

Л.В. Туровська, В.М. Бойчук, В.В. Борик

Точкові дефекти і фізико-хімічні властивості кристалів у системі Pb-Ga-Te

*Фізико-хімічний інститут,
кафедра фізики і хімії твердого тіла
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: freik@pu.if.ua*

На основі аналізу результатів експериментальних досліджень та розрахунку на основі кристалоквазіхімічних формул легованих кристалів п्लомбум телуриду галієм уточнено вид і зарядовий стан домінуючих точкових дефектів. Запропоновано механізми утворення твердих розчинів PbTe-GaTe та PbTe-Ga₂Te₃. 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 галію. Встановлено умови реалізації термодинамічних p-р або p-n-переходів.

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

Стаття постуила до редакції 18.10.2012; прийнята до друку 15.03.2013.

Вступ

Пломбум телурид привертає до себе увагу у першу чергу через широке його використання в інфрачервоній техніці і термоелектричних пристроях [1]. Експлуатаційні характеристики приладових структур у значній мірі визначаються дефектною підсистемою використовуваних кристалів, яка у свою чергу пов'язана із областю 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 власних 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-Ga-Te, питання, 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

Фазова діаграма тернарної системи Pb-Ga-Te біля PbTe до сьогоднішнього часу досконало ще не вивчена. Також не існує єдиної думки щодо границі розчинності Ga у PbTe. Автори [3] вважають її рівною 1 ат. % Ga, а [4] – включення другої фази при 0,4 ат. %.

Кінцева кристалізація у системі Pb-Ga-Te складна і включає утворення багатьох фаз. У [4] показано, що введення Ga розширює область гомогенності п्लомбум телуриду як у бік телуру, так і у бік п्लомбуму, розчинність Ga по розрізу PbTe-GaTe не перевищує 0,3 ат. %.

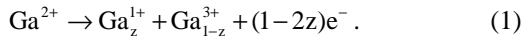
Квазібінарна система PbTe-GaTe має характер евтектики із обмеженою областю розчинності на основі п्लомбум телуриду. Розчинність GaTe в PbTe досягає 5 мол. %, а із сторони GaTe область твердого розчину незначна [5].

Система PbTe-Ga₂Te₃ має характер евтектики з обмеженою областю розчинності в твердому стані [6]. Область існування твердого розчину лежить у межах до 4 мол. % Ga₂Te₃ на основі п्लомбум телуриду і ~1 мол. % PbTe на основі Ga₂Te₃ [5, 6].

II. Кристалоквазіхімічне моделювання

2.1. Леговані кристали PbTe:Ga

2.1.1. Поведінка легуючої домішки. Зважаючи на те, що зовнішня оболонка галію 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 Ga в PbTe може знаходитися в трьох зарядових станах Ga^{1+} , Ga^{2+} , Ga^{3+} . При цьому стан Ga^{2+} буде нейтральним у відношенні до катіонної підґратки PbTe, а два інші – зарядженими (Ga^{1+} – однозарядний акцептор Ga_{Pb}^{1-} ; Ga^{3+} – однозарядний донор Ga_{Pb}^{3+}). Стан Ga^{2+} є енергетично невідгідним, тому що енергія Хаббарда для електронів на домішці негативна. Це і зрозуміло, тому що в s -оболонці залишається один неспарений парамагнітний електрон. Спонтанному диспропорціюванню зарядового стану домішки відповідає реакція типу:



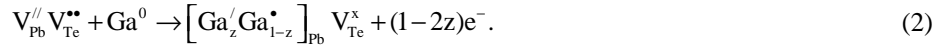
Тут $z = \frac{[Ga^{1+}]}{[Ga^{3+}] + [Ga^{1+}]}$ – величина диспропорціювання зарядового стану домішки

($0 \leq z \leq 1$), e^- – електрони.

Враховуючи співвідношення між атомними (йонними, ковалентними) радіусами основної матриці і легуючими елементами [7], домішка галію у легованих кристалах PbTe:Ga може: заміщувати п्लомбум (заповнювати вакансії у катіонній 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 Ga_2Te_3 (механізм III).

