

УДК 535.3, 535.51

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук, Р.О. Дзумедзей

Механізми дефектоутворення в кристалах системи Pb-Tl-Te

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

На основі аналізу результатів експериментальних досліджень та розрахунку на основі кристалоквазіхімічних формул легованих кристалів п्लомбум телуриду талієм уточнено вид і зарядовий стан домінуючих точкових дефектів. Запропоновано механізми утворення твердих розчинів PbTe-TlTe та PbTe-Tl₂Te₃. Визначено залежності холлівської концентрації носіїв заряду та концентрації точкових дефектів від вмісту легуючих сполук, величини початкового відхилення від стехіометричного складу п्लомбум телуриду та зарядового стану талію. Встановлено умови реалізації термодинамічних n-p- або p-n-переходів.

Ключові слова: точкові дефекти, легування, твердий розчин, кристалоквазіхімія, п्लомбум телурид, талій.

D.M. Freik, L.V. Turovska, V.M. Boychuk, R.O. Dzumedzei

Mechanisms of Defect Formation in Crystals of Pb-Tl-Te System

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Based on the analysis of experimental results and calculations based on crystalquasichemical formulae of thallium doped lead telluride crystals type and charge state of the dominant point defects have been specified. The mechanisms of formation of PbTe-TlTe and PbTe-Tl₂Te₃ solid solutions have been offered. Dependences of Hall concentration of current carriers and concentration of point defects on the content of alloying compounds, the value of the initial deviation from the stoichiometric composition of lead telluride and charge state of thallium have been defined. The conditions of thermodynamic n-p-and p-n-conversions have been found.

Key words: point defects, doping, solid solution, crystal-quasichemistry, lead telluride, thallium.

Стаття поступила до редакції 10.09.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Пломбум телурид привертає до себе увагу в першу чергу через широке його використання в інфрачервоній техніці та термоелектричних пристроях [1]. Експлуатаційні характеристики приладових структур у значній мірі визначаються дефектною підсистемою використовуваних кристалів, яка у свою чергу пов'язана із ділянкою гомогенності сполук, хімічним складом твердих розчинів на їх основі та технологічними факторами їх синтезу та наступних обробок матеріалу.

Легування елементами III групи Періодичної системи (Ga, In, Tl) обумовлює перерозподіл влас-

них точкових дефектів і змінює електронну підсистему кристалу [2], відкриває нові можливості модифікації його електронних властивостей, що зв'язані з утворенням глибоких рівнів як у зоні дозволених енергій, так і всередині забороненої зони.

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженню кристалів у системі Pb-Tl-Te, питання, що пов'язані з типом і зарядовим станом домінуючих точкових дефектів, залишаються відкритими та потребують подальшої розробки теоретичних підходів до пояснення із єдиних позицій експериментальних результатів.

I. Фізико-хімічні властивості

Встановлено, що система PbTe-Tl – неквазібінарний переріз тернарної системи Pb-Tl-Te [3]. Межа розчинності Tl у PbTe, згідно даних [4], не виявлена. Згідно даних робіт [5, 6], вона сягає до 2 ат. % Tl. Більше того, талій розширює ділянку гомогенності PbTe як з боку п्लомбуму, так і з боку телуру [4].

Система PbTe-TlTe – неквазібінарна. Ділянка твердого розчину PbTe-TlTe на основі п्लомбум телуриду незначна і складає ~1,2 мол. % TlTe за 470 K [3].

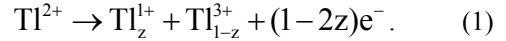
Система PbTe-Tl₂Te₃ – неквазібінарний переріз тернарної системи Pb-Tl-Te [3]. Ділянка однофазності для PbTe-Tl₂Te₃ складає приблизно 0,5 мол. % Tl₂Te₃ [7].

II. Кристалоквазіхімічне моделювання

2.1. Леговані кристали PbTe:Tl.

2.1.1. Поведінка легуючої домішки. Зважаючи на те, що зовнішня оболонка талію має конфігурацію s^2p^1 , у хімічних сполуках у зв'язок може вступати один (конфігурація s^2p^1 , валентність +1), два (конфігурація s^1p^2 , валентність +2) або три (конфігурація s^0p^3 , валентність +3) електрони з p -стану. Таким чином, домішка Tl в PbTe може знаходитися в трьох зарядових станах Tl^{1+} , Tl^{2+} , Tl^{3+} . При цьому стан Tl^{2+} буде нейтральним у відношенні до катйонної підґратки PbTe, а два інші – зарядженими (Tl^{1+} – однозарядний акцептор Tl_{Pb}^+ ; Tl^{3+} – однозарядний донор Tl_{Pb}^{3+}). Стан Tl^{2+} є енергетично не вигідним, тому що енергія Хаббарда для електронів на домішці негативна. Це і зрозуміло, тому що в s -оболонці залишається один не-

спарений парамагнітний електрон. Спонтанному диспропорціюванню зарядового стану домішки відповідає реакція типу:



$$\text{Тут } z = \frac{[Tl^{1+}]}{[Tl^{3+}] + [Tl^{1+}]} - \text{величина диспро-}$$

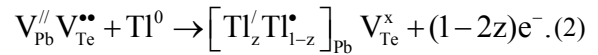
порціювання зарядового стану домішки ($0 \leq z \leq 1$), e^- – електрони.

Враховуючи співвідношення між атомними (йонними, ковалентними) радіусами основної матриці і легуючими елементами [8], домішка талію у легованих кристалах PbTe:Tl може: замішувати п्लомбум (заповнювати вакансії у катйонній підґратці для p -PbTe чи добудовувати підґратку п्लомбуму у n -PbTe) (механізм I); вкорінюватися у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру, які є незайнятими (механізм II); утворювати, крім цього, ще нову фазу Tl₂Te₃ (механізм III).

2.1.2. Кристалоквазіхімічне моделювання.

В основі кристалоквазіхімічного підходу лежить поняття антиструктури [9], яка для п्लомбум телуриду має вигляд $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$, де $V_{Pb}^{//}$ і V_{Te}^{**} – двозарядні вакансії п्लомбуму і телуру відповідно; „/” і „**” – негативний і позитивний заряди відповідно. Кристалоквазіхімічна формула легованого кристалу записується як суперпозиція легуючого кластера, утвореного на основі антиструктури основної матриці, і формули базової сполуки.

