

Л.Й. Межиловська, В.М. Бойчук, М.А. Лоп'янка

## ВЛАСНІ АТОМНІ ДЕФЕКТИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ PbTe-GaTe

*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 вакансії свинцю – октаедричних порожнин, при 0,5-5 мол.% GaTe переважаючу роль відіграє як заміщення іонами  $Ga^{1+}$  октаедричних порожнин, так і вкорінення  $Ga^{3+}$  у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки телуру у PbTe.*

### І. 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 К [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 плавиться конгурентно при температурі 1190 К (рис 1) [1].

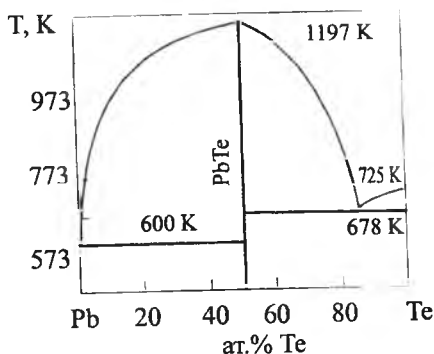


Рис. 1. Діаграма фазової рівноваги системи Pb-Te [1].

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 К.  $PbTe$  відноситься до сполук із значною областю гомогенності, максимальна протяжність області гомогенності відмічена при 1048 К від 49,994 до 50,013 ат. % Te. Має провідність  $n$ -типу при надлишку свинцю відносно стехіометричного складу і провідність  $p$ -типу при

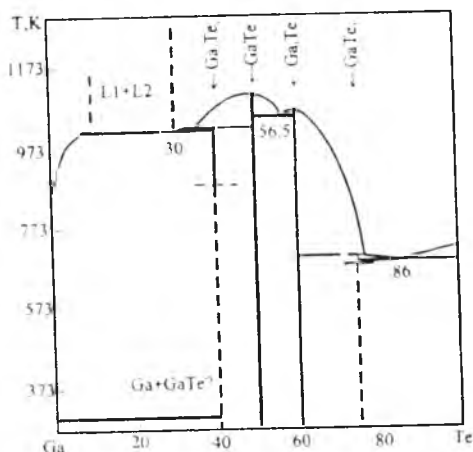


Рис. 2. Фазова діаграма системи Ga-Te [6]

надлишку халькогену. Телурид свинцю кристалізується у структурі типу  $NaCl$ , просторова група  $Fm\bar{3}m-O_h$  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 К і 1065 К відповідно, а сполуки  $Ga_3Te_2$ , і  $GaTe_3$  утворюються за перитектичними реакціями при 1026 К і 702 К. 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  $GaS$  ( $\beta-GaTe$ ) і ( $\alpha-GaTe$ ).  $\beta-GaTe$  кристалізується в гексагональній шаруватій структурі (пр.гр. $P6_3/mmc-D_{6h}$ ), 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  $Ga'$  через шар, утворюють тетраедр навколо інших  $Ga''$ . В свою чергу атоми  $Ga''$  утворюють тетраедр з трьома атомами  $Te$  через шар, а в центрі знаходяться атоми  $Ga'$ . Центри цих двох розвернутих тетраедрів ( $Ga' i Ga''$ ) 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  $sp^3$ -гібридизації  $sp^2$ -валентних електронів атомів  $Ga$  і  $p$ -електронів атомів  $Te$ . Між окремими шарами в кристалі існує зв'язок Ван-дер-Ваальса. Взаємодія між атомами  $Ga$  і  $Te$  носить переважно ковалентний характер.  $\alpha-GaTe$  має моноклінну ґратку (пр.гр.  $P2_1$ ), в ґратці знаходиться 12 формульних одиниць.

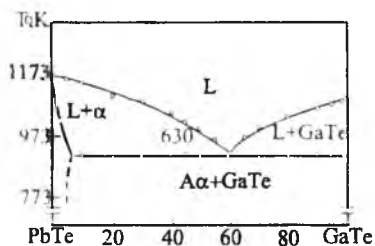
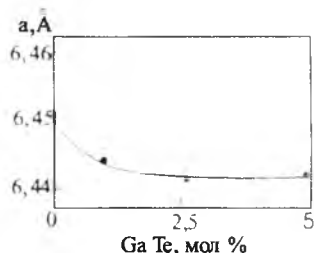


Рис. 3. Фазова діаграма рівноваги системи  $GaTe-PbTe$  [7].