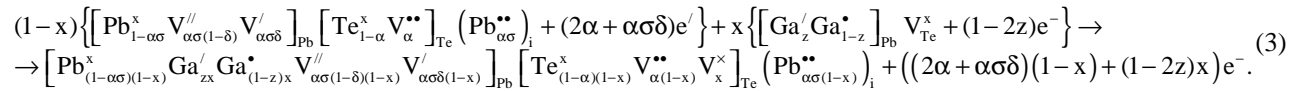
2.1.2. Кристалоквазіхімічне моделювання. В основі кристалоквазіхімічного підходу лежить поняття антиструктури [8], яка для п्लомбум телуриду має вигляд $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$, де $V_{Pb}^{//}$ і V_{Te}^{**} – двозарядні вакансії п्लомбуму і телуру відповідно; „/” і „**” – негативний і позитивний заряди 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:Ga** із врахуванням результатів роботи [9] отримуємо

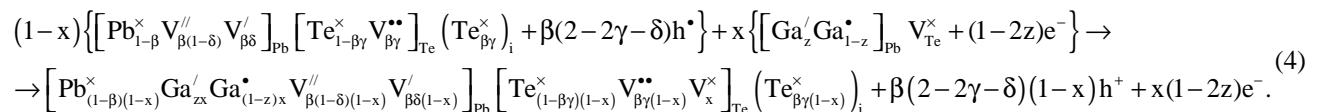
кристалоквазіхімічну формулу:



Тут x – атомна частка домішки Ga, α – початкове відхилення від стехіометрії на боці Pb, σ – вміст міжвузлового п्लомбуму, δ – коефіцієнт диспропорціювання вакансій у катіонній підґратці, Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x – атоми п्लомбуму і телуру у вузлах кристалічної ґратки; $V_{Pb}^/$ – негативна однозарядна

катіонна вакансія; Pb_i^{**} – двозарядний міжвузловий п्लомбум; Ga_{Pb}' , Ga_{Pb}^{\bullet} – однозарядні негативно і позитивно атоми галію у катіонних вузлах кристалічної ґратки PbTe.

Аналогічно для **p-PbTe:Ga** кристалоквазіхімічна формула матиме вигляд:



Тут 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 струму від величини відхилення від

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

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

де $n = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + (1-2z)x)$,
 $[V_{Pb}'''] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)$, $[V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$,
 $[Ga_{Pb}'] = Azx$, $[V_{Te}'''] = A\alpha(1-x)$,
 $[Pb_i'''] = A\alpha\sigma(1-x)$, $[Ga_{Pb}'''] = A(1-z)x$,
 $|q_{V_{Pb}''}| = |q_{Ga_{Pb}'}| = |q_{Ga_{Pb}''}| = 1$, $|q_{V_{Pb}'}| = |q_{V_{Te}''}| = |q_{Pb_i''}| = 2$ – заряди дефектів.

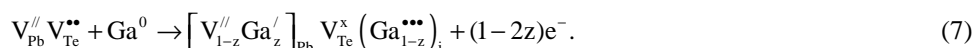
Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, Z – число структурних одиниць в елементарній комірці, a – параметр ґратки.

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 p -PbTe:Ga.

Механізм II. Для випадку заміщення Ga^{1+} катіонних вакансій Ga_{Pb}' і вкорінення Ga^{3+} у тетраедричні порожнини Ga_i''' легуючий кластер запишеться таким чином:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для n -PbTe:Ga:

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

Аналогічно для p -PbTe:Ga:

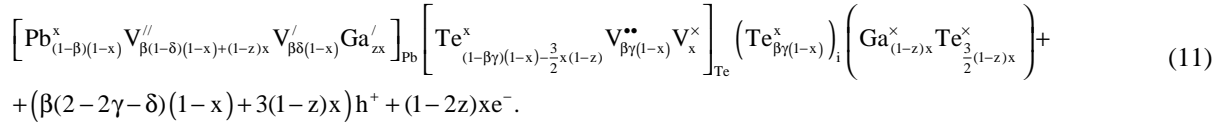
$$\left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+(1-z)x}'' V_{\beta\delta(1-x)}' Ga_{zx}' \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x V_{\beta\gamma(1-x)}'' V_x^x \right]_{Te} \left(Te_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i \left(Ga_{(1-z)x}''' \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ + (1-2z)xe^-.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

Механізм III. За умови виділення фази Ga_2Te_3 кристалоквазіхімічна формула для n -PbTe:Ga

прийме вигляд:

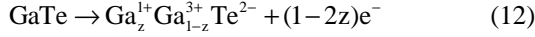
$$\left[Pb_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+x(1-z)}'' V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' Ga_{zx}' \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\alpha)(1-x)-\frac{3}{2}(1-z)x}^x V_{\alpha(1-x)}'' V_x^x \right]_{Te} \left(Pb_{\alpha\sigma(1-x)}'' \right)_i \left(Ga_{(1-z)x}^x Te_{\frac{3}{2}(1-z)x}^x \right)_i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

