

SUMMARY. An intercalation of thallium into monophosphate tungsten bronze $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ at interaction with molten salts has been studied. The monophosphate tungsten bronze of composition $\text{Tl}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ ($0.6 \leq x \leq 1.53$) has been synthesised. Composition of the crystals was determined by roentgen-spectral microanalysis. Unit cell lattice parameters were determined basing on powder X-ray diffraction data. It has been determined that temperatures of resistivity anomalies at 82—174 and 200—278 K depend on thallium concentration. The valent states of the thallium atoms in monophosphate tungsten bronzes crystals have been defined using roentgen-photoelectron spectroscopy.

1. Roussel P., Perez O., Labbe Ph. // Acta Crystallographica B. -2001. -57. - P. 603—632.
2. Roussel P., Labbe Ph., Groult D. // Ibid. -2000. -56. -P. 377—390.

3. Ottolenghi A., Pouget J.-P. // J. Phys. (I) France. -1996. -6. -P. 1059—1083.
4. Roussel P., Groult D., Hess C. et al. // J. Phys. Condensed Matter. -1997. -9. -P. 7081—7089.
5. Roussel P., Groult D., Maignan A., Labbe Ph. // Chem. Mater. -1999. -11. -P. 2049—2056.
6. Wang E., Greenblatt M. // J. Solid State Chem. -1989. -81. -P. 173—178.
7. Roussel P., Masset A. C., Domenges B. et al. // Ibid. -1998. -139. -P. 362—372.
8. Gruehn R., Glaum R. // Angew. Chem. Int. Ed. -2000. -112. -P. 706—745.
9. Domenges B., Roussel P., Labbe Ph., Groult D. // J. Solid State Chem. -1996. -127. -P. 302—307.
10. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
11. McGuire G. E., Schweitzer G. K., Carlson T. A. // Inorg. Chem. -1973. -12, № 10. -P. 2450—2453.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 27.02.2004

УДК 546.541.12.017+54.04:681

Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Л.Й. Межиловська

ЗАРЯДОВИЙ СТАН ГАЛІЮ І МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ $\text{PbTe} : \text{Ga}$

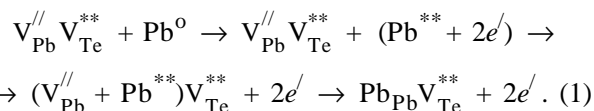
З позиції спонтанної дисоціації домішки галію $2\text{Ga}^{2+} \rightarrow \text{Ga}^{1+} + \text{Ga}^{3+}$ у телуриді свинцю запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння, які описують утворення атомних дефектів. Показано, що на початкових етапах легування реалізується механізм заміщення галієм вакансій свинцю $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{3+}$. Глибоке легування обумовлює утворення міжвузлового галію Ga_i^{3+} у тетрапорожнинах підґратки телуру з наступним утворенням нової фази Ga_2Te_3 . Стабілізація рівня Фермі і, відповідно, концентрації електронів пов'язана з утворенням $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{1+}$ на обидвох етапах легування.

Телурид свинцю є базовим матеріалом для створення термоелектричних перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектру [1, 2]. PbTe кристалізується у ґратці типу NaCl ($a=6.452 \text{ \AA}$) і характеризується наявністю двосторонньої області гомогенності [2]. Аналіз його властивостей, а також розрахунок хвильових функцій валентних електронів дає можливість зробити висновок про переважання йонного хімічного зв'язку в сполуці $(\text{Pb}^{2+}\text{Te}^{2-})$ [3].

Антиструктурою телуриду свинцю є галеніт $V_{\text{Pb}}^{//} V_{\text{Te}}^{**}$, де $V_{\text{Pb}}^{//}$ і V_{Te}^{**} — двократнозаряджені негативна і позитивна вакансії свинцю і телуру, а $^{//}$ і ** — негативний і позитивний заряди

відповідно. Вакансія свинцю $V_{\text{Pb}}^{//}$ є акцепторним центром з надлишком негативного заряду, рівному двом зарядам електрона, а вакансія телуру V_{Te}^{**} — ефективним донорним центром.

В основу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури цих сполук [4]. Кристалоквазі-хімічний запис $n\text{-PbTe}$ (надстехіометрія свинцю) буде наступним:



Тут 0 — нульовий заряд, Pb_{Pb} — свинець у вузлі

© Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Л.Й. Межиловська, 2005

кристалічної ґратки, Pb^0 — нейтральний атом свинцю.