Механізм I. За умови диспропорціювання зарядового стану домішки (1) отримаємо легуючий кластер:



Тоді для n -PbTe:Tl, із врахуванням результатів роботи [10], отримуємо кристалоквазіхімічну формулу:

$$\begin{aligned} & (1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta}^/ \right]_{Pb} \left[Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \right\} + \\ & + x \left\{ \left[Tl_z^+ Tl_{1-z}^+ \right]_{Pb} V_{Te}^x + (1-2z)e^- \right\} \rightarrow \\ \rightarrow & \left[Pb_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x Tl_{zx}^+ Tl_{(1-z)x}^+ V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^/ \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} V_x^x \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{**})_i + \\ & + ((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + (1-2z)x)e^-, \end{aligned} \quad (3)$$

де x – атомна частка домішки Tl;
 α – початкове відхилення від стехіометрії на боці Pb;
 σ – вміст міжвузлового п्लомбуму;
 δ – коефіцієнт диспропорціювання вакансій у катйонній підґратці;
 Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x – атоми п्लомбуму та телуру у вузлах кристалічної ґратки;

$V_{Pb}^/$ – негативна однозарядна катйонна вакансія;
 Pb_i^{**} – двозарядний міжвузловий п्लомбум;
 Tl_{Pb}^+ , Tl_{Pb}^+ – однозарядні негативно і позитивно атоми талію у катйонних вузлах кристалічної ґратки PbTe.
 Аналогічно для **p -PbTe:Tl** кристалоквазіхімічна формула матиме вигляд:

$$\begin{aligned} & \left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x Tl_{zx}^+ Tl_{(1-z)x}^+ V_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{//} V_{\beta\delta(1-x)}^/ \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{**} V_x^x \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i + \\ & + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ + x(1-2z)e^-, \end{aligned} \quad (4)$$

де β – відхилення від стехіометрії на боці телуру;
 Te_i^x – телур у міжвузлі;
 h^+ – дірки.

Запропоновані механізми легування, а також кристалоквазіхімічні формули (3)-(4) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв

$$n + |q_{V_{Pb}''}| [V_{Pb}''] + |q_{V_{Pb}'}| [V_{Pb}'] + |q_{TI_{Pb}'}| [TI_{Pb}'] = |q_{V_{Te}''}| [V_{Te}''] + |q_{Pb_i''}| [Pb_i''] + |q_{TI_{Pb}^*}| [TI_{Pb}^*], \quad (5)$$

де: $n = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + (1-2z)x)$;

$$[V_{Pb}''] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x);$$

$$[V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x);$$

$$[TI_{Pb}'] = Azx;$$

$$[V_{Te}''] = A\alpha(1-x);$$

$$[Pb_i''] = A\alpha\sigma(1-x);$$

$$[TI_{Pb}^*] = A(1-z)x;$$

$$|q_{V_{Pb}''}| = |q_{TI_{Pb}'}| = |q_{TI_{Pb}^*}| = 1;$$

$$|q_{V_{Pb}'}| = |q_{V_{Te}''}| = |q_{Pb_i''}| = 2;$$

$$A = \frac{2Z}{a^3};$$

струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α, β) і складу твердого розчину (x). Так, зокрема для n-PbTe:TI, згідно кристалоквазіхімічної формули (3), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

Z – число структурних одиниць в елементарній чарунці;

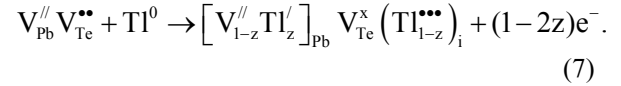
a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму n_H в цьому випадку буде визначатися як:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + (1-2z)x). \quad (6)$$

Аналогічний аналіз проведено для кристалів p-PbTe:TI.

Механізм II. Для випадку заміщення TI^{1+} катйонних вакансій TI_{Pb}' і вкорінення TI^{3+} у тетраедричні порожнини TI_i''' легуючий кластер запишеться таким чином:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для **n-PbTe:TI** буде виглядати так:

$$\left[Pb_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+x(1-z)}'' V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' TI_{zx}' \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}'' V_x^x \right]_{Te} \left(Pb_{\alpha\sigma(1-x)}'' \right)_i \left(TI_{(1-z)x}'''' \right)_i + \left((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x(1-2z) \right) e^-. \quad (8)$$

Аналогічно для **p-PbTe:Ga**:

$$\left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+(1-z)x}'' V_{\beta\delta(1-x)}' TI_{zx}' \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x V_{\beta\gamma(1-x)}'' V_x^x \right]_{Te} \left(Te_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i \left(TI_{(1-z)x}'''' \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ + (1-2z)xe^-. \quad (9)$$

Механізм III. За умови виділення фази TI_2Te_3 кристалоквазіхімічна формула для **n-PbTe:TI** прийме вигляд:

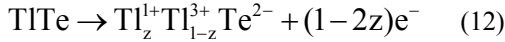
$$\left[Pb_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+x(1-z)}'' V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' TI_{zx}' \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\alpha)(1-x)-\frac{3}{2}(1-z)x}^x V_{\alpha(1-x)}'' V_x^x \right]_{Te} \left(Pb_{\alpha\sigma(1-x)}'' \right)_i \left(TI_{(1-z)x}^x Te_{\frac{3}{2}(1-z)x}^x \right)_i + \left((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x(1-2z) \right) e^- + 3x(1-z)h^+. \quad (10)$$

Аналогічно для **p-PbTe:TI**:

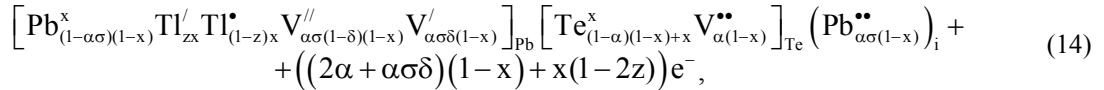
$$\left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+(1-z)x}'' V_{\beta\delta(1-x)}' TI_{zx}' \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)-\frac{3}{2}x(1-z)}^x V_{\beta\gamma(1-x)}'' V_x^x \right]_{Te} \left(Te_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i \left(TI_{(1-z)x}^x Te_{\frac{3}{2}(1-z)x}^x \right)_i + \left(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 3(1-z)x \right) h^+ + (1-2z)xe^-. \quad (11)$$

2.2. Тверді розчини PbTe-TlTe.

Основними механізмами утворення твердих розчинів PbTe-TlTe за умови диспропорціонування зарядового стану Tl у сполуці TlTe згідно:

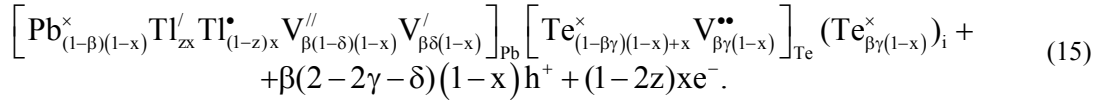


можуть бути заповнення вакансій у катйонній підґратці для p-PbTe чи добудовування підґратки плюмбуму у n-PbTe ($\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1-}$, $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1+}$) (механізм I) і заміщення Tl^{1+} катйонних вакансій ($\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1-}$) із одночасним вкоріненням Tl^{3+} у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки PbTe (Tl_i^{3+}) (механізм II). Зауважимо, що

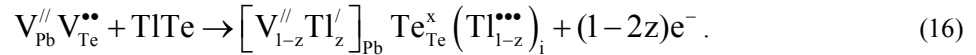


де x – мольна частка TlTe.

