

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО МЕЖАТОМНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА
PbTe, PbSe PbS, SnTe

Ерофеев Р.С.

ОАО НПП Квант, Москва, Россия

Механизм образования дополнительного межатомного взаимодействия в случае халькогенидов элементов четвёртой группы обусловлен валентными электронами, тавшимися от основного взаимодействия. Их общее количество равно десяти. Однако на образование основной межатомной связи уходит лишь шесть электронов [1]. Оставшиеся четыре электрона тратятся на взаимодействие Pb-Pb, X-X, (возможно также Pb-X атомов второй координационной сферы). Некоторые из них могут оставаться не ионизованными, как в случае соединений $A^{11}B^{VI}$ [4]. Однако согласно энергиям связи этих электронов с их «хозяевами» их количество в этих взаимодействиях различно и зависит от соединения. Это очевидно из рассмотрения потенциалов ионизации взаимодействующих атомов [7]:

Pb 7,3, 15,0, 31,3, 42,3, 68,8 Te 9,0, 18,6, 28,4, 37,7, 60,6, 70,7.

Sn 7,3, 14,6, 30,0, 40,7, 81,3 Se 9,8, 20,2, 30,8, 42,3, 68,9, 81,7.

Ge 7,9, 15,3, 34,2, 47,7, 91,3 S 10,4, 23,3, 37,8, 47,3, 71,7, 88,1.

Атомам Pb (Se, S) легче удержать возле себя третий и четвёртый электроны, чем атомам Te. Таким образом, Pb в PbTe (Ge в GeTe) в пределе могут отдавать на дополнительное взаимодействие [5] по два электрона, а так как пятый потенциал ионизации Pb меньше шестого потенциала ионизации Te, то Pb на дополнительное взаимодействие с Te может отдавать до трёх электронов. Однако, судя по потенциалам ионизации, в PbSe и PbS (Sn в SnTe) на дополнительное взаимодействие могут быть отданы по одному электрону (атомы Se, S и Te в SnTe, соответственно, по два электрона). В действительности реализуется некий промежуточный случай. Таким образом, взаимодействие электронов оставшихся от основного взаимодействия, приводит к образованию энергетических зон, расположение которых определяется энергией этого взаимодействия. Поведение спаренных электронов в этих зонах в существенной мере определяют физико-химические и электрофизические свойства вещества: отклонение от стехиометрического состава, температурные [3] зависимости электропроводности, взаимодействия с

фотонами и др. Величина энергии этих электронов зависит от их количества, расстояний между ними, траекторий их движения (соответственно кратности связи между взаимодействующими атомами), диэлектрической проницаемости пространства ϵ , в котором они находятся. Расчёты ϵ и величин энергии взаимодействия E, проведённые по аналогии с расчётами в [1], приведены в таблиц 1 и 2

	$\epsilon_{\text{рас}}$	$\epsilon_{\text{эксп}}$	$\epsilon_{\text{усред.}}$	$E_{\text{фотон расч}}$	$E_{\text{л.фотон эксп}}$
PbTe	23,2	28,5	25,8	1,19	0,32
PbSe	22,7	21,0	21,8	1,26	0,29
PbS	21,0	17,0	19,0	1,27	0,41
SnTe	23,7	64	43,8	1,07	
GeTe	25,2			1,14	

Таблица 1

Представленные результаты в таблице 1 свидетельствуют о существенном расхождении расчётных и экспериментальных данных. Следовательно, это экспериментально наблюдаемое поглощение фотонов в [2], обусловлено не механизмом основного взаимодействия (его расчётные величины превышают 1 эВ), а другими межатомными взаимодействиями между одноимёнными атомами: Pb-Pb, Te-Te, Se-Se, S-S, Sn-Sn, Ge-Ge, названными нами дополнительными [5]. Их энергетические зоны расположены выше основных и более существенно влияют на свойства соответствующих соединений и их сплавов. По этим причинам электрофизические свойства халькогенидов свинца отличаются от обычных полупроводников. Электрические и оптические свойства (энергия поглощаемых фотонов) носят «аномальный» характер.