Аналогічно для p -PbTe:Ga:



2.2. Тверді розчини PbTe-GaTe

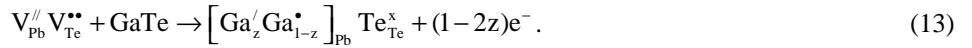
Основними механізмами утворення твердих розчинів PbTe-GaTe за умови диспропорціонування зарядового стану Ga у сполуці GaTe згідно:



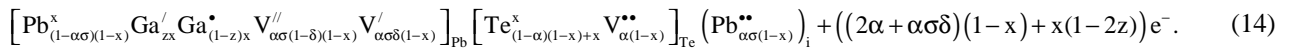
можуть бути заповнення вакансій у катіонній підґратці для p-PbTe чи добудовування підґратки пльомбуму у n-PbTe ($\text{Ga}_{\text{Pb}}^{1-}$, $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{1+}$) (механізм I) і заміщення Ga^{1+} катіонних вакансій ($\text{Ga}_{\text{Pb}}^{1-}$) із одночасним вкоріненням Ga^{3+} у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру

кристалічної ґратки PbTe (Ga_i^{3+}) (механізм II). При чому атоми телуру добудовують аніонну підґратку базової сполуки. Розглянемо більш детально кристалоквазіхімічні формули для цих механізмів утворення твердих розчинів.

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

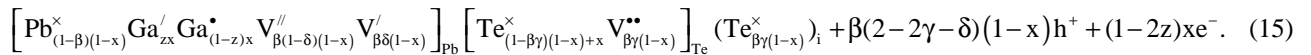


Тоді для **n-PbTe-GaTe** отримаємо кристалоквазіхімічну формулу:



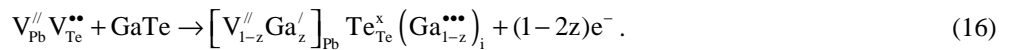
Тут x – мольна частка GaTe.

Аналогічно для **p-PbTe-GaTe**:

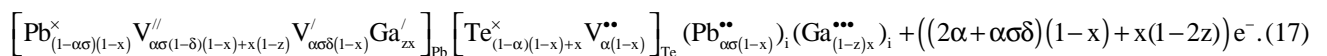


Механізм II. При заміщенні Ga^{1+} катіонних вакансій $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{1-}$ і вкорінення Ga^{3+} у тетраедричні порожнини Ga_i^{***} легуючий кластер запишеться

таким чином:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для **n-PbTe-GaTe**:



Аналогічно для **p-PbTe-GaTe**:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)+(1-z)x}^{//} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}' \text{Ga}_{zx}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{**} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i \left(\text{Ga}_{(1-z)x}^{***} \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ + (1-2z)xe^- \quad (18)$$

2.3. Тверді розчини PbTe-Ga₂Te₃

Розглянемо можливі механізми утворення твердих розчинів PbTe-Ga₂Te₃: заміщення йонами галію позицій плюмбуму з утворенням катіонних вакансій (механізм I) та заміщення Ga 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: Ga_{2/3}³⁺Te²⁻. Легуючий кластер в такому випадку з урахуванням (1) запишеться як:

$$\text{V}_{\text{Pb}}^{//} \text{V}_{\text{Te}}^{**} + \text{Ga}_{\frac{2}{3}}^{***} \text{Te}_{\frac{1}{3}}^{//} \rightarrow \left[\text{Ga}_{\frac{2}{3}(1-z)} \text{Ga}_{\frac{2}{3}z} \text{V}_{\frac{1}{3}}^{//} \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x + \frac{4}{3}zh^+, \quad (19)$$

а кристалоквазіхімічна формула **n-PbTe-Ga₂Te₃**:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x \text{Ga}_{\frac{2}{3}(1-z)x} \text{Ga}_{\frac{2}{3}zx}' \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+\frac{1}{3}x}^{//} \text{V}_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{**} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}^{**} \right)_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)e^- + \frac{4}{3}zxh^+. \quad (20)$$

Тут x – мольна частка Ga₂Te₃.

Аналогічним чином у випадку **p-PbTe-Ga₂Te₃**:

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

Механізм II. При збереженні стехіометрії за металом з розрахунку на 1 атом металу формула легуючої сполуки прийме вигляд: Ga³⁺Te_{3/2}²⁻.

