

Л.В. Туровська

Дефектна підсистема твердих розчинів $Pb_{1-x}Ag_xTe$

*Івано-Франківський національний медичний університет, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна,
e-mail: lturovska@gmail.com*

У рамках кристалоквазіхімічного формалізму розглянуто механізм утворення твердих розчинів $Pb_{1-x}Ag_xTe$. Розраховано залежності холлівської концентрації та концентрації точкових дефектів від складу твердого розчину і величини диспропорціювання зарядового стану домішкових дефектів.

Ключові слова: твердий розчин, точкові дефекти, кристалоквазіхімічний формалізм, плюмбум телурид.

Стаття поступила до редакції 06.06.2019; прийнята до друку 15.06.2019.

Вступ

Плюмбум телурид є перспективним термоелектричним матеріалом для середньотемпературної області. Він характеризується рядом унікальних властивостей: багатодолінність енергетичного спектра ($N = 4$), низька ґраткова теплопровідність ($\chi = 2,09 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), відносно висока рухливість носіїв заряду ($\mu \approx 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), найбільше значення $\mu\chi^{-1}$, що зумовлює значну термоелектричну добротність [1].

$PbTe$ кристалізується в структурі $NaCl$, що є характерною для іонних кристалів (хімічний зв'язок є складним і близьким до іонно-ковалентно-металевого), характеризується значними відхиленнями від стехіометричного складу та двосторонньою областю гомогенності і може мати як n -тип (з надлишком металу), так і p -тип (з надлишком халькогену) провідності, що викликає значну концентрацію ($10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$) електрично активних власних дефектів [2].

Основні параметри плюмбум телуриду можуть ефективно змінюватися шляхом легування та утворення твердих розчинів. Варто звернути увагу на срібло, яке має ряд переваг серед інших акцепторних домішок, поведінка яких вивчена недостатньо в порівнянні з донорними домішками, зокрема, талій є надзвичайно токсичним елементом, а процес легування лужними металами викликає багато технологічних труднощів, пов'язаних з окисненням цих металів на повітрі [3].

Робочі характеристики пристрою значною мірою визначаються дефектною підсистемою кристалів, яка залежить від області гомогенності сполук, хімічного складу твердих розчинів на їх основі, а також технологічних факторів їх синтезу і подальшої

обробки матеріалу. Аналізуючи сучасний стан проблеми, слід зазначити, що неоднозначність експериментальних даних і теоретичного висвітлення природи і типу точкових дефектів та їх зарядових станів і енергетичних параметрів в кристалах на основі плюмбум телуриду значно ускладнює інтерпретацію їх фізичних та хімічних властивостей. Тому подальший розвиток теоретичних підходів до вивчення дефектної підсистеми та пояснення існуючих та нових експериментальних даних з однієї точки зору залишається актуальною проблемою.

У статті наведено аналіз дефектної підсистеми та механізму утворення твердих розчинів $Pb_{1-x}Ag_xTe$ на основі плюмбум телуриду.

I. Кристалоквазіхімічне моделювання

У сполуді $PbTe$ $6s^2$ і $5s^2$ електронні стани атомів Pb і Te повністю заповнені, а валентна зона і зона провідності утворені незаповненими $6p^2$ і $5p^2$ станами відповідно. Між атомами Pb – Te сполуки існує змішаний іонно-ковалентний зв'язок. Утворення вакансій у катіонній підґратці чи заміна Pb одновалентною домішкою (напр., Ag) призводить до зміни як заряду, так і характеру ковалентного зв'язку із сусіднім атомом Te , а також до збурення валентної зони. При цьому, якщо атоми Ag і віддають по одному електрону, коли заміщають Pb (який є двовалентним), вони компенсують тільки одну дірку і тому діють як акцептори [4].

Що стосується кристалохімічного механізму акцепторної дії срібла, то він носить дискусійний характер і до кінця не з'ясований. При введенні Ag разом із рівним числом атомів халькогену два атоми

аргентуму створюють повністю насичені зв'язки тільки із одним атомом телуру за схемою: $2AgTe = Ag_2Te + Te$. Ненасичені зв'язки іншого атома Te і обумовлюють акцепторну дію, створюючи дві дірки у валентній зоні.