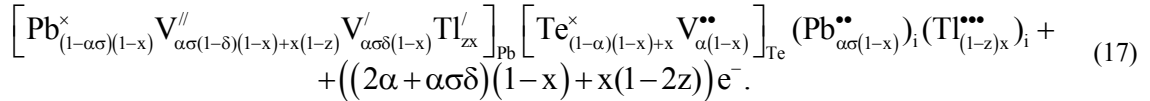
Аналогічно для p-PbTe-TlTe:



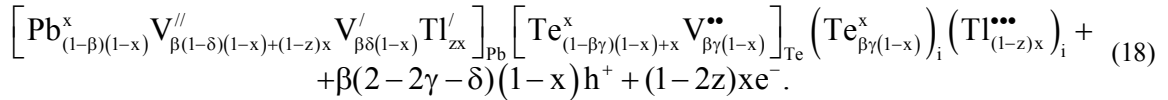
Механізм II. При заміщенні Tl^{1+} катйонних вакансій $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1-}$ і вкорінення Tl^{3+} у тетраедричні порожнини $\text{Tl}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ легуючий кластер запишеться таким чином:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для n-PbTe-TlTe:



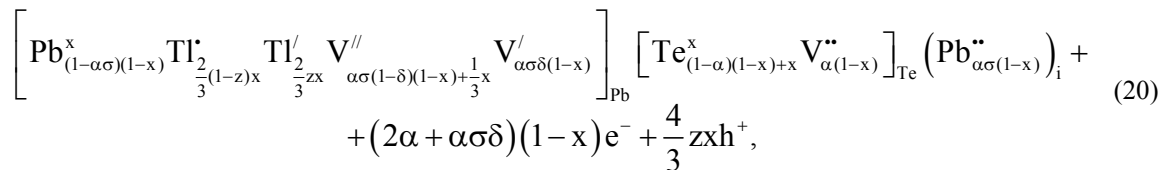
Аналогічно для p-PbTe-TlTe:



2.3. Тверді розчини PbTe-Tl₂Te₃.

Розглянемо можливі механізми утворення твердих розчинів PbTe-Tl₂Te₃: заміщення йонами талію позицій плюмбуму з утворенням катйонних вакансій (механізм I) та заміщення Tl позицій Pb з утворенням міжвузлового телуру (механізм II).

Механізм I. При збереженні стехіометрії за халькогеном з розрахунку на 1 атом телуру формула для легуючого компоненту прийме вигляд:

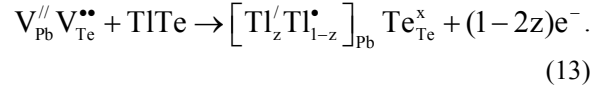


де x – мольна частка Tl₂Te₃.

Аналогічним чином у випадку p-PbTe-Tl₂Te₃:

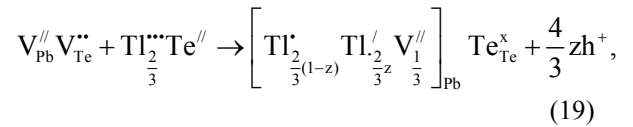
атоми телуру добудовують анійонну підґратку базової сполуки. Розглянемо більш детально кристалоквазіхімічні формули для цих механізмів утворення твердих розчинів.

Механізм I. За умови диспропорціонування зарядового стану домішки в сполуці TlTe за схемою (12) кристалоквазіхімічний кластер легуючої сполуки буде таким:



Тоді для n-PbTe-TlTe отримаємо кристалоквазіхімічну формулу:

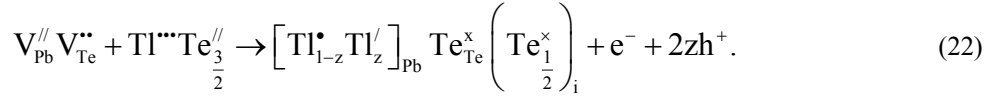
$\text{Tl}_{\frac{2}{3}}^{3+} \text{Te}^{2-}$. Легуючий кластер в такому випадку з урахуванням (1) запишеться як:



а кристалоквазіхімічна формула n-PbTe-Tl₂Te₃:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Pb}_{\frac{2}{3}(1-z)x} \text{Pb}_{\frac{2}{3}zx} \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)+\frac{1}{3}x}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i + \left(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + \frac{4}{3}zx \right) h^+ \quad (21)$$

Механізм II. При збереженні стехіометрії за металом з розрахунку на 1 атом металу формула легуючої сполуки прийме вигляд: $\text{Pb}^{3+}\text{Te}_{\frac{3}{2}}^{2-}$. Легуючий кластер з урахуванням (1) буде:



Тоді кристалоквазіхімічна формула **n-PbTe-Pb₂Te₃** набуде вигляду:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x \text{Pb}_{(1-z)x}^{\prime} \text{Pb}_{zx}^{\prime} \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}^{\prime\prime} \right)_i \left(\text{Te}_{\frac{1}{2}x}^x \right)_i + \left((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x \right) e^- + 2zxh^+, \quad (23)$$

а **p-PbTe-Pb₂Te₃**:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Pb}_{(1-z)x}^{\prime} \text{Pb}_{zx}^{\prime} \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)+\frac{1}{2}x}^x \right)_i + \left(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 2zx \right) h^+ + xe^- \quad (24)$$

III. Результати та обговорення

3.1. Леговані кристали PbTe:Pt

Зміна типу провідності в кристалах PbTe:Pt істотно залежить від величини диспропорціонування зарядового стану (z) домішки (рис. 1). Так, для легованих кристалів p-PbTe:Pt при перевазі однократно йонізованих атомів домішки Pt^{1+} ($z > 0,5$) характерно тільки збільшення концентрації основних носіїв – дірок (рис. 1, а – крива 3). Перевага ж домішки в зарядовому стані Pt^{3+} ($z < 0,5$) веде до початкового зменшення концентрації дірок, реалізації термодинамічного p-n-переходу і подальшого росту концентрації електронів (рис. 1, а – криві 1, 2). Для легованих кристалів n-PbTe:Pt має місце протилежна залежність. При $z > 0,5$ реалізується термодинамічний n-p-перехід (рис. 1, б – крива 3), а при переважанні концентрації домішки в стані Pt^{3+} – тільки збільшення концентрації основних носіїв заряду (рис. 1, б – криві 1, 2).

