Тверді розчини на його основі значно розширюють можливості практичного використання матеріалу [3]. На даний час залишаються дискусійними питання про природу і зарядовий стан власних атомних дефектів як у кристалах телуриду свинцю, так і у твердих розчинах на його основі [4], [5].

У роботі, на основі кристалоквазіхімічних підходів, запропоновано моделі дефектної підсистеми твердих розчинів PbTe-TlTe.

II. Фізико-хімічні властивості

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]. У ґратці є октаедричні порожнини (вакансії свинцю (телуру) в оточенні телуру (свинцю)) та тетраедричні порожнини в оточенні телуру (свинцю) щільної упаковки PbTe.

Структура TlTe відноситься до тетрагональної сингонії, але проведені дослідження [6] дозволяють припустити, що він володіє власним структурним типом, який ще до кінця невизначений. Періоди тетрагональної комірки рівні $a = 12,95 \text{ \AA}$, $c = 6,18 \text{ \AA}$, просторова група $I4/mcm - D_{4h}^{18}$. Ця структура наближається до інтерметалічних сполук. Атоми телуру, займаючи три кристалографічно незалежних положення, характеризуються координаційними

числами 8, 9 і 10 відповідно. Координаційний багатогранник для талію ще складніший.

Область твердого розчину PbTe-TlTe на основі телуриду свинцю незначна і складає ~1,2 мол.% TlTe. Рівновага інших фаз зображена на Т-х діаграмі системи (рис. 1). Лінія ліквідуса від 0 до 15 мол.% PbTe відповідає первинному виділенню потрібної фази δ ($2Tl_2Te \cdot PbTe$), а інша вітка ліквідуса, від 15 до 100 мол.% PbTe, розділяє область первинного виділення PbTe і рідкого стану. Лінія AC розділяє дві області (PbTe і δ) і відповідає спільному виділенню PbTe і δ , яке закінчується в точці С при 553 К. Лінія BC складається з двох частин: одна частина, що

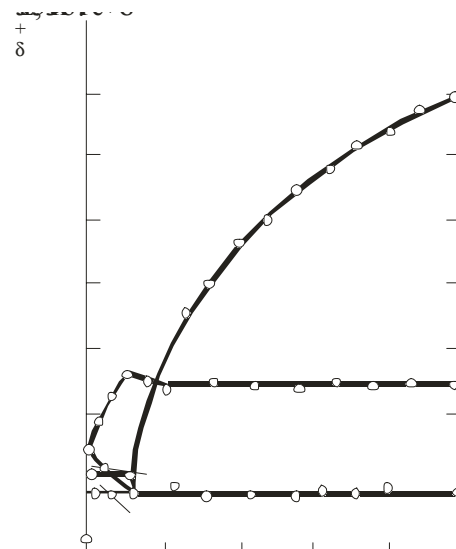


Рис. 1. Т-х фазова діаграма рівноваги системи PbTe-TlTe [7].

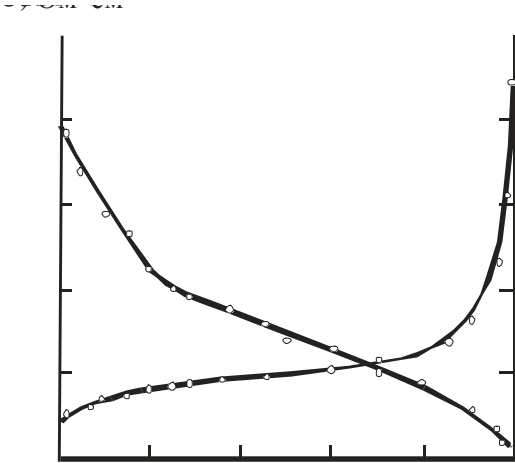


Рис. 2. Залежності питомої електропровідності σ – (1) і коефіцієнта термо-е.р.с. α – (2) твердого розчину PbTe-TlTe від складу [7].

лежить вище горизонталі 573 К, відповідає початку кристалізації PbTe , який при 300°C переходить в сполуку і TlTe, і δ по перитектичній реакції $L + \text{PbTe} \rightarrow \text{TlTe} + \delta$, а інша, яка лежить нижче 573 К, відповідає кристалізації TlTe. При 553 К утворюються TlTe і PbTe по реакції $L + \delta \rightarrow \text{PbTe} + \text{TlTe}$ [7].

На рис. 2 зображено залежність коефіцієнта термо-е.р.с. та електропровідності від концентрації компонентів при кімнатній температурі. Ці величини плавно змінюються при зміні вмісту TlTe (рис. 2). Для твердих розчинів на основі телуриду свинцю має місце зростання сталої ґратки (рис. 3 – крива 1) і збільшення величини мікротвердості (рис. 3 – крива 2). При цьому, якщо величина питомої електропровідності для матеріалу р-типу зростає (рис. 3 – крива 3), то коефіцієнт термо-е.р.с. зменшується (рис. 3 – крива 4).