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

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  $\sigma$  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  $\sigma$  має незначну тенденцію до спадання, а  $\alpha$  за абсолютним значенням зменшується (рис. 5). Донорна дія галію підтверджена у роботі [11], у якій виявлено утворення двох енергетичних рівнів поблизу зони провідності.

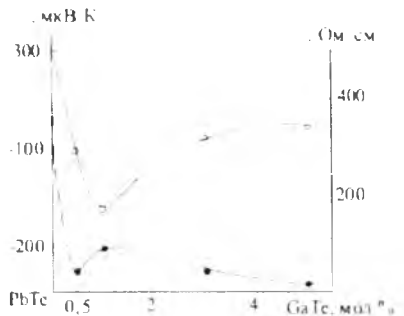
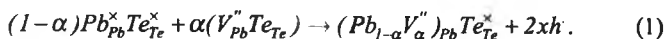


Рис. 5. Залежність електропровідності і термо-е.р.с. від складу в області твердих розчинів при кімнатній температурі.

### III. Кристалоквазіхімічний аналіз дефектної підсистеми

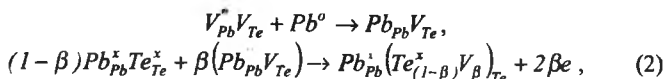
В основу методу покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури цих сполук [13]. Антиструктурою телуриду свинцю є галеніт  $V_{Pb}''V_{Te}'$ , де  $V_{Pb}''$  і  $V_{Te}'$  – двократнозаряджені негативна вакансія свинцю і позитивна вакансія телуру, „'' і „'” – негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного  $p-PbTe$  (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, “ $''$ ” – нульовий заряд,  $\alpha$  – мольна одиниця легуючого компонента,  $h$  – концентрація дірок.

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

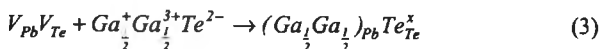


де  $e$  – концентрація електронів,  $\beta$  – мольна доля легуючої домішки.

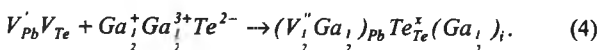
Таким чином, діркова провідність телуриду свинцю пов'язана із вакансіями у катіонній  $V_{Pb}$  (1), а електронна – у аніонній  $V_{Te}$  (2) підґратках кристалічної структури телуриду свинцю.

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

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  $p$ - і  $n$ -типу для різних механізмів взаємодії.

**Механізм заміщення (А).** Для матеріалу  $p$ -типу маємо:

$$\begin{aligned}
 & (1-x)[(Pb_{1-\alpha}V_{\alpha})_{Pb}Te_{Te}^x + 2\alpha h] + x[(Ga_iGa_i)_{Pb}Te_{Te}^x] \rightarrow \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-x)(1-\alpha)}Ga_{\frac{1}{2}x}Ga_{\frac{1}{2}x}V_{\alpha(1-x)}]_{Pb}Te_{Te}^x + 2\alpha(1-x)h \rightarrow \quad (5) \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-x)(1-\alpha)}Ga_{\frac{1}{2}x}V_{\alpha(1-x)}]_{Pb}Te_{Te}^x + 2\alpha h - 2x(\alpha - 0,25)h + \frac{1}{2}xe
 \end{aligned}$$

Тобто у цьому випадку має місце зменшення вакансій свинцю у катіонній підґратці  $(V_{\alpha})_{Pb} > (V_{\alpha(1-x)})_{Pb}$ , концентрації дірок  $2xh > 2\alpha h - 2x(\alpha - 0,25)h$  ( $x < 1$ ) 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 дірковому матеріалі.