Таку залежність холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту домішки і величини диспропорціонування її зарядового стану добре ілюструє просторова діаграма n_H -x-z (рис. 2).

Особливості, що спостерігаються у зміні холлівської концентрації носіїв заряду (рис. 1, 2), пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 3). Так, зокрема, якщо для кристалів p-PbTe:Pt, крім домішкових дефектів ($\text{Pt}_{\text{Pb}}^{1-}$, $\text{Pt}_{\text{Pb}}^{1+}$) (рис. 3, а – криві 1, 2), істотну роль відіграють двозарядні вакансії плюмбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ (рис. 3, а – крива 5), то для n-PbTe:Pt – двократно йонізовані донорні центри – вакансії телуру $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ (рис. 3, б – крива 3).

Значимо, що, якщо для p-PbTe:Pt концентрації двозарядних вакансій телуру $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ й одностарядних вакансій плюмбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}$ незначні (рис. 3, а – криві 3, 6), то для n-PbTe:Pt істотного впливу на холлівську концентрацію не мають такі точкові дефекти: Pb_i^{2+} , $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ і $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}$ (рис. 3, б – криві 4, 5, 6).

Розглянуті механізми легування задовільно пояснюють експериментальні результати щодо зміни холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту легуючої домішки (рис. 4).

Зіставляючи дані експериментів (рис. 4, б) і теоретичних розрахунків (рис. 1, б) щодо значень концентрації легуючої домішки, за якої реалізується зміна типу провідності, визначено величину диспропорціонування зарядового стану домішки, що за максимального відхилення від стехіометрії на боці плюмбуму становить $z \approx 0,56$, а відповідні концентрації йонів домішки: $N_{\text{Pt}^{1+}} \approx 1,7 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, $N_{\text{Pt}^{3+}} \approx 1,3 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, що говорить про значну перевагу одностарядних йонів у даному випадку.

Йонний радіус Pt^{1+} (0,136 нм), який домінує у легованих кристалах PbTe:Pt, більший за йонний радіус Pb^{2+} (0,126 нм), тому добування катіонної підґратки в n-PbTe:Pt чи заміщення вакансій плюмбуму в p-PbTe:Pt повинна призводити до деякого збільшення параметра ґратки, що і підтверджується експериментом (рис. 4, а) [6].

Насичення концентрації носіїв і стабілізація рівня Фермі в легованих кристалах PbTe:Pt (рис. 4, б) можна пояснити диспропорціонуванням зарядового стану домішки в наступній моделі. Домішка спочатку починає розчинятися в основному у вигляді Pt^{1+} , що призводить до зростання концентрації дірок і термодинамічного n-p-переходу в

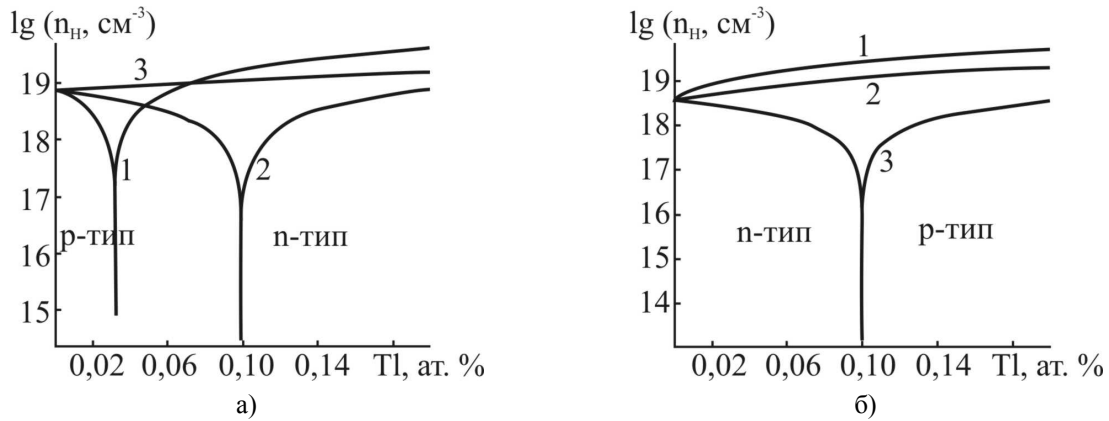


Рис. 1. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) для кристалів p-PbTe:Tl (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) та n-PbTe:Tl (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту легуючої домішки Tl для різних значень величини диспропорціонування її зарядового стану z : 0,10 (1); 0,37 (2); 0,56 (3). Механізм I. Механізм II.

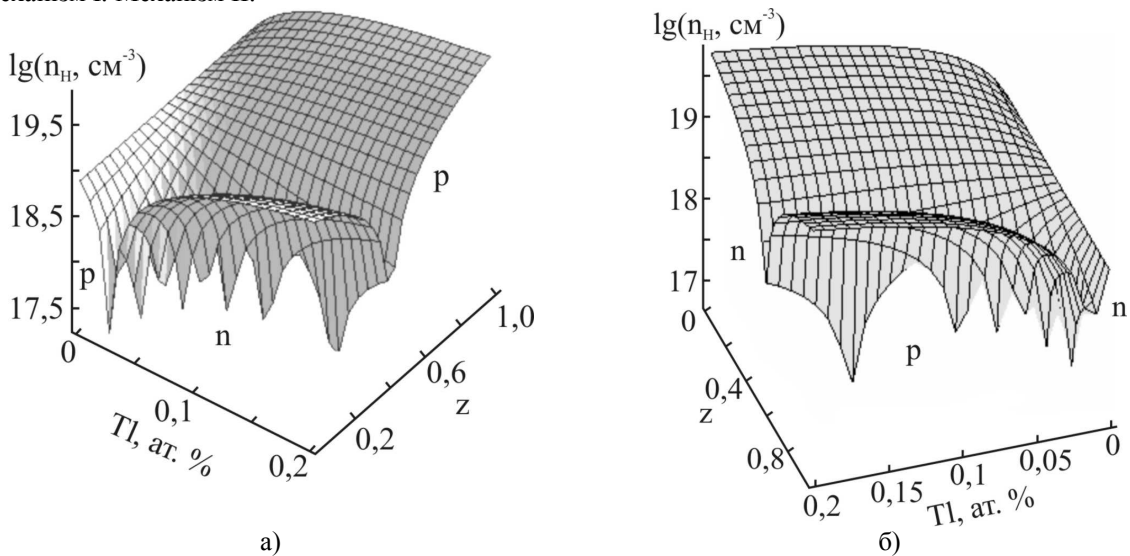


Рис. 2. Просторові діаграми залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) для кристалів p-PbTe:Tl (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) і n-PbTe:Tl (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту домішки Tl і величини диспропорціонування її зарядового стану (z). Механізм I. Механізм II.