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

$$\begin{aligned} (1 - \alpha)Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x + \alpha(Pb_{Pb}^x V_{Te}^{**} + 2e') &\rightarrow \\ \rightarrow (Pb_{1-\alpha}^x Pb_{\alpha}^x)_{Pb}(Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**})_{Te} + 2\alpha e' &\rightarrow \\ \rightarrow Pb_{Pb}^x (Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**})_{Te} + 2\alpha e', &\quad (2) \end{aligned}$$

де α — мольні долі легуючої компоненти, x — нейтральний стан атома.

Згідно з (2) стає очевидним, що надлишок свинцю призводить до утворення додаткових вакансій телуру ($(V_{\alpha}^{**})_{Te}$) і збільшується концентрація вільних електронів ($2\alpha e'$), які й спричиняють n -тип провідності матеріалу [2].

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p - $PbTe$ (надлишок телуру в границях області гомогенності) описується такими представленнями:

$$\begin{aligned} V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**} + Te^0 &\rightarrow V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**} + (Te^{//} + 2h^*) \rightarrow \\ \rightarrow V_{Pb}^{//} (V_{Te}^{**} + Te^{//}) + 2h^* &\rightarrow V_{Pb}^{//} Te_{Te}^x + 2h^*, \\ (1 - \alpha)Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x + \alpha(V_{Pb}^{//} Te_{Te}^x + 2h^*) &\rightarrow \\ \rightarrow (Pb_{1-\alpha} V_{\alpha}^{//})_{Pb} Te_{Te}^x + 2\alpha h^*, &\quad (3) \end{aligned}$$

тут Te_{Te}^x — телур у вузлах кристалічної ґратки; h^* — концентрація дірок.

Діркова провідність телуриду свинцю пов'язана із вакансіями у катіонній підґратці $(V_{\alpha}^{//})_{Pb}$ та зростанням вільних дірок.

Легування $PbTe$ відкриває нові можливості не тільки для модифікування концентрації носіїв заряду, але і для спостереження ефектів, що пов'язані із утворенням глибоких рівнів як на фоні дозволених енергій, так і всередині забороненої зони [4, 5]. Не дивлячись на достатньо детальні дослідження процесів легування телуриду свинцю галієм [6—14], результати яких послідовно відображаються в ряді оглядів [3, 5], кристалохімічні аспекти цієї проблеми залишаються поза увагою. Так, зокрема, нерозв'язаною є задача про природу дефектів та можливе розташування їх у кристалічній ґратці основної матриці.

Мета даної роботи — аналіз дефектної підсистеми з позицій кристалоквазіхімії та розгляд фізико-хімічних властивостей кристалів $PbTe : Ga$.

При легуванні елементами III групи періодичної таблиці (In, Ga, Tl) у телуриді свинцю має місце утворення глибоких рівнів і стабілізація рівня Фермі [5]. Для всіх перерахованих елементів спостерігається насичення на залежностях $n, p (N_i)$, тобто ефект хімічної стабілізації положення рівня Фермі. На залежностях $n, p (N_{Ga})$ для $PbTe : Ga$ виявлено як мінімум дві ділянки насичення. Перша ділянка спостерігається відразу після інверсії типу провідності з p на n . Вона відповідає концентрації електронів, близької до власних значень ($n < 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при температурі $T = 77 \text{ K}$), і високим опорам зразків. Концентрації N_{Ga} у зразках, що відповідають цій ділянці насичення, залежать від методу синтезу і за різними даними змінюються в межах від 10^{19} до 10^{20} см^{-3} (від 0.66 до 6.6 % ат.). Друга ділянка насичення спостерігається при більш високих концентраціях галію: $N_{Ga} > 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (більше 6.6 % ат.). Їй відповідає концентрація електронів $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. У металокерамічних зразках була виявлена стабілізація концентрації електронів на рівні $n = 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при концентрації $n = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ga} = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (33 % ат.) [5]. Однак у літературі відзначено [3, 5], що в умовах стабілізації концентрації електронів у n - $PbTe(Ga)$ дотримується умова $n \ll N_{Ga}$.