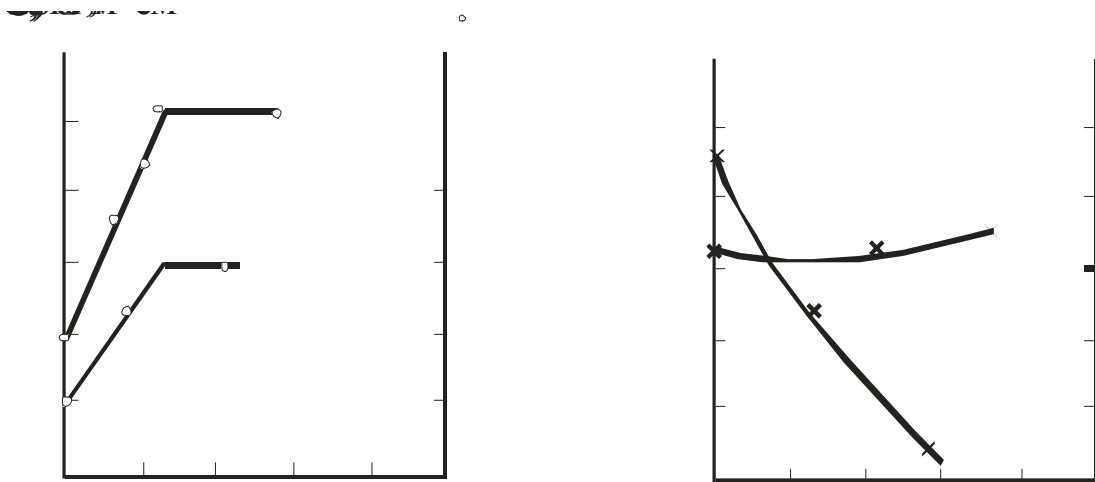


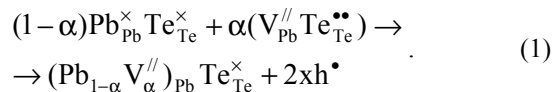
Рис. 3. Залежності мікротвердості Н – (1), параметра ґратки а – (2), питомої електропровідності σ – (3) і коефіцієнта термо-е.р.с. α – (4) твердого розчину PbTe-TlTe від складу [11].

III. Моделі атомних дефектів

Відомо, що елементи третьої групи з конфігурацією валентних електронів s^2p^1 можуть бути одно-, дво- і тривалентними. В одновалентному стані (s^2p^1) s-оболонка цілком заповнена і не приймає участі в утворенні хімічного зв'язку. У дво- (s^1p^2) і тривалентному (s^0p^3) станах ця оболонка повинна бути розпарована, іншими словами, один і два електрони повинні перейти в р-подібний стан відповідно. Але якщо з s-оболонки піде на зв'язок тільки один електрон, то електрон, який залишився, виявиться неспареним (можливо, буде виявляти парамагнітну поведінку), що, у принципі, не вигідно з погляду величини енергії зв'язку [8]. З огляду на це, ймовірність що талій буде двовалентним у сполуці TlTe є дуже мізерною. Тому з позицій правил валентності, хімічну формулу телуриду талію слід записувати у вигляді $\text{Pb}^{2+}\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{Pb}_1^+\text{Te}_1^{3+}$.

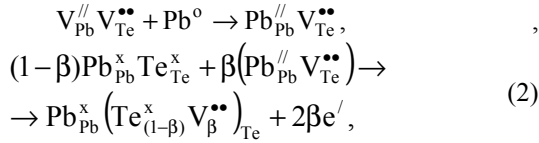
В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполуки, утворених на основі антиструктури основної матриці [9]. Антиструктурою телуриду свинцю є галеніт $V_{\text{Pb}}^{//}V_{\text{Te}}^{**}$, де $V_{\text{Pb}}^{//}$ і V_{Te}^{**} – 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 $V_{\text{Pb}}^{//}V_{\text{Te}}^{**} + \text{Te}^0 \rightarrow V_{\text{Pb}}^{//}\text{Te}_{\text{Te}}^{**}$, а кластер відповідно:



тут $\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}$, $\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}$ – свинець і телур у вузлах кристалічної ґратки, „ \times ” – нейтральний заряд, „ \bullet ” – нульовий заряд, α – мольна одиниця легуючого