Крім того, низька ефективність легування, оцінена в роботі [3], не перевищує 3 % і зменшується з ростом вмісту домішки. Дані рентгеноструктурного аналізу [5], згідно яких тверді розчини $Pb_{1-x}Ag_xTe$ є розчинами заміщення, свідчать про те, що більшість атомів аргентуму входить в ґратку $PbTe$ в електронейтральній формі.

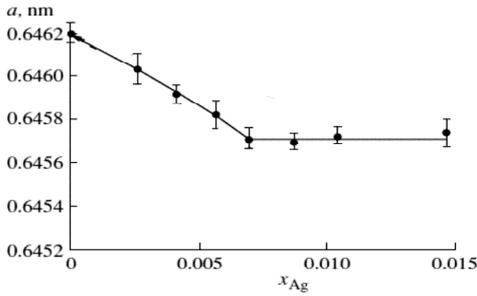
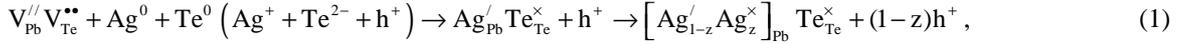


Рис.1. Залежність параметра ґратки твердого розчину $Pb_{1-x}Ag_xTe$ від вмісту срібла [6].

Механізм заміщення атомами Ag позицій Pb також підтверджується експериментальними даними щодо параметра ґратки твердих розчинів $Pb_{1-x}Ag_xTe$, який зменшується зі збільшенням концентрації срібла до 0,7 мол. %, а потім залишаються незмінними, що свідчить про досягнення межі розчинності (рис. 1).

Для аналізу дефектної підсистеми досліджених кристалів був використаний кристалоквазіхімічний підхід, заснований на концепції антиструктури [7], яка має вигляд $V_{Pb}^{//}V_{Te}^{**}$ для плюмбум телуриду, де $V_{Pb}^{//}$ і V_{Te}^{**} – двозарядні вакансії плюмбуму і телуру відповідно; " //" і "••" позначають негативні і позитивні заряди відповідно. Кристалічна формула записується як суперпозиція легуючого кластера, утвореного на основі базової матричної антиструктури, та кристалічної формули основної сполуки.

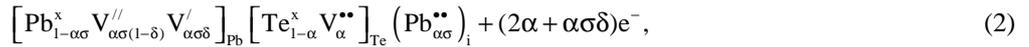
Враховуючи невпорядкованість катіонної підґратки та заміщення атомами Ag позицій Pb (Ag_{Pb}), легуючий кластер можна записати наступним чином:



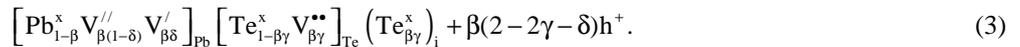
де z – величина диспропорціонування зарядового стану домішкових дефектів.

Кристалоквазіхімічна формула n - $PbTe$ з

урахування складного спектра точкових дефектів у катіонній підґратці представлена в роботі [8]:

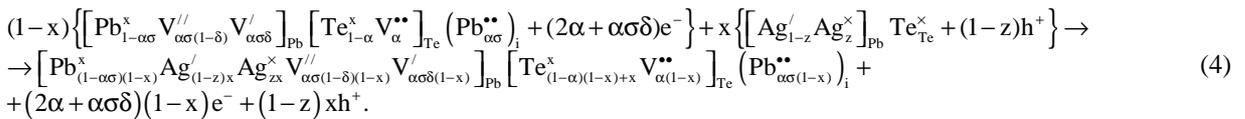


а кристалоквазіхімічна формула p - $PbTe$ [8]:



Тоді отримуємо кристалоквазіхімічну формулу для n - $Pb_{1-x}Ag_xTe$ як суперпозицію

кристалоквазіхімічної формули n - $PbTe$ (2) та легуючого кластера (1):



Аналогічно для випадку p - $Pb_{1-x}Ag_xTe$:

$$(1-x)\left\{\left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta}^{\prime}\right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}^{\prime\prime}\right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma}^x\right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^+\right\} + x\left\{\left[\text{Ag}_{1-z}^{\prime} \text{Ag}_z^x\right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x + (1-z)h^+\right\} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Ag}_{(1-z)x}^{\prime} \text{Ag}_{zx}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime}\right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\prime\prime}\right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x\right)_i +$$

$$+\{\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + (1-z)x\}h^+. \quad (5)$$

Тут x – мольна частка AgTe , e^- – електрон, h^+ – дірка, α (β) – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb (Te), δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану катіонних вакансій, σ (γ) – частка міжвузлового Pb (Te), „ x ” позначає нейтральний заряд.