Легуючий кластер з урахуванням (1) буде:

$$\text{V}_{\text{Pb}}^{//} \text{V}_{\text{Te}}^{**} + \text{Ga}_{\frac{3}{2}}^{***} \text{Te}_{\frac{3}{2}}^{//} \rightarrow \left[\text{Ga}_{1-z} \text{Ga}_z \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x \left(\text{Te}_{\frac{1}{2}}^x \right)_i + e^- + 2zh^+. \quad (22)$$

Тоді кристалоквазіхімічна формула **n-PbTe-Ga₂Te₃**:

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

а **p-PbTe-Ga₂Te₃**:

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

III. Результати та їх аналіз

3.1. Леговані кристали PbTe:Ga

Зміна типу провідності в кристалах PbTe:Ga істотно залежить від величини диспропорціювання зарядового стану (z) домішки (рис. 1). Так, для легованих кристалів p-PbTe:Ga при перевазі однократно йонізованих атомів домішки Ga¹⁺ (z > 0,5) характерно тільки збільшення концентрації основних носіїв – дірок (рис. 1, а – крива 3). Перевага ж домішки в зарядовому стані Ga³⁺ (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:Ga 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 Ga³⁺ – тільки збільшення концентрації основних носіїв заряду (рис. 1, б – криві 1, 2).

Таку залежність холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту домішки і величини диспропорціювання 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:Ga, крім домішкових дефектів (Ga_{Pb}¹⁺, Ga_{Pb}¹⁻) (рис. 3, а – криві 1, 2), істотну роль відіграють двозарядні вакансії плюмбуму V_{Pb}²⁻ (рис. 3, а – крива 5), то для n-PbTe:Ga – двократно йонізовані донорні центри – вакансії телуру V_{Te}²⁺ (рис. 3, б – крива 3).

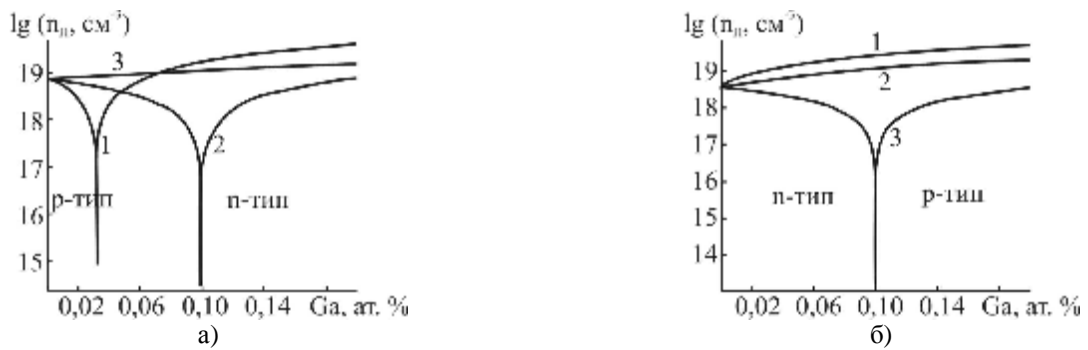


Рис. 1. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) для кристалів p-PbTe:Ga (а) (ат. %: β = 0,013, δ = 0,8, γ = 0,4) та n-PbTe:Ga (б) (ат. %: α = 0,006, δ = 0,8, σ = 0,4) від вмісту леуючої домішки Ga для різних значень величини диспропорціювання її зарядового стану z: 0,10 (1); 0,37 (2); 0,56 (3). Механізм I. Механізм II.