Этот вывод подтверждает температурная зависимость поглощения фотонов, которая отличается от наблюдаемой у большинства полупроводников, что обусловлено поведением энергетического положения уровней дополнительного взаимодействия. При увеличении температуры энергия дополнительного взаимодействия увеличивается за счёт более полной активации валентных электронов, не принимающих участия как в основном, так и в дополнительном взаимодействиях (о чём свидетельствуют величины потенциалов их ионизации), что приводит к увеличению кратности связи (уменьшению диэлектрической проницаемости и соответствующему увеличению энергии взаимодействия). При определённой температуре, более высокой, этот

процесс приостанавливается уже из-за диссоциации дополнительного взаимодействия.

Дополнительным взаимодействием так же обусловлены величины энергии термической активации собственной проводимости, которая не соответствует энергии основного межатомного взаимодействия. Возбуждение электронов происходит, главным образом, с энергетических уровней дополнительного взаимодействия, в силу более высокого расположения, чем уровни основного взаимодействия. Лишь при дальнейшем увеличении температуры активация носителей происходит и с энергетических уровней основного взаимодействия, которая приводит к «аномальному» поведению термоэлектрических свойств, например, коэффициента термо-э.д.с. [8].

Предварительные ориентировочные расчётные энергии дополнительного взаимодействия Pb-Pb с учётом взаимодействия атомов Pb-Te второй координационной сферы представлены в таблице 2.

Таблица 2

Соединение	$\epsilon(\text{Pb-Pb})_2$	$\epsilon(\text{Pb-Pb})_3$ Расч	Е	Е	Е
	Расчч		взаим Pb- Pb усред	взаим с фотон расч	взаим с фотон эксп
PbTe		9,0	0,30	0,27	0,32
PbSe	9,2		0,28	0,26	0,29
PbS	9,4		0,40	0,38	0,40

Полученные расчётные величины энергий взаимодействия состояний Pb-Pb с фотонами с учётом диэлектрической проницаемости Pb-Pb близки к наблюдаемым экспериментально и подтверждают вывод об их существенном влиянии на физико-химические свойства рассматриваемых соединений. Аналогичные результаты расчётов величин энергий дополнительного взаимодействия в SnTe и GeTe привели к выводу, что состояния Sn-Sn и Ge-Ge расположены выше состояний Te-Te. То есть, и в этих соединениях термоэлектрические и физико-химические свойства определяются преимущественно поведением электронов в энергетических уровнях этих состояний. Влияние связывающих электронов расположенных на более глубоких состояниях Te-Te и основного межатомного взаимодействия на свойства начинает сказываться при более высоких температурах и при взаимодействии с более энергичными фотонами.

ВЫВОДЫ

Диэлектрическая проницаемость ϵ (поляризация) вещества определяется потенциалами ионизации атомов, взаимодействующими между собой. Её величина зависит от расположения атомов и электронов, обуславливающих межатомное взаимодействие, основное и дополнительное. Влияние дополнительного межатомного взаимодействия на термоэлектрические свойства вещества проявляются ранее основного межатомного взаимодействия, так как дополнительное межатомное взаимодействие характеризуется меньшей величиной энергии связывающих электронов, которое имеет место главным образом между атомами второй координационной сферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ерофеев Р.С. Механизм образования межатомной связи в веществе (соед. $A^{11}B^{Y1}$). Сб. докладов Термоэлектрики и их применения. Санкт-Петербург. 2010.
2. Мосс Т., БареллГ., Эллис Б. Полупроводниковые оптоэлектрики. Изд. «Мир». Москва, 1976.
3. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{1Y}B^{Y1}$. Изд. «Наука». Москва. 1975.
4. Ерофеев Р.С. Механизм образования межатомной связи (соединения $A^{1Y}B^{Y1}$, $A^{11}B^{Y1}$). Сб. докладов Термоэлектрики и их применения. Санкт-Петербург. 2010.
5. Ерофеев Р.С. Кристаллохимический анализ соединений магния с элементами IY группы. Сб. докладов Термоэлектрики и их применения. Санкт-Петербург. 2008.
6. Ерофеев Р.С. Механизм образования диэлектрической проницаемости вещества. Сб. докладов Термоэлектрики и их применения. Санкт-Петербург. 2013 г.
7. Протождяконов М.М., Герловин И.Л. Электронное строение кристаллов. Изд «Наука». Москва. 1975.
8. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. Изд. «Наука». Москва. 1975 г.