Запропонований механізм утворення твердого розчину та кристалоквазіхімічні формули (4), (5) дозволяють знайти аналітичні залежності

концентрації окремих точкових дефектів і вільних носіїв заряду від величини відхилення від стехіометричного складу базової сполуки (α , β) і складу твердого розчину (x).

Зокрема, для $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$, згідно кристалоквазіхімічної формули (4), умова електронейтральності записується наступним чином:

$$n + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}}| [V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| [V_{\text{Pb}}^{\prime}] + |q_{\text{Ag}_{\text{Pb}}^{\prime}}| [Ag_{\text{Pb}}^{\prime}] = p + |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}}| [V_{\text{Te}}^{\prime\prime}] + |q_{\text{Pb}_i^{\prime\prime}}| [Pb_i^{\prime\prime}].$$

Тут наведено концентрації електронів $n = A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)$, дірок $p = A(1-z)x$, двозарядних вакансій плумбуму $[V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)$, однозарядних вакансій плумбуму $[V_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$, іонізованого аргентуму в позиціях плумбуму $[Ag_{\text{Pb}}^{\prime}] = A(1-z)x$, двозарядних вакансій телуру $[V_{\text{Te}}^{\prime\prime}] = A\alpha(1-x)$, двозарядного міжвузлового плумбуму $[Pb_i^{\prime\prime}] = A\alpha\sigma(1-x)$, ефективні заряди точкових дефектів $|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}}| = |q_{\text{Ag}_{\text{Pb}}^{\prime}}| \approx 1$,

$$|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}}| = |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}}| = |q_{\text{Pb}_i^{\prime\prime}}| \approx 2, \quad \text{де} \quad A = \frac{2Z}{a^3}, \quad Z -$$

кількість структурних одиниць в елементарній комірниці, a – параметр кристалічної ґратки.

Холлівська концентрація носіїв заряду n_H у цьому випадку визначається як:

$$n_H = A[(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) - (1-z)x]$$

Аналогічно для $p\text{-Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$, згідно (5), умова електронейтральності:

$$|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}}| [V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| [V_{\text{Pb}}^{\prime}] + |q_{\text{Ag}_{\text{Pb}}^{\prime}}| [Ag_{\text{Pb}}^{\prime}] = p + |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}}| [V_{\text{Te}}^{\prime\prime}],$$

$$\text{де} \quad p = A(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + (1-z)x),$$

$$[V_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = A\beta(1-\delta)(1-x), \quad [V_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\beta\delta(1-x),$$

$$[Ag_{\text{Pb}}^{\prime}] = A(1-z)x, \quad [V_{\text{Te}}^{\prime\prime}] = A\beta\gamma(1-x),$$

$$|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}}| = |q_{\text{Ag}_{\text{Pb}}^{\prime}}| \approx 1, \quad |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| = |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}}| \approx 2.$$

Холлівська концентрація:

$$n_H = A(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + (1-z)x).$$

III. Результати та їх обговорення

Деякі результати проведених розрахунків холлівської концентрації вільних носіїв заряду і концентрації домінуючих точкових дефектів представлені на рис. 2 та рис. 4.

При реалізації запропонованого механізму утворення твердого розчину $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$ має

місце зменшення концентрації основних носіїв заряду, зміна типу провідності та зростання концентрації дірок з ростом x (рис. 2, а). При цьому при збільшенні величини диспропорціонування зарядового стану з крива термодинамічного n - p -переходу зміщується в бік зростання вмісту AgTe (рис. 2, а).

Для $p\text{-Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$ відбувається зростання концентрації основних носіїв заряду (рис. 2, б), величина якої залежить від співвідношення між домішковими дефектами $\text{Ag}_{\text{Pb}}^{1-}$ та Ag_{Pb}^0 . При чому для більшого z ріст концентрації дірок менш інтенсивний (рис. 2, б), тому таке значення краще відображає експериментальні дані про низьку активність домішки срібла в твердому розчині [3].