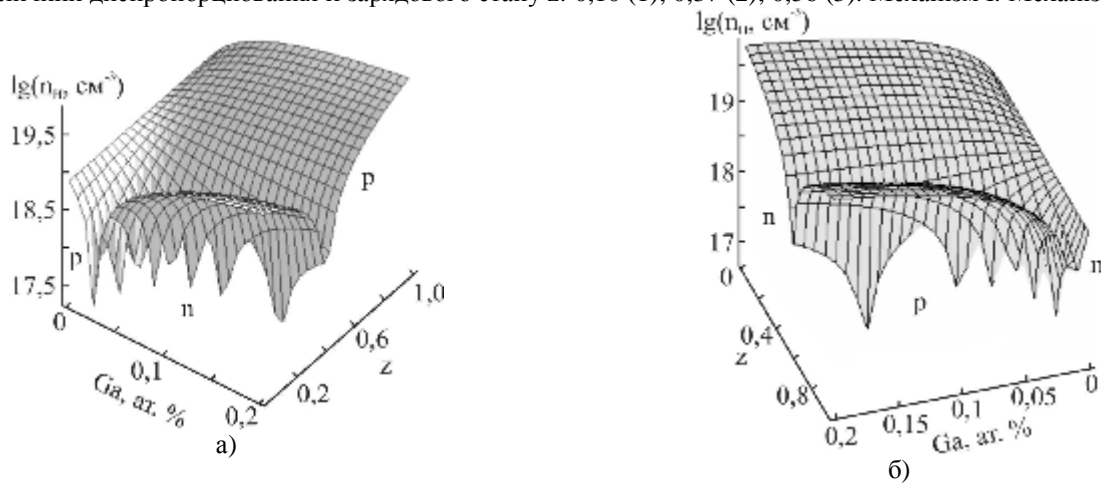


Рис. 2. Просторові діаграми залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) для кристалів p-PbTe:Ga (а) (ат. %: β = 0,013, δ = 0,8, γ = 0,4) і n-PbTe:Ga (б) (ат. %: α = 0,006, δ = 0,8, σ = 0,4) від вмісту домішки Ga і величини диспропорціювання її зарядового стану (z). Механізм I. Механізм II.

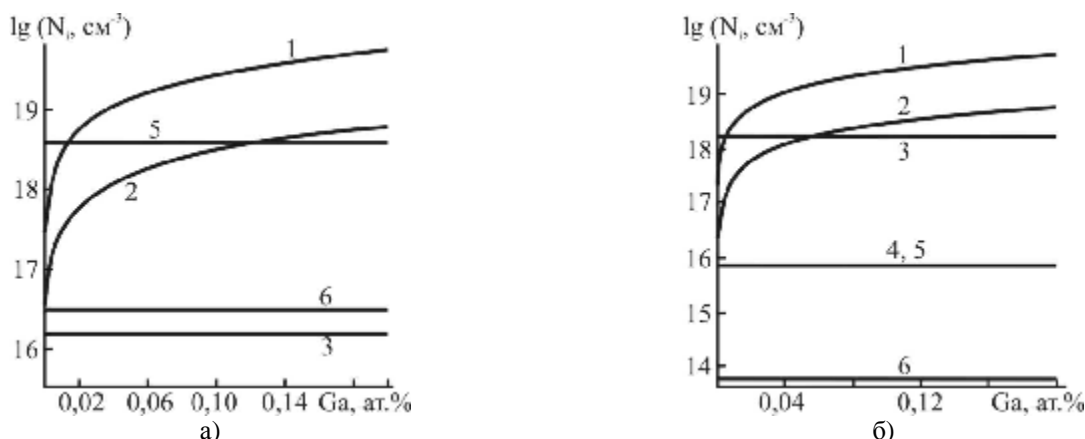


Рис. 3. Залежності концентрації точкових дефектів (N_i) для кристалів p-PbTe:Ga (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) та n-PbTe:Ga (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту легуючої домішки Ga при величині диспропорціювання її зарядового стану $z = 0,1$. Механізм I.

$$N_i: 1 - [Ga_{Pb}^{1+}], 2 - [Ga_{Pb}^{1-}], 3 - [V_{Te}^{2+}], 4 - [Pb_i^{2+}], 5 - [V_{Pb}^{2-}], 6 - [V_{Pb}^{1-}].$$

Зазначимо, що якщо для p-PbTe:Ga концентрації двозарядних вакансій телуру V_{Te}^{2+} й однозарядних вакансій плюмбуму V_{Pb}^{1-} незначні (рис. 3, а – криві 3, б), то для n-PbTe:Ga істотного впливу на холлівську концентрацію не мають такі точкові дефекти: Pb_i^{2+} , V_{Pb}^{2-} і V_{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). Однак

вкорінення домішки в міжвузля (механізм II) повинно призводити до збільшення параметра ґратки, що суперечить експерименту для PbTe:Ga (рис. 4, а), де має місце його зменшення. Це вказує на користь реалізації механізму I, тому що радіус домішки Ga^{3+} (0,062 нм) значно менший, ніж плюмбуму (0,126 нм). Щодо утворення нової фази Ga_2Te_3 , то в кристалах p-PbTe:Ga має місце збільшення концентрації дірок (10) у порівнянні з механізмом заповнення вакансій плюмбуму (3), що не може призвести до реалізації p-n-переходу, що нехарактерно для p-PbTe:Ga (рис. 4, в).