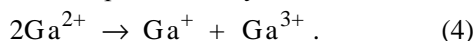
Вперше ідея про перемінну валентність домішок третьої групи Періодичної системи елементів описана в огляді [3]. Коротко суть ідеї полягає в наступному. Зовнішня оболонка атомів елементів III групи має конфігурацію $s^2 p^1$ (табл. 1). Однак у сполуках ці елементи можуть виявляти валентність від 1 до 3, тобто у зв'язок може вступити або один електрон з p -стану (конфігурація $s^2 p^1$, валентність +1), або два (конфігурація $s^1 p^2$, валентність +2), або всі три (конфі-

Т а б л и ц я 1

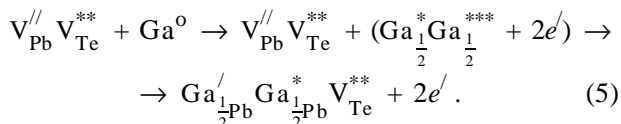
Електронна структура та радіуси Pb, Te і Ga [8]

Структура	$r, \text{ \AA}$		
	Pb $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	Ga $3d^{10}4s^24p^1$	Te $4d^{10}5s^25p^4$
Атомна	1.81	1.30	1.42
Ковалентна	1.47	1.26	1.36
Йонна	1.26 (2+)	0.62 (3+)	2.11 (2-)
Октаедрична	1.62	1.16	1.64
Тетраедрична	1.46	—	1.34

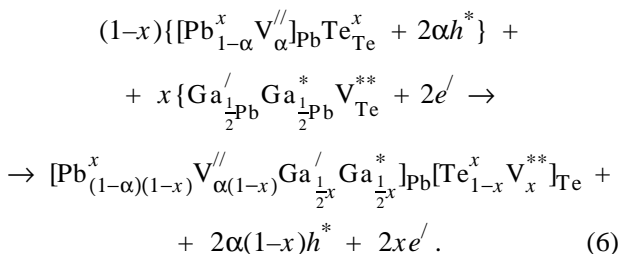
гурація $s^0 p^3$, валентність +3), причому найбільш нестійкими є сполуки з атомом III групи, що знаходяться в двовалентному стані. Це зрозуміло, оскільки в s -оболонці залишається один неспарений (парамагнітний) електрон. Тобто галій у PbTe може знаходитися у трьох зарядових станах Ga^{1+} , Ga^{2+} і Ga^{3+} . При цьому якщо Ga^{2+} буде нейтральним дефектом ($Ga^{+2} \rightarrow D^0$) у відношенні до катіонної підґратки Pb^{2+} у PbTe, то два інші — зарядженими ($Ga^{+1} \rightarrow D^-$ — акцептор; $Ga^{+3} \rightarrow D^+$ — донор). Спонтанна дисоціація відповідає реакції типу $D^0 \rightarrow D^- + D^+$ [3]:



З урахуванням спонтанної дисоціації галію, згідно з (4), процеси легування PbTe можна описати кристалоквазіхімічними рівняннями. Так, для механізму заповнення галієм вакансій свинцю легуючий кластер буде мати вигляд:

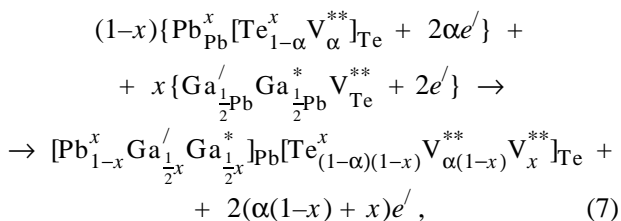


Тоді кристалоквазіхімічне рівняння для легування галієм кристалів p -PbTe згідно з (3) і (5) запишеться як:



Тут має місце заміщення вакансій свинцю галієм, збільшення кількості вакансій телуру і, як наслідок, зменшення концентрації дірок і зростання концентрації електронів.