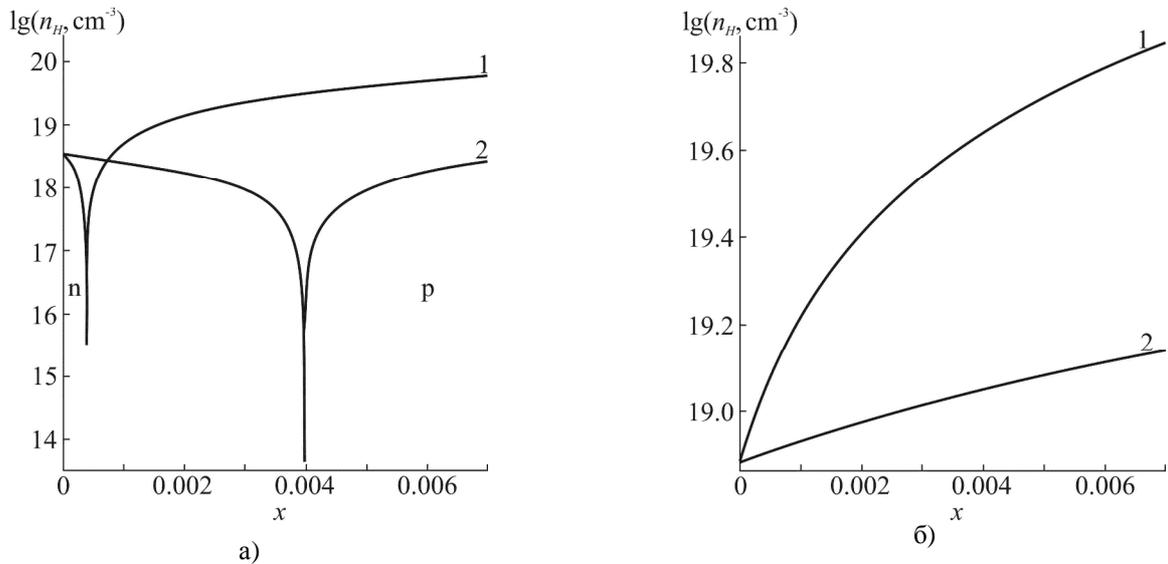


Рис. 2. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду n_H для кристалів n- $Pb_{1-x}Ag_xTe$ (а) та p- $Pb_{1-x}Ag_xTe$ (б) від x для різних значень величини диспропорціювання зарядового стану домішкових дефектів z : 0,7 (1); 0,97 (2).

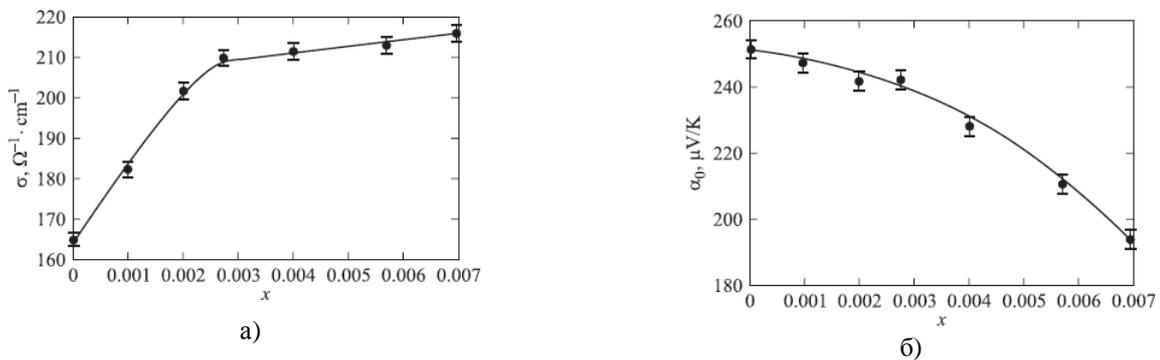


Рис. 3. Залежність питомої електропровідності σ (а) та коефіцієнта термо-ерс α_0 (б) твердих розчинів $Pb_{1-x}Ag_xTe$ від x [9].