При взаємодії легуючого кластеру із матеріалом  $n$ -типу за рахунок добудови катіонної підґратки виникають додаткові вакансії у аніонній підґратці, що і веде до зростання основних носіїв. Кристалоквазіхімічні рівняння утворення дефектів у цьому випадку будуть мати вигляд:

$$\begin{aligned}
 & (1-y)[Pb_{Pb}^x(Te_{1-\beta}^xV_{\beta})_{Te} + 2\alpha e] + y[(Ga_iGa_i)_{Pb}Te_{Te}^x] \rightarrow \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-y)}Ga_{\frac{1}{2}y}Ga_{\frac{1}{2}y}]_{Pb}[Te_{(1-y)(1-\beta)}V_{\beta(1-y)}]_{Te} + 2\beta(1-y)e \rightarrow \quad (6) \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-y)}Ga_{\frac{1}{2}y}]_{Pb}[Te_{(1-y)(1-\beta)}V_{\beta(1-y)}]_{Te} + 2\beta e + y(0,5 - 2\beta)e + \frac{1}{2}yh
 \end{aligned}$$

Тут дійсно  $(V_{\beta})_{Te} < (V_{\beta(1-y)})_{Te}$ ,  $2\beta e > 2\beta e + y(0,5 - 2\beta)e$  ( $y < 1$ ).

**Механізм вкорінення (В).** Для матеріалу  $p$ -типу суперпозиція кластеру (4) із основною матрицею (1) опишеться так:

$$\begin{aligned}
 & (1-x)[(Pb_{1-\alpha}V_{\alpha})_{Pb}Te_{Te}^x + 2\alpha h] + x[(V_{\frac{1}{2}}Ga_{\frac{1}{2}})_{Pb}Te_{Te}^x(Ga_{\frac{1}{2}})_i] \rightarrow \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-x)(1-\alpha)}Ga_{\frac{1}{2}x}V_{\alpha(1-x)+\frac{1}{2}x}]_{Pb}Te_{Te}^x(Ga_{\frac{1}{2}x})_i + 2\alpha(1-x)h \rightarrow \quad (7) \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-x)(1-\alpha)}Ga_{\frac{1}{2}x}V_{\alpha(1-x)+\frac{1}{2}x}]_{Pb}Te_{Te}^x(Ga_{\frac{1}{2}x})_i + 2\alpha(1-x)h + \frac{1}{2}xe
 \end{aligned}$$

У цьому механізмі утворення твердих розчинів відбувається зменшення катіонних вакансій  $(v_{\alpha})_{Pb} > (V_{\alpha(1-x)+\frac{1}{2}x})_{Pb}$  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:

$$(1-y)[Pb_{Pb}^x (Te_{(1-\beta)}^x V_{\beta})_{Te} + 2\beta e] + y[(V_1'' Ga_1)_{Pb} Te_{Te}^x (Ga_1)_1] \rightarrow \\ \rightarrow [Pb_{(1-y)}^1 V_{\beta}^1 Ga_{\beta}^1]_{Pb} [Te_{(1-\beta)(1+y)}^1 V_{\beta(1-y)}^1]_{Te} (Ga_{\beta})_1 + [2\beta + y(0,5 - 2\beta)]e \quad (8)$$

Зменшенням вакансій у підгратці телуру ( $V_{\beta})_{Te} > (V_{\beta(1-y)})_{Te}$  ( $y < 1$ ) за рахунок добудови аніонної підгратки  $Te_{Te}^x$  ( $1-\beta) > (1-\beta)(1-y) + y$ . 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*  $-2t_{1u}$ -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 К  $\Delta E_g = 0,32eV$  [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 послаблюється зв'язок *p*-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 тривалентного галію у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру структури  $PbTe$  ( $Ga \rightarrow TP \rightarrow (Ga)_i$ ) (рівняння (7) і (8)).

Подальші уточнення механізмів утворення 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  $\alpha$  і  $\sigma$  (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 ( $r_{TP} = 1,34 \text{ \AA}$ ) оточення телуру у кристалічній структурі  $PbTe$  (табл. 1). При збільшенні вмісту  $GaTe$  у твердому розчині переважаючу роль відіграє механізм В, тобто як заміщення іонами  $Ga^{3+}$  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).