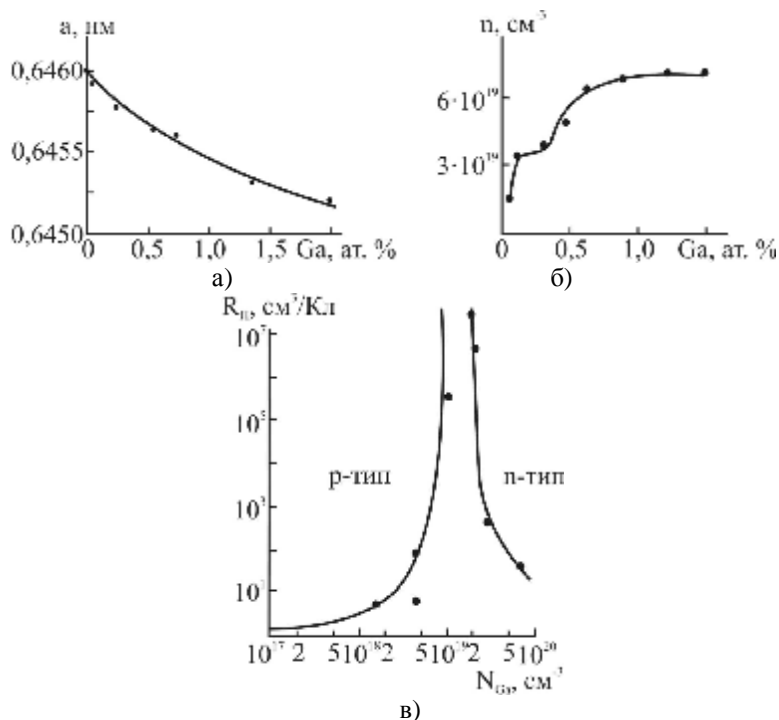


Рис. 4. Залежності параметра ґратки а (а), холлівської концентрації n (б) у кристалах n-PbTe:Ga та коефіцієнта Холла R_H у p-PbTe:Ga (в) від вмісту галію [10, 11].

Зіставляючи дані експерименту (рис. 4, в) і теоретичного розрахунку (рис. 1-2) щодо значень

концентрації легуючої домішки, при якій реалізується зміна типу провідності, визначено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки, що при максимальному значенні відхилення від стехіометрії на боці телуру складає $z \approx 0,10$, а концентрації йонів домішки в різних зарядових станах в цьому випадку: $N_{Ga^{3+}} \approx 0,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ga^{1+}} \approx 0,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, що говорить про значну перевагу тризарядних йонів домішки.

Насичення концентрації носіїв і стабілізація рівня Фермі в легованих кристалах PbTe:Ga (рис. 4, б) можна пояснити диспропорціонуванням зарядового стану домішки в наступній моделі. Домішка спочатку починає розчинятися в основному у вигляді Ga^{3+} , що призводить до росту концентрації електронів і термодинамічного р-n-переходу в матеріалі р-PbTe:Ga (рис. 4, в) чи росту концентрації основних носіїв в n-PbTe:Ga (рис. 4, б). При подальшому легуванні за рахунок утворення Ga^{1+} стабілізується рівень Фермі відносно дії інших донорів і акцепторів, що і визначає насичення в значеннях холлівської концентрації (рис. 4, б).

3.2. Тверді розчини PbTe-GaTe

Отримані кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів для різних механізмів їх утворення (13)-(18) дають можливість розрахувати залежності концентрації точкових дефектів (N) та холлівську концентрацію носіїв заряду (n_H) від вмісту легуючої сполуки GaTe. Характер впливу GaTe на зміну концентрації точкових дефектів і холлівської концентрації твердого розчину PbTe-GaTe суттєво залежить від величини диспропорціонування зарядового стану домішки (z). Так, зокрема, якщо при $z < 0,5$ ($[Ga^{3+}] > [Ga^{1+}]$) виявляється донорна дія (рис. 5), то при $z > 0,5$

($[Ga^{3+}] < [Ga^{1+}]$) – акцепторна. Зауважимо, що це має місце як при реалізації механізму I, так і механізму II. Таким чином, з урахуванням вище сказаного, проаналізуємо домінуючі точкові дефекти для різних механізмів утворення твердих розчинів PbTe-GaTe.