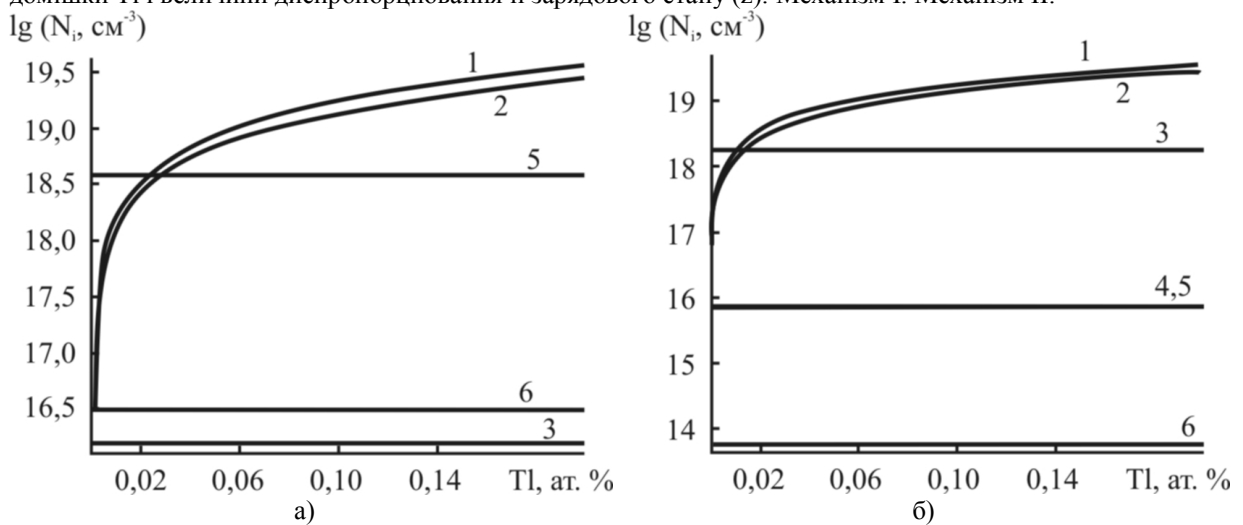


Рис. 3. Залежності концентрації точкових дефектів (N_i) для кристалів p-PbTe:Tl (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) та n-PbTe:Tl (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту легуючої домішки Tl за величини диспропорціонування її зарядового стану $z = 0,56$. Механізм I. N_i : 1 – $[Tl_{Pb}^{1-}]$, 2 – $[Tl_{Pb}^{1+}]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 4 – $[Pb_i^{2+}]$, 5 – $[V_{Pb}^{2-}]$, 6 – $[V_{Pb}^{1-}]$.

матеріалі n-PbTe:PI (рис. 4, б) чи до зростання концентрації основних носіїв в p-PbTe:PI. Під час подальшого легування за рахунок утворення PI^{3+} стабілізується рівень Фермі відносно дії інших донорів і акцепторів, що й визначає насичення в значеннях холлівської концентрації (рис. 4, б).

3.2. Тверді розчини PbTe-TlTe.

Характер впливу TlTe на зміну концентрації точкових дефектів і холлівської концентрації твердого розчину PbTe-TlTe суттєво залежить від величини диспропорціонування зарядового стану домішки (z). Так, зокрема, якщо за $z < 0,5$ ($[PI^{3+}] > [PI^{1+}]$) виявляється донорна дія (рис. 5), то за $z > 0,5$ ($[PI^{3+}] < [PI^{1+}]$) – акцепторна. Зауважимо, що це має місце як під час реалізації механізму I, так і механізму II. Таким чином, з урахуванням вище наведеного, проаналізуємо домінуючі точкові дефекти для різних механізмів утворення твердих розчинів PbTe-TlTe.

У випадку реалізації механізму I під час диспропорціонування зарядового стану домішки у співвідношенні $[PI^{3+}] < [PI^{1+}]$ ($z > 0,5$) у твердих розчинах n-PbTe-TlTe (рис. 5) за вмісту TlTe до ~0,1 мол.% домінують донорні центри, пов'язані із PI_{Pb}^{1+} та V_{Te}^{2+} (рис. 5, б – криві 2, 4). За умови вмісту TlTe більше ~0,1 мол.% переважають акцепторні дефекти PI_{Pb}^{1-} (рис. 5, б – крива 3). Таким чином, зміна співвідношень між точковими дефектами PI_{Pb}^{1-} , PI_{Pb}^{1+} , V_{Te}^{2+} обумовлює акцепторний вплив легуючої сполуки: зменшення концентрації електронів, зміну провідності з n- на p-тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 5, б – крива 1). Зауважимо, що концентрації точкових дефектів V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{1-} , Pb_i^{2+} є значно меншими від домінуючих і суттєво не впливають на зміну холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) і тип провідності (рис. 5, б – криві 4, 6, 7). Що стосується особливостей твердих розчинів p-PbTe-TlTe, то слід відзначити наступне: домінуючими точковими дефектами донорного типу є PI_{Pb}^{1+} (рис. 5, а – крива 2), які обумовлюють зростання концентрації електронів зі збільшенням вмісту TlTe (рис. 5, а – крива 1). Концентрації V_{Te}^{2+} , V_{Pb}^{1-} дають значно менший вклад у провідність (рис. 5, а – криві 5, 6).

Для механізму II утворення твердих розчинів має місце якісно аналогічна картина зміни концентрації точкових дефектів, як і у попередньому випадку (рис. 5). Відмінність стосується тільки заміни точкових дефектів PI_{Pb}^{1+} на PI_i^{3+} .

На рис. 6 зображено залежність коефіцієнта термо-е.р.с. та електропровідності від концентрації компонентів за кімнатної температури для системи PbTe-TlTe. Ці величини плавно змінюються під час зміни вмісту TlTe. Для твердих розчинів на основі п्लомбум телуриду має місце зростання сталої ґратки (рис. 6 – крива 2) і збільшення вели-

чини мікротвердості (рис. 6 – крива 1). При цьому, якщо величина питомої електропровідності для матеріалу p-типу зростає (рис. 6 – крива 3), то коефіцієнт термо-е.р.с. зменшується (рис. 6 – крива 4). Отже, порівнюючи розрахунки (рис. 5) з експериментальними даними щодо акцепторної дії в PbTe-TlTe (рис. 6), можна зробити висновок про те, що реалізується $z > 0,5$. У випадку твердого розчину PbTe-TlTe має місце зростання параметра ґратки (рис. 6 – крива 2), що може свідчити як про реалізацію механізму I, так і механізму II.

3.3. Тверді розчини PbTe-Tl₂Te₃.