**Таблиця 1**  
*Електронна структура та атомні радіуси Pb, Te і Ga [14].*

Елементи	Pb	Ga	Te
	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$
Атомні	1,81	1,30	1,42
Ковалентні	1,47	1,26	1,36
Іонні	1,26 (2+)	0,62 (3+)	2,11 (2-)
$r_{оп}$	1,62	1,16	1,64
$r_{TP}$	1,46	-	1,34



Таблиця 2

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

Кристал	$\Gamma$	$-\varepsilon(R_{\nu})$	$g_{II}$	$g_b$	$g_{II}$	$g_{III}$
$PbTe$	$4t_{1u}$	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
	$2t_{1g}$	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
	$2e_g$ ( $5sTe$ )	1,050	0,005	0,885	0,102	0,008
	$1t_{1u}$ ( $5sTe$ )	1,061	0,013	0,864	0,114	0,009
	$1a_{1g}$ ( $5sTe$ )	1,095	0,103	0,746	0,147	0,004
	$1t_{2g}$ ( $5dPb$ )	1,912	0,995	0,0	0,005	0,0
	$1e_g$ ( $5dPb$ )	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
	$2e_g$ ( $5sTe$ )	1,035	0,005	0,886	0,101	0,008
	$1t_{1u}$ ( $5sTe$ )	1,043	0,010	0,870	0,111	0,009
	$1a_{1g}$ ( $5sTe$ )	1,067	0,061	0,799	0,136	0,004
	$1t_{2g}$ ( $5dGa$ )	1,553	0,999	0,0	0,001	0,0
	$1e_g$ ( $5dGa$ )	1,554	0,998	0,001	0,001	0,0

Примітка:  $\Gamma$  – неприведене представлення, за яким перетворюється відповідна орбіталь;  $\epsilon$  – орбітальна енергія;  $g_a$ ,  $g_b$ ,  $g_{ll}$ ,  $g_{lll}$  – доли 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  $PbTe.Ga - 4a_{1g}$ .

## 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  $p-PbTe$  телуридом галію обумовлює зменшення вакансій у катіонній підгратці і концентрації дірок.
4. При взаємодії легуючого кластера із матеріалом  $n$ -типу за рахунок будови катіонної підгратки телуриду свинцю утворюються вакансії у аніонній підгратці  $PbTe$ , 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 гратки телуриду свинцю.

*The crystalloquasichemical reactions of own atomic defects formation in Lead Telluride at creation of solid solutions  $PbTe-GaTe$  are offered. It is established, that the donor action of Gallium is caused by two mechanisms: up to 0,5 mol. %  $GaTe$  the mechanism of substitution by Gallium atoms of Lead vacancies – octahedral vacuums prevails, at 0,5-5 mol %  $GaTe$  a superior role play as replacement by ions  $Ga^{1+}$  octahedral vacuums, as interstitial of  $Ga^{3+}$  at tetrahedral vacuums of close packing of Tellurium in  $PbTe$ .*

- [1]. В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запухляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
- [2]. Д.М. Фреїк, І.М. Раренко. Напівпровідникові матеріали і прилади ІЧ-техніки. – Чернівці: Чернівецький університет, 1980. – 96 с.
- [3]. Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . – М.: Наука, 1975. – 194 с.
- [4]. Д.М. Заячук, В.А. Шендаровський. Власні дефекти і електронні процеси в  $A^4B^6$  // Укр. фіз. журнал. – 1991 Т.36 – №11. – С. 1691-1713.
- [5]. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ . – Івано-Франківськ: Плай, 1999. – 164 с.
- [6]. Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкіна, Л.В. Порецька, Е.В. Скуднова, С.И. Чижевская. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975 – 220 с.
- [7]. Твердые растворы в полупроводниковых системах. Справочник. – М.: Наука, 1978 – 197 с.
- [8]. Ч.И. Авилов, Н.Т. Рустамов, М.А. Алиджанов. Исследование системы PbTe-GaTe // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1974. – Т.10. – №1. – С. 142-145.
- [9]. Р.С. Ерофеев, В.Н. Овечкина. Поведение Ga в PbTe // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1978. – Т.14. – №2. – С. 243-246.
- [10]. Е.И. Рогачева, Б.А. Ефимова, С.А. Лаптев. Твердые растворы на основе PbTe в системе Pb-Ga-Te // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т.19. – №2. – С. 204-206.
- [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. – 1973. – Т.7. – №5. – С. 928-932.
- [12]. Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. Структура метастабильных центров атомов III группы в кристаллах IV-VI // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т.34. – №3. – С. 270-274.
- [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. – 2000. – Т.1. – №1. – С. 131-133.
- [14]. С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография. – 1976. – Т.21. – №4. – С. 752-758.