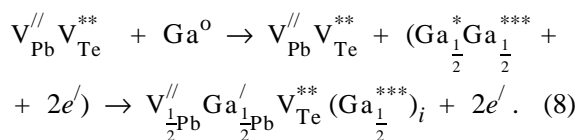
Для n -PbTe згідно з (2) і (5) отримаємо:



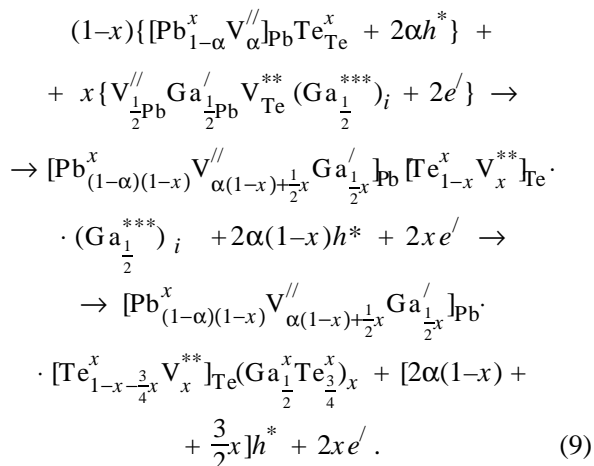
при цьому галій добуває підґратку свинцю із донорним ефектом.

Крім описаних механізмів, розглянемо також вкорінення галію Ga^{3+} у тетрапорожнини

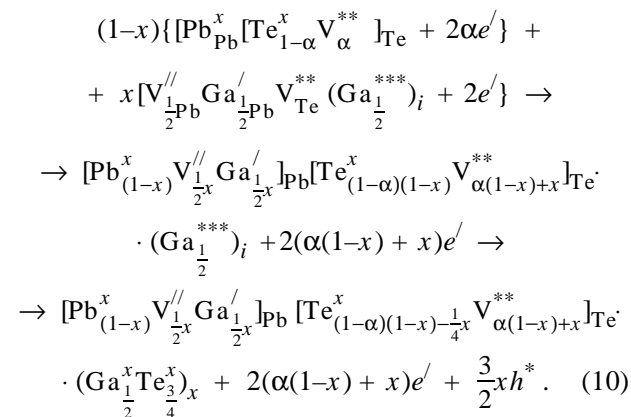
оточення телуру кристалічної ґратки PbTe. Легуючий кластер буде мати вигляд:



Для p -типу PbTe цей механізм опишеться наступним рівнянням:



Для n -типу телуриду свинцю будемо мати:



З рівнянь (9) і (10) видно, що як для діркового, так і для електронного PbTe при вкоріненні галію у тетраедричні порожнини оточення телуру проявляється його донорна дія, тобто відбувається зростання вільних електронів ($2xe'$), а при утворенні окремої фази Ga_2Te_3 — стабілізація концентрації електронів за рахунок утворення додаткових вільних дірок ($\frac{3}{2}xh^*$). Експериментально встановлене зменшення параметра ґратки із збільшенням вмісту Ga [12], співставлення йонних радіусів свинцю і галію (табл. 1) і радіусів октаедричних і тетраедричних порожнин в оточенні телуру (табл. 2), а та-

Т а б л и ц я 2

Радіуси тетраедричних ($r_{\text{ТП}}$) і октаедричних ($r_{\text{ОП}}$) порожнин для щільних упаковок елементів Pb і Te в різному стані для структури PbTe

Елементи (стан)	$r_{\text{ТП}}, \text{Å}$	$r_{\text{ОП}}, \text{Å}$
Te (ат.)	1.37	1.81
Te (ков.)	1.43	1.87
Te (2-) (йон.)	0.68	1.12
Pb (ат.)	0.98	1.42
Pb (ков.)	1.32	1.76
Pb (+2) (йон.)	1.53	1.97

кож зростання концентрації електронів на початкових етапах легування [5] вказують на переважання механізму заповнення галієм вакансій свинцю для p -PbTe (6) або побудови катіонної підґратки — n -PbTe (7). При цьому переважуючу роль відіграють йони $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{3+}$, які при "низьких" значеннях рівня Фермі (слабке легування) дають у p -зону три електрони (стан s^0p^3), тоді як свинець — два. Іншими словами, у цьому випадку галій поводить як однозарядний донор $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{3+}$.