У випадку реалізації механізму I при диспропорціонуванні зарядового стану домішки у співвідношенні $[Ga^{3+}] > [Ga^{1+}]$ ($z < 0,5$) в твердих розчинах р-PbTe-GaTe (рис. 5) при вмісті GaTe до $\sim 0,03$ мол. % домінують акцепторні центри, пов'язані із Ga_{Pb}^{1-} та V_{Pb}^{2-} (рис. 5, а – криві 3, 4). За умови вмісту GaTe більше $\sim 0,03$ мол. % переважають вже донорні дефекти, пов'язані із Ga^{3+} , які у кристалічній ґратці PbTe презентуються як Ga_{Pb}^{1+} (рис. 5, а – крива 2). Таким чином, зміна співвідношень між точковими дефектами Ga_{Pb}^{1-} , Ga_{Pb}^{1+} , V_{Pb}^{2-} обумовлює донорний вплив: зменшення концентрації дірок, зміну провідності з р- на n-тип і подальше зростання концентрації електронів (рис. 5, а – крива 1). Зауважимо, що концентрації точкових дефектів V_{Te}^{2+} , V_{Pb}^{1-} є значно меншими від домінуючих і суттєво не впливають на зміну холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) і тип провідності (рис. 5, а – криві 5, 6). Що стосується особливостей твердих розчинів n-PbTe-GaTe, то слід відзначити наступне: домінуючими точковими дефектами донорного типу є Ga_{Pb}^{1+} та V_{Te}^{2+} (рис. 5, б – криві 2, 5), які обумовлюють зростання концентрації електронів зі збільшенням вмісту GaTe (рис. 5, б – крива 1). Концентрації V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{1-} , Pb_i^{2+} дають значно менший вклад в провідність (рис. 5, б – криві 4, 6, 7).

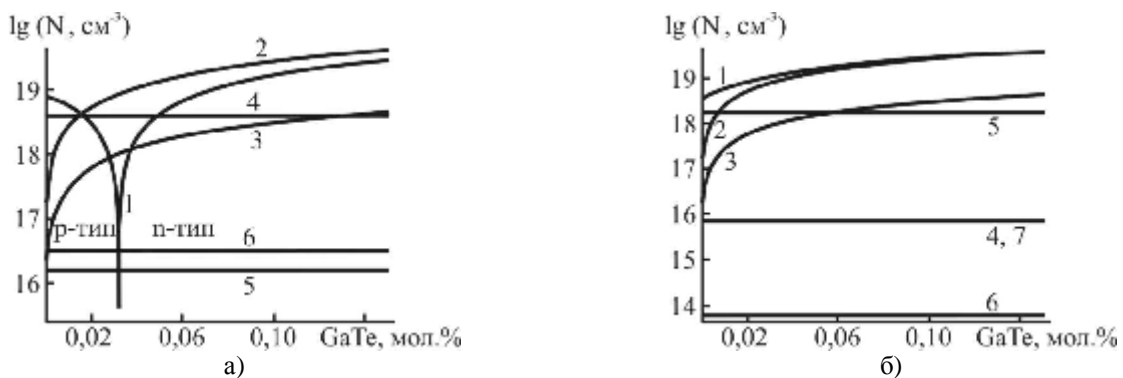


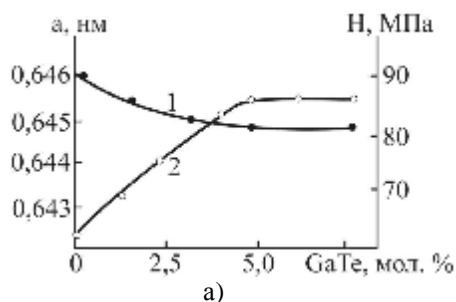
Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду ($1 - n_H$) та концентрації точкових дефектів N_i твердих розчинів р-PbTe-GaTe (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (а) та n-PbTe-GaTe (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (б) при $z = 0,1$ від складу.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

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 Ga_{Pb}^{1+}

на Ga_i^{3+} . При цьому в твердих розчинах PbTe-GaTe донорна дія Ga_i^{3+} є більш значною, що і обумовлює зміну типу провідності для р-PbTe-GaTe або ж зростання концентрації електронів для n-PbTe-GaTe при $z < 0,5$. За умови $z > 0,5$ в

твердому розчині PbTe-GaTe, навпаки, домінують Ga^{1+} (Ga_{Pb}^{1+}), що є причиною зростання концентрації дірок у p-PbTe-GaTe чи зміни типу провідності у n-PbTe-GaTe.