У твердих розчинах PbTe-Tl₂Te₃ на основі п्लомбум телуриду має місце зростання параметра ґратки (рис. 7 – крива 2) і збільшення величини мікротвердості (рис. 7 – крива 1). При цьому величина питомої електропровідності для матеріалу p-типу і коефіцієнт термо-е.р.с. зменшуються (рис. 7 – криві 3, 4).

При реалізації механізму I (заміщення позицій п्लомбуму і утворення катйонних вакансій) має місце зменшення концентрації основних носіїв заряду, зміна типу провідності та зростання концентрації дірок з ростом частки Tl₂Te₃ для n-PbTe-Tl₂Te₃ (рис. 8, а). При цьому при збільшенні величини диспропорціонування зарядового стану Tl крива термодинамічного n-p-переходу зміщується на бік зменшення вмісту домішки. Для p-PbTe-Tl₂Te₃ відбувається зростання концентрації основних носіїв заряду (рис. 8, в).

При реалізації механізму II (заміщення позицій п्लомбуму і утворення міжвузлового телуру) у n-PbTe-Tl₂Te₃ за $z < 0,5$ холлівська концентрація носіїв заряду помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки (рис. 8, б – криві 1, 2). За $z > 0,5$ має місце термодинамічний n-p-перехід (рис. 8, б – крива 3). У випадку p-PbTe-Tl₂Te₃ за $z < 0,5$ відбувається зменшення концентрації основних носіїв заряду, зміна типу провідності і подальше зростання концентрації електронів з ростом частки Tl₂Te₃ (рис. 8, г – криві 1, 2). За $z > 0,5$ зростає концентрація основних носіїв заряду (рис. 8, г – крива 3). Залежність холлівської концентрації від вмісту домішки і величини диспропорціонування зарядового стану в твердих розчинах PbTe-Tl₂Te₃ показана на просторових діаграмах n_H -x-z (рис. 9).

Очевидно, що під час реалізації механізму II матиме місце збільшення параметра ґратки за рахунок вкорінення атомів телуру в тетраедричні порожнини п्लомбум телуриду, що характерно для PbTe-Tl₂Te₃ (рис. 7 – крива 2). Тому, порівнюючи результати розрахунків (рис. 8) з експериментальними даними (рис. 7) щодо впливу Tl₂Te₃, можна зробити висновок про те, що має місце реалізація механізму II.

Особливості, що спостерігаються у зміні концентрації носіїв заряду, пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 10). Розглянемо це детальніше для домінуючого механізму II.

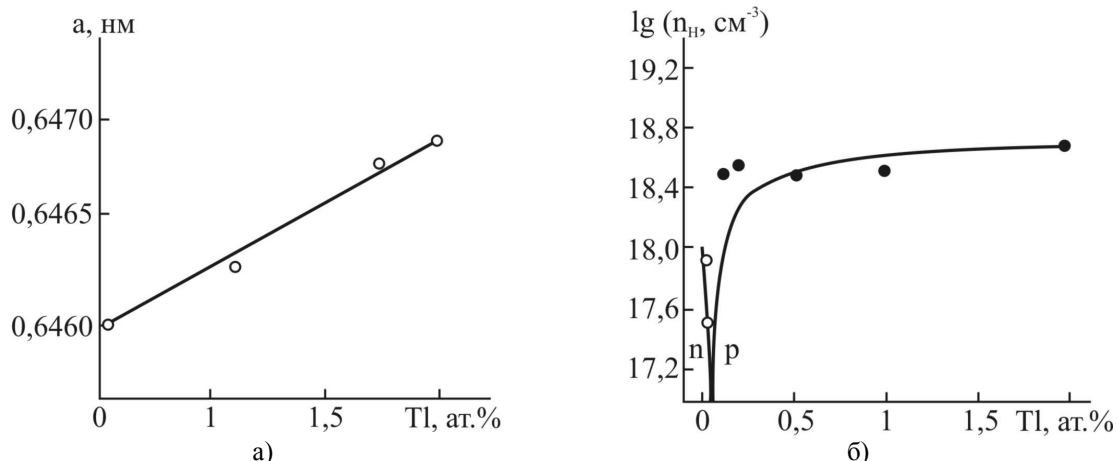


Рис. 4. Залежності параметра ґратки a (а) та концентрації носіїв заряду n_H (б) від вмісту легуючої домішки у $n\text{-PbTe:TI}$ [6].

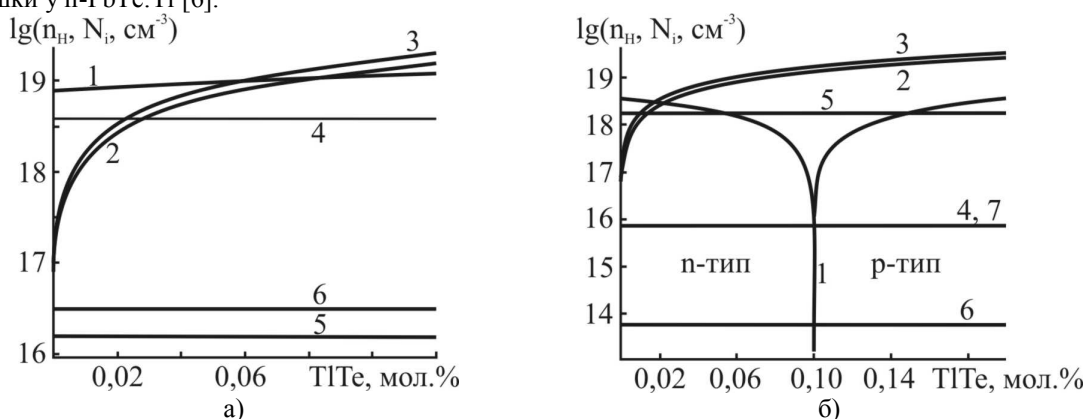


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду ($1 - n_H$) та концентрації точкових дефектів N_i твердих розчинів $p\text{-PbTe-TI}_2\text{Te}_3$ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (а) та $n\text{-PbTe-TI}_2\text{Te}_3$ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (б) за $z = 0,56$ від складу. Механізм I. N_i : 2 - $[TI_{Pb}^{1+}]$, 3 - $[TI_{Pb}^{1-}]$, 4 - $[V_{Pb}^{2-}]$, 5 - $[V_{Te}^{2+}]$, 6 - $[V_{Pb}^{1-}]$, 7 - $[Pb_i^{2+}]$.