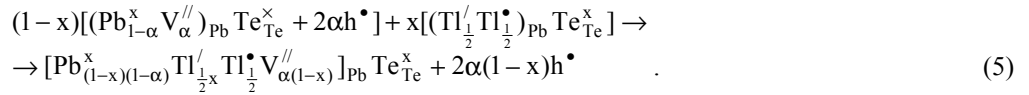
компонента, h' – концентрація дірок. Аналогічно кристалоквазіхімічний кластер $n - PbTe$ (надлишок свинцю у границях області гомогенності):



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

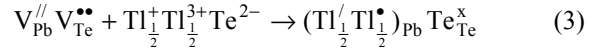
Таким чином, діркова провідність телуриду свинцю пов'язана із вакансіями у катіонній $V_{Pb}^{//}$ (1), а електронна – у аніонній V_{Te}^{**} (2) підгратках кристалічної структури телуриду свинцю.

Легування телуриду свинцю телуридом талію може здійснюватися шляхом заміщення вакансій свинцю (октаедричних порожнин щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки $PbTe$) іонами талію – механізм А. Для цього випадку

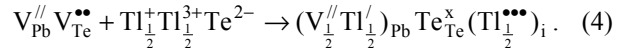


Тобто у цьому випадку має місце зменшення вакансій свинцю у катіонній підгратці $(V_{\alpha}^{//})_{Pb} > (V_{\alpha(1-x)}^{//})_{Pb}$, концентрації дірок $2xh^* > 2\alpha(1-x)h^*$. Тому утворення твердого розчину $PbTe-TlTe$ за механізмом заміщення буде чинити донорну дію, що призводить до зменшення

кристалоквазіхімічний кластер легуючої домішки буде:



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

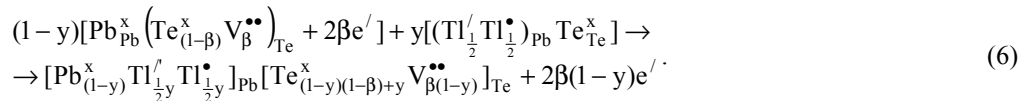


Розглянемо суперпозицію легуючих кластерів із основною матрицею р- і n-типу для різних механізмів взаємодії.

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

основних носіїв заряду в дірковому матеріалі.

При взаємодії легуючого кластеру із матеріалом n-типу за рахунок добудови катіонної підгратки виникають додаткові вакансії у аніонній підгратці. Кристалоквазіхімічні рівняння утворення дефектів у цьому випадку будуть мати вигляд:



Механізм (В). Для матеріалу р-типу суперпозиція кластеру (4) із основною матрицею (1) опишеться

так:

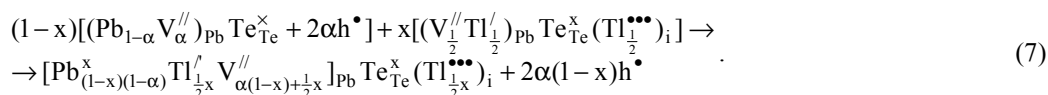
Таблиця 1

Електронна структура та радіуси Pb, Te і Tl [20]

елементи	Pb	Te	Tl
$r, \text{Å}$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	$4d^{10}5s^25p^4$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
атомні	1,81	1,42	2,08
ковалентні	1,47	1,36	1,48
іонні	1,26 (2+)	2,11 (2-)	
r_O	1,62	1,64	1,64
r_T	1,46	1,34	1,55

Радіуси тетраедричних ($r_{\text{тп}}$) і октаедричних ($r_{\text{оп}}$) порожнин кристалічної структури PbTe для підгратки телуру і свинцю за умови реалізації ковалентного (k), іонного (i) зв'язків та нейтральних атомів (o)

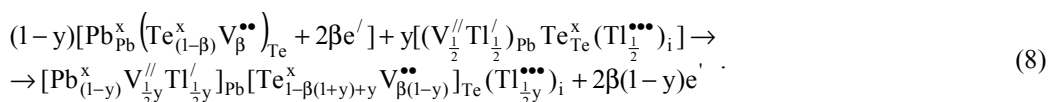
Підгратка	Стан атома, хімічний зв'язок	Радіуси порожнин	
		$r_{\text{тп}}, \text{Å}$	$r_{\text{оп}}, \text{Å}$
Pb	нейтральний	0,73	1,81
	ковалентний	0,79	1,87
	іонний	0,04	1,12
Te	нейтральний	0,34	1,42
	ковалентний	0,68	1,76
	іонний	0,89	1,97



У цьому механізмі утворення твердих розчинів відбувається зростання катіонних вакансій $(\text{V}_{\alpha}^{\prime\prime})_{\text{Pb}} < (\text{V}_{\alpha(1-x)+\frac{1}{2}x}^{\prime\prime})_{\text{Pb}}$ ($x \gg \alpha$). Крім того має місце ініціювання міжвузлових атомів металічного

компонента легуючої домішки.