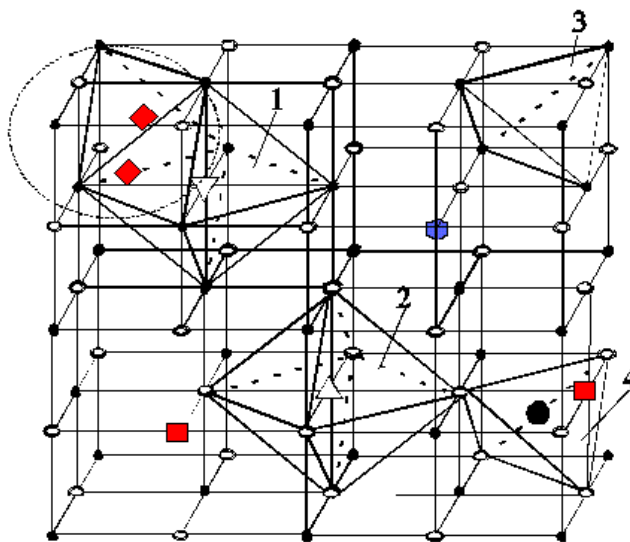
При зміні концентрації легуючої домішки буде змінюватися і механізм входження галію у твердому розчині Pb—Ga—Te. Так, із збільшенням числа донорів $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{3+}$ буде рости і рівень Фермі, що зробить перехід домішки в тривалентний стан не вигідним [7]. Частина електронів повинна залишитися на s -оболонці домішки, а в такій конфігурації в зонах буде присутній лише один p -електрон (стан s^2p^1). Таким чином, при досягненні деякого критичного значення рівня Фермі донорна дія буде компенсуватися однозарядними акцепторами Ga_{Pb}^+ . Це явище приводить до стабілізації (піннінгу) рівня Фермі при збільшенні концентрації домішки галію.

Важливо відмітити, що реально процес переходу донора в акцептор повинен обов'язково йти через проміжний стан, оскільки в природі немає полів, що дозволяють робити відразу двоелектронні переходи. Таким проміжним станом є двовалентний стан домішки галію (s^1p^2), що може реалізуватися тільки як збуджений. З цієї причини в системі виникає потенціальний бар'єр, що при досить низьких температурах приводить до явища довгочасових релаксацій нерівноважних носіїв [7].

Наступне зростання концентрації елект-

ронів при подальшому легуванні галієм [5] можна пояснити механізмами, описаними рівняннями (8), (9), (10). Тут має місце часткове заміщення галієм свинцю Ga_{Pb}^+ , а також вкорінення галію Ga_i^{3+} у тетраедричні порожнини оточення телуру, які незайняті. Донорним центром буде вкорінений галій ($\text{Ga}_{1/2x}^{***}$), оскільки його валентні електрони вільні, так як не утворюють хімічних зв'язків з Te. З метою усунення механічних напружень кристалічної ґратки міжвузловий галій буде намагатися утворити окремий комплекс з виділенням нової фази, найімовірніше Ga_2Te_3 [13], згідно з рівняннями (9), (10). Це буде причиною спостережуваного на експерименті другого плато на залежності концентрації носіїв заряду від вмісту галію [5]. Тут необхідно зауважити, що нова фаза скупчується на міжзернових границях, тобто буде створювати певний енергетичний бар'єр для носіїв заряду, що і обумовлює спостережувані на експерименті [3] активаційний механізм провідності і суттєве зменшення рухливості носіїв заряду.

Зауважимо, що при виділенні фази Ga_2Te_3 утворюється надлишок свинцю, який буде та-



Кристалічна модель атомної дефектної підсистеми PbTe—Ga: ● — катіони $\text{Pb}_{\text{Pb}}^{2+}$; ○ — аніони $\text{Te}_{\text{Te}}^{2-}$; октаедричні порожнини в оточенні Pb (1), Te (2); тетраедричні порожнини в оточенні Pb (3), Te (4); Δ — вакансія свинцю V_{Pb}'' , центр октаедричної порожнини в оточенні телуру; ∇ — вакансія телуру V_{Te}^{**} , центр октаедричної порожнини в оточенні свинцю; ■ — Ga_{Pb}^+ ; ● — $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{2+}$; ◆ — Ga_i^{3+} ; ● — вкорінений свинець Pb_i^{2+} ; ○ — фаза Ga_2Te_3 .

кож стимулювати перехід Ga_i^{3+} у Ga_{Pb}^+ [13], що сприятиме стабілізації концентрації електронів.

У кінцевому результаті атомна дефектна підсистема кристалів $PbTe:Ga$ може бути представлена схемою, зображеною на рисунку.