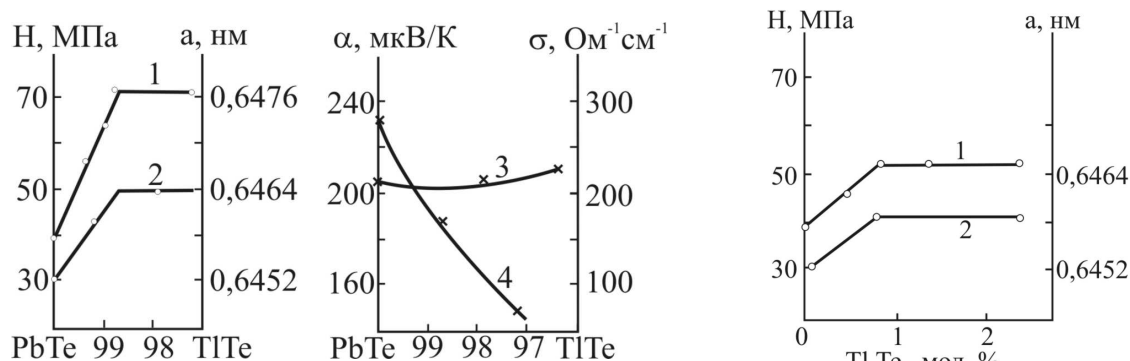


Рис. 6. Залежності мікротвердості (1 - H), параметра ґратки (2 - a), питомої електропровідності (3 - σ) і коефіцієнта термо-е.р.с. (4 - α) твердих розчинів $PbTe\text{-}TI_2Te_3$ від складу.

Рис. 7. Залежності мікротвердості (1 - H), параметра ґратки (2 - a), питомої електропровідності (3 - σ), коефіцієнта термо-е.р.с. (4 - α) твердих розчинів $PbTe\text{-}TI_2Te_3$ від складу.

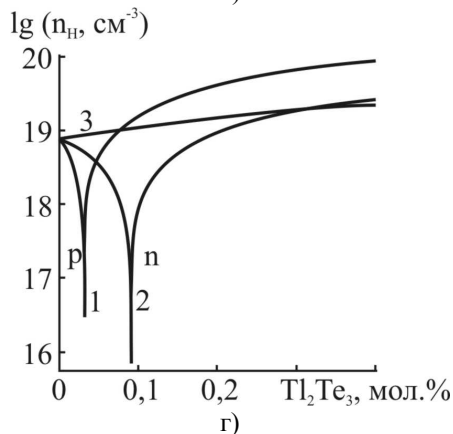
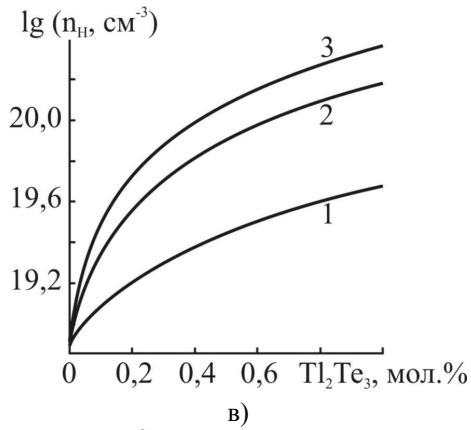
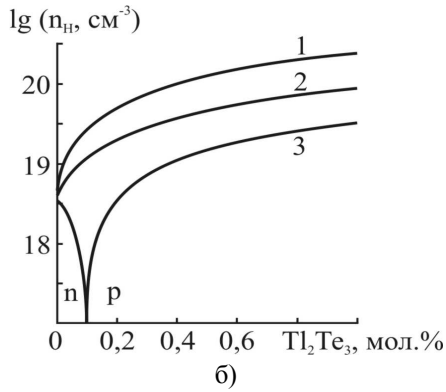
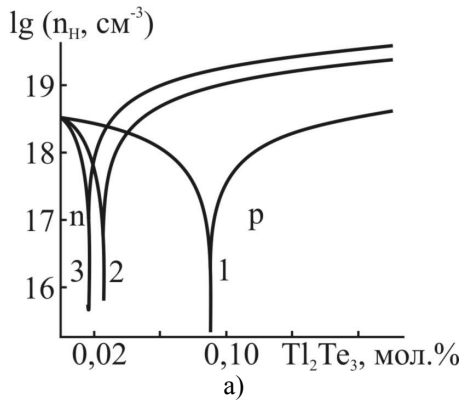


Рис. 8. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду для твердих розчинів n-PbTe-Tl₂Te₃ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (а, б) та p-PbTe-Tl₂Te₃ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (в, г) від складу під час реалізації механізму I (а, в) та механізму II (б, г) для різних значень величини диспропорціонування зарядового стану TI: 0,1 (1); 0,36 (2); 0,56 (3).

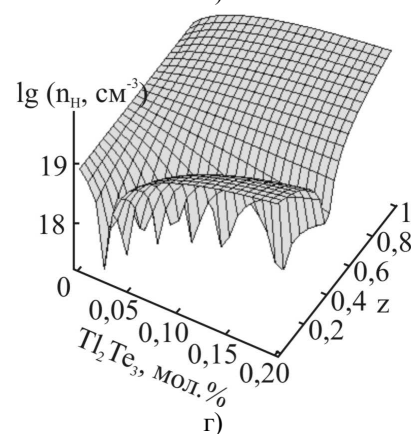
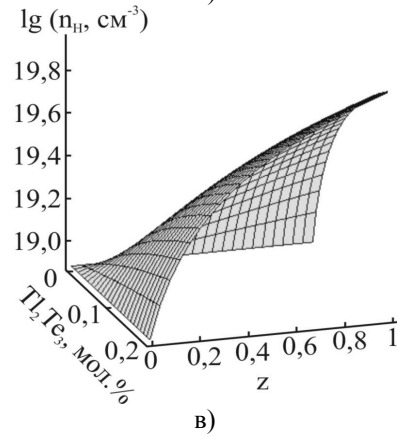
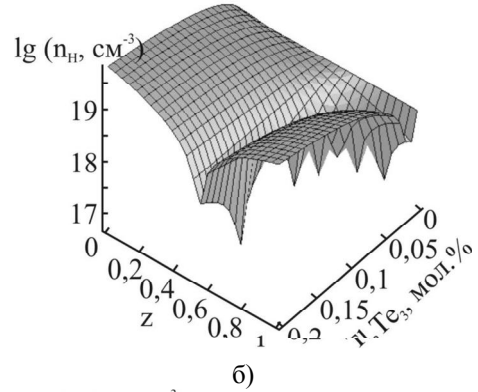
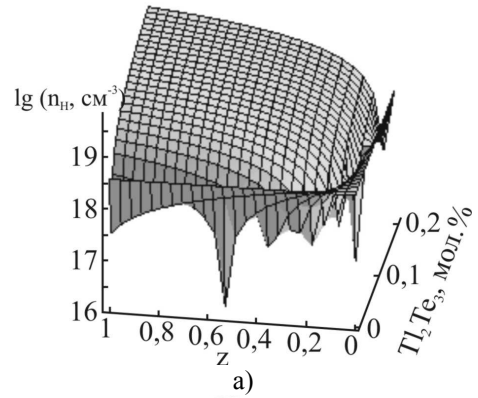


Рис. 9. Просторові діаграми залежності холлівської концентрації носіїв заряду для твердих розчинів n-PbTe-Tl₂Te₃ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (а, б) та p-PbTe-Tl₂Te₃ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (в, г) від складу та величини диспропорціонування зарядового стану TI (z) під час реалізації механізму I (а, в) та механізму II (б, г).