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



Таким чином має місце зростання катіонних вакансій $(\text{V}^{\prime\prime})_{\text{Pb}}$, зменшення аніонних $(\text{V}_{\beta(1-y)}^{\bullet\bullet})_{\text{Te}} < (\text{V}_{\beta}^{\bullet\bullet})_{\text{Te}}$, ($y < 1$) і утворення міжвузлових тризарядних іонів талію.

При механізмі А талій, який заповнює вакансії свинцю, виступає як донор $(\text{Ti}_{\frac{1}{2}}^{\bullet})_{\text{Pb}}$ і як акцептор $(\text{Ti}_{\frac{1}{2}}^{\prime})_{\text{Pb}}$. Зміна концентрації носіїв заряду залежить тільки від співвідношення концентрації катіонних і аніонних вакансій. Вкорінений талій $(\text{Ti}_{\frac{1}{2}}^{\bullet\bullet\bullet})_i$ у механізмі В є донорним центром, що додатково впливає на зростання концентрації електронів.

IV. Обговорення результатів

Для уточнення можливих механізмів утворення твердих розчинів і, відповідно, домінуючих атомних дефектів звернемося до аналізу залежностей параметрів від складу (рис. 3), а також геометричних факторів (табл. 1, 2). Спостережуване на експерименті зростання параметра ґратки (рис. 3 – крива 1) однозначно вказує на реалізацію механізму вкорінення талію в тетраедричні порожнини оточення телуру (механізм В). Це пов'язано з тим, що іонний радіус талію Ti^{+3} є меншим (табл. 1) від радіусу відповідної тетраедричної порожнини (табл. 2) і тому він може вкорінюватися в неї.

Останнє обумовлює пружні деформації кристалічної ґратки, що є причиною росту величини мікротвердості (рис. 3 – крива 2). Наведені міркування залежать від типу провідності базового матеріалу – n- чи p-PbTe.

Для твердих розчинів p-типу провідності, як вище відмічено, зростання питомої електропровідності (рис. 3 – крива 3) і зменшення коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 3 – крива 4) вказують на акцепторну дію телуриду талію. Це підтверджується рівнянням (7). Дійсно за умови, що $\alpha \ll x$ (у нашому випадку $\alpha = 0,00013$ [1], $x \approx 0,012$ [7]) згідно (7) має місце зростання концентрації катіонних вакансій, які і будуть акцепторами, що призведе до зростання концентрації дірок.

Акцепторна дія телуриду талію у твердому розчині PbTe-TlTe підтверджується і для матеріалу n-типу (8). Але у цьому випадку питома електропровідність повинна зменшуватися, а коефіцієнт термо-е.р.с. зростати.

V. Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння утворення дефектів у твердих розчинах PbTe-TlTe.

2. Показано, що переважаючим механізмом входження TlTe в основну матрицю є одночасне заміщення свинцю однозарядними іонами талію (Ti^{\dagger})

і вкорінення (Tl^{+3}) у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру.

результатів.

Автор висловлює щирі подяки професору Фреїку Д.М. за постановку задачі та обговорення

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

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *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 // *Український фізичний 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] Т.А. Смородина, А.Н. Чуранов. Исследование методов эмиссионной спектроскопии для определения величины эффективного переноса заряда и степени ионизации халькогенидов свинца, олова и германия // *Неорганические материалы*, **20**(8), сс. 1358-1361 (1984).
- [7] Л.Г. Берг, З.М. Латыпов. Исследование системы PbTe-TlTe // *Неорганические материалы*, **8**(9), сс. 1573-1576 (1972).
- [8] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца // *Успехи физических наук*, **172**(8), сс. 875-906 (2002).
- [9] 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).
- [10] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, **21**(4), сс. 752-758 (1976).
- [11] Л.Г. Берг, З.М. Латыпов. Твердые растворы соединений таллия и теллура в PbTe // *Неорганические материалы*, **6**(10), сс. 1889-1891 (1970).

V.M. Boychuk

Physical-Chemical Properties and Atomic Defects on Solid Solution PbTe-TlTe

*Physical-Chemical Institute at the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpatian University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The models and defect formation mechanisms on solid solutions PbTe-TlTe are proposed. It is shown, that on any charge states of thallium ions realization at the lead vacancy substitution or completion of cationic sublattice on PbTe the donor or acceptor action to show up, accordingly. At the simultaneously mechanisms, as substitution and intercalation of thallium on basic matrix the increase of electron concentration is prevails.