РЕЗЮМЕ. С позиції спонтанної диссоціації примеси галія $2Ga^{2+} \rightarrow Ga^{1+} + Ga^{3+}$ в теллуриде свинця пропонується кристаллоквазіхімічне рівняння, описують формування атомних дефектів. Показано, що на початкових етапах легирования реалізується механізм заміщення галієм вакансій свинця Ga_{Pb}^{3+} . Глибоке легирование обусловливает образование межузлового галлия Ga_i^{3+} в тетрапослостях подрешетки теллура с последующим образованием новой фазы Ga_2Te_3 . Стабилизация уровня Ферми и, соответственно, концентрации электронов связана с образованием Ga_{Pb}^{1+} на двух этапах легирования.

SUMMARY. The crystal-quasichemical equation, that describe the formation of atomic defects from position of spontaneous dissociation of admixture of gallium $2Ga^{2+} \rightarrow Ga^{1+} + Ga^{3+}$ at the lead tellurides are offered. It is shown, that on the initial stages of alloying the substitution mechanism by gallium of vacancies of the lead Ga_{Pb}^{3+} will be realized. The deep alloying stipulates formation of interlattice of gallium Ga_i^{3+} in tetraspaces sublattice of tellurium with a next formation of a new phase Ga_2Te_3 . The stabilization of Fermi level and, accordingly, the concentration of electrons was related with Ga_{Pb}^{1+} formation on the both stages of alloying.

Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 03.03.2004

УДК 544.18.143

В.В. Соловійов, Л.О. Черненко

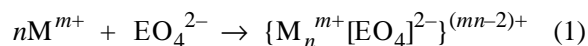
ВПЛИВ КАТІОННОГО ОТОЧЕННЯ НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ ЕАЧ У РОЗПЛАВАХ, ЩО МІСТЯТЬ ВОЛЬФРАМАТИ

На основі результатів порівняльного аналізу неемпіричних розрахунків енергій НВМО і активаційних бар'єрів відновлення "ізолюваного" аніона WO_4^{2-} і його катіонізованих форм встановлено, що вплив катіонного оточення на елементарний акт переносу заряду приводить до активації вольфрамат-іона у приелектродному шарі в реакціях електровідновлення.

В роботі [1] на основі результатів електрохімічних досліджень оксіаніонів вольфраму та молібдену на фоні хлоридних розплавів з катіонами різного питомого заряду був запропонований феноменологічний механізм утворення

1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе $A^{IV}B^{VI}$. -М.: Наука, 1969.
2. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О. та ін. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. -Івано-Франківськ: Плай, 1999.
3. Драбкин И.А., Мойжес Б.Я. // Физика и техника полупроводников. -1981. -**15**, № 4. -С. 625—648.
4. Лісняк С.С., Фрейк Д.М., Галушак М.О. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2000. -**1**, № 1. -С. 131—133.
5. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. // Успехи физ. наук. -2002. -**172**, № 8. -С. 875—906.
6. Белоконов С.А., Верецагина Л.Н., Иванчик И.И. и др. // Физика и техника полупроводников. -1973. -**7**, № 5. -С. 928—932.
7. Волков Б.А. // Успехи физ. наук. -2003. -**173**, № 9. -С. 1013—1015.
8. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Драбкин И.А. и др. // Физика и техника полупроводников. -1977. -**11**, № 10. -С. 1874—1881.
9. Ерофеев Р.С., Овечкина В.Н. // Неорган. материалы. -1978. -**14**, № 2. -С. 243—246.
10. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Дедегкаев Т.Т. и др. // Там же. -1980. -**16**, № 12. -С. 2136—2138.
11. Рогачева Е.И., Ефимова Б.А., Лантев С.А. // Там же. -1983. -**19**, № 2. -С. 204—206.
12. Лакеенков В.М., Тетеркин В.В., Сизов Ф.Ф. и др. // Там же. -1984. -**20**, № 5. -С. 757—759.
13. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Драбкин И.А. и др. // Там же. -1987. -**23**, № 2. -С. 222—227.
14. Скипетров Е.П. // Физика и техника полупроводников. -1995. -**29**, № 8. -С. 1416—1423.
15. Семилетов С.А. // Кристаллография. -1976. -**21**, № 4. -С. 752—758.

електрохімічно активних часток (ЕАЧ) за схемою:



з наступним їх двох- і шестиелектронним відновленням:

© В.В. Соловійов, Л.О. Черненко, 2005