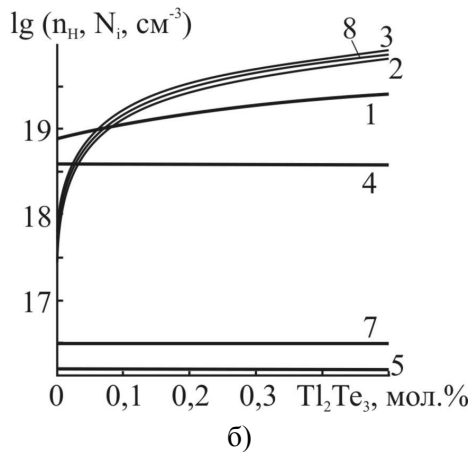
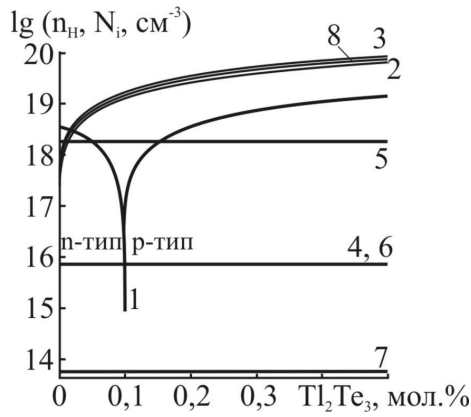


Рис. 10. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду (1 – n_H) та концентрації точкових дефектів N_i для кристалів n-PbTe-Tl₂Te₃ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (а) та p-PbTe-Tl₂Te₃ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (б) від вмісту легуючої сполуки Tl₂Te₃. Механізм II. N_i : 2 – [Tl_{Pb}¹⁺]; 3 – [Tl_{Pb}¹⁻]; 4 – [V_{Pb}²⁻]; 5 – [V_{Te}²⁺]; 6 – [Pb_i²⁺]; 7 – [V_{Pb}¹⁻]; 8 – [Te⁰].

У кристалах n-PbTe-Tl₂Te₃ найбільшу концентрацію мають домішкові дефекти Tl_{Pb}¹⁺, Tl_{Pb}¹⁻ (рис. 10, а – криві 2, 3) і міжвузловий телур Te⁰ (рис. 10, а – крива 8), концентрація яких різко зростає, а також аніонні вакансії V_{Te}²⁺ (рис. 10, а – крива 5), концентрація яких дещо зменшується зі збільшенням вмісту Tl₂Te₃ у твердому розчині. Концентрації V_{Pb}²⁻, Pb_i²⁺, V_{Pb}¹⁻ є незначними (рис. 10, а – криві 4, 6, 7). У випадку p-PbTe-Tl₂Te₃ (рис. 10, б) найбільший вклад у провідність

вносять Tl_{Pb}¹⁺, Tl_{Pb}¹⁻, V_{Pb}²⁻. При цьому, якщо концентрації Tl_{Pb}¹⁺, Tl_{Pb}¹⁻ і Te⁰ зростають зі збільшенням вмісту домішки (рис. 10, б – криві 2, 3, 8), то V_{Pb}²⁻ дещо зменшується (рис. 10, б – крива 4). Точкові дефекти V_{Te}²⁺ і V_{Pb}¹⁻ суттєво не впливають на провідність, і їх концентрації практично не змінюються із зростанням вмісту Tl₂Te₃ (рис. 10, б – криві 5, 7).

Висновки

1. У рамках кристалохімічних підходів запропоновано механізми легування кристалів PbTe талієм: заміщення, вкорінення і виділення фази Tl₂Te₃. Знайдено, що за умови [Tl³⁺] < [Tl¹⁺] домішка виступає в ролі акцептора. При цьому точкові дефекти Tl_{Pb}¹⁺, V_{Te}²⁺ відповідають за термодинамічний n-p-перехід у кристалах n-PbTe:Tl. Визначено концентрації йонів легуючої сполуки, які відповідають зміні типу провідності у n-PbTe:Ga.

2. Отримано кристалохімічні формули твердих розчинів n-PbTe-TlTe і p-PbTe-TlTe за умови заповнення вакансій у катйонній підгратці (механізм I) і заміщення катйонних вакансій із одночасним вкоріненням у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки PbTe (механізм II).

3. Представлено аналіз можливих механізмів утворення твердих розчинів PbTe-Tl₂Te₃. Показано, що домінуючими є дефекти Tl_{Pb}¹⁺, Tl_{Pb}¹⁻, V_{Pb}²⁻, V_{Te}²⁺, а співвідношення між ними визначає донорну чи акцепторну дію легуючої сполуки. Показано, що на практиці реалізується механізм збереження стехіометрії за талієм (заміщення йонами талію позицій плюмбуму з міжвузлового телуру).

4. Отримано аналітичні вирази для концентрації точкових дефектів і холлівської концентрації носіїв заряду в кристалах системи Pb-Tl-Te та розраховано їх залежності від величини відхилення від стехіометричного складу основної матриці, вмісту легуючих сполук і величини диспропорціювання зарядового стану талію. Визначено умови реалізації термодинамічних n-p- та p-n-переходів у легованих кристалах та твердих розчинах тернарної системи Pb-Tl-Te.

Література

1. В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк, Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
2. В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, И.А. Черник, Физика и техника полупроводников, 7 (4), 759 (1973).

3. Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик, В.И. Грыцив, Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе соединений халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb (Наука, Москва, 1991).
4. Л. Г. Берг, З. М. Латыпов, Неорганические материалы, 8 (9), 1573 (1972).
5. С.А. Немов, Ю.И. Равич, УФН, 168 (8), 817 (1998).
6. М. К. Жыгинская, М. К. Кайданов, С. А. Немов и др., Физика и техника полупроводников, 22 (11), 2043 (1988).
7. Л. Г. Берг, З. М. Латыпов, Неорганические материалы, 6 (10), 1889 (1970).
8. С.А. Семилетов, Кристаллография, 21 (4), 752 (1976).
9. С. С. Лисняк, Неорганические материалы, 29 (9), 1913 (1992).
10. В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (2), 366 (2007).

Фреїк Дмитро Михайлович – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

Туровська Лілія Вадимівна – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

Бойчук Володимира Михайлівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики.

Дзумедзей Роман Олексійович – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.