Отримані залежності концентрації основних носіїв у твердому розчині добре узгоджуються з даними експерименту (рис. 3). Результати вимірювання питомої електропровідності твердих розчинів $Pb_{1-x}Ag_xTe$ вказують, що в межах області розчинності срібла питома електропровідність незначно зростає (рис. 3, а). Спочатку досить швидко – при $x = (0-0,003)$, а потім зростання електропровідності сповільнюється, і при $x = (0,003-0,007)$ вона збільшується дуже незначно. Представлена залежність коефіцієнта термо-ерс для твердих розчинів $Pb_{1-x}Ag_xTe$ від вмісту срібла в межах області його розчинності вказує на те, що як вихідний матеріал $PbTe$, так і всі тверді розчини $Pb_{1-x}Ag_xTe$ мали дірковий тип провідності, а зменшення коефіцієнта термо-ерс зі збільшенням вмісту срібла свідчить про збільшення концентрації дірок, а отже, про акцепторний характер домішки (рис. 3, б).

Особливості, що спостерігаються у зміні концентрації носіїв заряду, пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 4). Так, як для n- $Pb_{1-x}Ag_xTe$, так і p- $Pb_{1-x}Ag_xTe$ домінуючими дефектами є домішкові атоми аргентуму в катіонних позиціях

Ag_{Pb}^{1-} та Ag_{Pb}^0 , концентрація яких зростає зі збільшенням x (рис. 4, криві 1, 2).

При цьому у випадку n- $Pb_{1-x}Ag_xTe$ при $x < 0,002$ домінують донорні центри, пов'язані з аніонними вакансіями V_{Te}^{2+} (рис. 4, а, крива 3). За умови вмісту $AgTe$ більше $\sim 0,2$ мол. % переважають вже акцепторні дефекти, пов'язані із Ag_{Pb}^{1-} (рис. 4, а, крива 2). Таким чином, зміна співвідношень між точковими дефектами Ag_{Pb}^{1-} та V_{Te}^{2+} обумовлює акцепторний характер домішки срібла: зменшення концентрації електронів, зміну провідності з n- на p-тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 2, а). Варто зазначити, що вклад власних дефектів Pb_i^{2+} , V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{1-} значно менший, і їх концентрація практично не змінюється з ростом вмісту домішки (рис. 4, а, криві 4, 5, 6).

У випадку p- $Pb_{1-x}Ag_xTe$ достатньо високу концентрацію мають двозарядні катіонні вакансії V_{Pb}^{2-} (рис. 4, б, крива 4), яка практично незмінна. Концентрації таких точкових дефектів як V_{Te}^{2+} , V_{Pb}^{1-} ,

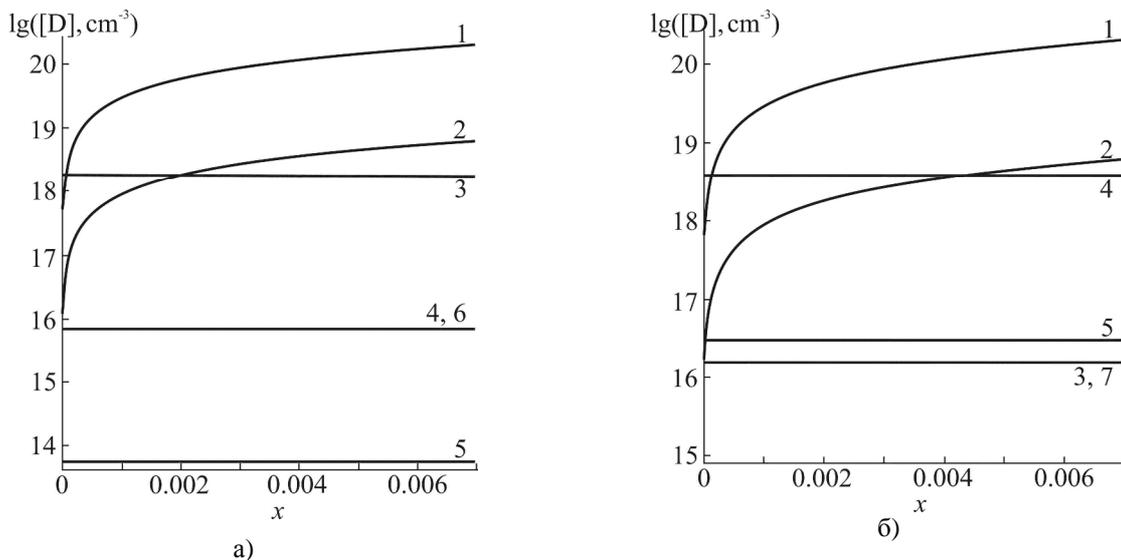


Рис. 4. Залежності концентрації точкових дефектів [D] для кристалів n-Pb_{1-x}Ag_xTe (а) та p-Pb_{1-x}Ag_xTe (б) від x для величини диспропорціонування зарядового стану Ag_{Pb} $z = 0,97$:

$$1 - [\text{Ag}_{\text{Pb}}^0], 2 - [\text{Ag}_{\text{Pb}}^{1-}], 3 - [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}], 4 - [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}], 5 - [\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}], 6 - [\text{Pb}_i^{2+}], 7 - [\text{Te}_i^0].$$

Te_i^0 малі, і зміна їх з ростом x незначна (рис. 4, б, криві 3, 5, 7).

Експериментально спостережуване сповільнення зростання електропровідності при $x > 0,003$ (рис. 3, а) можна пояснити зміною співвідношення між домішковими дефектами $\text{Ag}_{\text{Pb}}^{1-}$ та Ag_{Pb}^0 , а саме незначним зростанням частки електронейтральних дефектів.

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричних кристалів n- та p-Pb_{1-x}Ag_xTe, які враховують складний спектр точкових дефектів у плюмбум телуридї та диспропорціонування зарядового стану домішкових дефектів.

2. Встановлено, що кристалохімічний механізм утворення твердих розчинів Pb_{1-x}Ag_xTe пов'язаний із заміщенням іонами аргентуму катіонних вакансій.

3. На основі розроблених

кристалоквазіхімічних формул розраховано залежності холлівської концентрації носіїв заряду і концентрації окремих точкових дефектів твердих розчинів від складу.

4. Показано, що домінуючими дефектами в даному випадку є іони аргентуму в катіонних вузлах кристалічної ґратки плюмбум телуриду $\text{Ag}_{\text{Pb}}^{1-}$, Ag_{Pb}^0 , співвідношення між якими визначає характер зміни холлівської концентрації носіїв заряду. Також у кристалах n-типу домінують двозарядні вакансії телуру $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, а у кристалах p-типу – двозарядні вакансії плюмбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$.

5. Визначено умови реалізації термодинамічного n-p-переходу у твердих розчинах Pb_{1-x}Ag_xTe.

Туровська Л.В. – к.х.н., доцент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики.

- [1] P. Zhu, Y. Imal, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, G. Zou, *Journal of Physics Condensed Mater.* 17, 7319 (2005).
 [2] D.M. Freik, V.V. Prokopiv, M.O. Halushchak, M.V. Pyts, H.D. Mateik, *Crystal chemistry and thermodynamics of atomic defects in AIVBVI compounds* (Plai, Ivano-Frankivsk, 1999).
 [3] М.К. Шаров, *Физика и техника полупроводников* 46, 613 (2012).
 [4] Salameh Ahmad, S.D. Mahanti, Khang Hoang, M.G. Kanatzitis, *Physical Review B* 74, 155205-1 (2006).
 [5] М.К. Шаров, *Журн. неорган. химии* 54, 35 (2009).
 [6] M.K. Sharov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 54, 35 (2009).
 [7] S.S. Lisniak, *Inorganic Materials* 32, 1913 (1992).
 [8] V.M. Boichuk, O.V. Tkachyk, L.V. Turovska, N.I. Dykun, *Physics and Chemistry of Solid State* 8, 366 (2007).
 [9] М.К. Шаров, *Неорг. матер.* 44, 659 (2008).

L. V. Turovska

Defect Subsystem of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$ Solid Solutions

Ivano-Frankivsk National Medical University, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: lturovska@gmail.com

In the framework of crystalloquasichemical formalism, the mechanism of formation of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$ solid solutions has been considered. The dependences of the Hall concentration and the concentration of point defects on composition of solid solution and the value of disproportionation of the charge state of impurity defects have been calculated.

Key words: solid solution, point defects, crystalloquasichemical formalism, lead telluride.