У твердому розчині PbTe-GaTe має місце зменшення параметра ґратки зі збільшенням вмісту галій телуриду (рис. 6, а – крива 1). У цьому ж концентраційному інтервалі величина мікротвердості (Н) зростає (рис. 6, а – крива 2). Подальше збільшення GaTe не призводить до зміни а і Н (рис. 6, а). У зразках твердих розчинів,



одержаних на основі p-PbTe, введення GaTe обумовлює їх електронну провідність. При цьому коефіцієнт термо-е.р.с. змінює знак з позитивного на негативний із тенденцією зменшення абсолютного значення у n-області (рис. 6, б – крива 1). Питома електропровідність в області діркової провідності зі збільшенням концентрації GaTe зменшується (концентрація дірок падає), а у електронній – має тенденцію до зростання (рис. 6, б – крива 2).

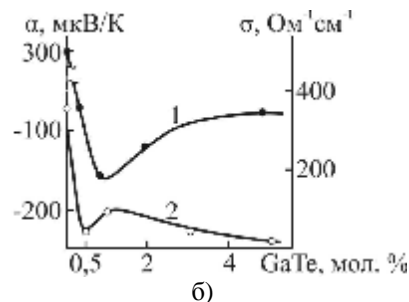


Рис. 6. Залежності **а:** параметра ґратки (1 – а), величини мікротвердості (2 – Н) та **б:** коефіцієнта термо-е.р.с. (1 – α), питомої електропровідності (2 – σ) твердих розчинів PbTe-GaTe від складу [10].

Отже, порівнюючи розрахунки (рис. 5) з експериментальними даними щодо донорної дії домішки в твердих розчинах PbTe-GaTe (рис. 6), можна зробити висновок про те, що реалізується $z < 0,5$. Зменшення параметра ґратки зі збільшенням вмісту домішки у твердих розчинах PbTe-GaTe (рис. 6, а – крива 1) вказує на те, що можливим механізмом їх утворення є заміщення Ga катіонних вузлів кристалічної ґратки p-PbTe або ж добудова катіонної підґратки у n-PbTe (механізм I).

2.3. Тверді розчини PbTe-Ga₂Te₃

Збільшення вмісту Ga₂Te₃ у твердому розчині

PbTe-Ga₂Te₃ обумовлює зменшення параметра ґратки (рис. 7, а – крива 1) і зростання мікротвердості (рис. 7, а – крива 2). Ga₂Te₃ у плюмбум телуриді проявляє акцепторну дію. Згідно [12], при легуванні плюмбум телуриду Ga₂Te₃ в області розчинності, має місце зменшення, питомої електропровідності (σ) та коефіцієнта теплопровідності (χ), а також зростання коефіцієнта термо-е.р.с. (α) для твердих розчинів з р-типом провідності (рис. 7, б).

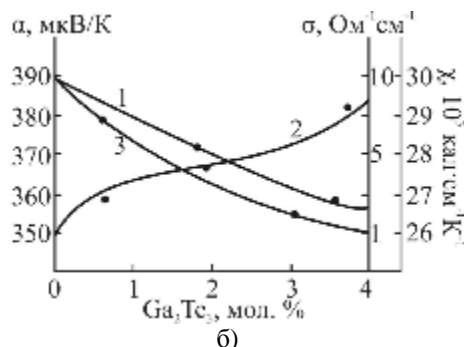
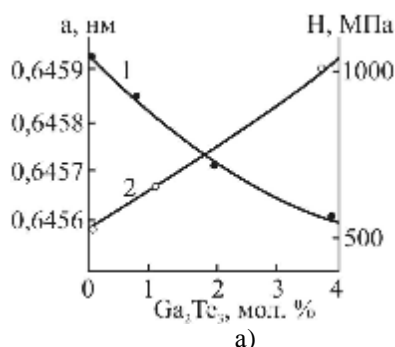


Рис. 7. Залежності **а:** параметра ґратки (1 – а), мікротвердості (2 – Н), **б:** електропровідності (1 – σ), коефіцієнта термо-е.р.с. (2 – α) та коефіцієнта теплопровідності (3 – χ) твердих розчинів PbTe-Ga₂Te₃ від складу [12].

Проаналізуємо дефектоутворення в твердих розчинах PbTe-Ga₂Te₃. При реалізації механізму I (заміщення позицій плюмбуму і утворення катіонних вакансій) має місце зменшення концентрації основних носіїв заряду, зміна типу провідності та зростання концентрації дірок з ростом частки Ga₂Te₃ для n-PbTe-Ga₂Te₃ (рис. 8, а).

При цьому при збільшенні величини диспропорціювання зарядового стану Ga крива термодинамічного n-p-переходу зміщується на бік зменшення вмісту домішки. Для p-PbTe-Ga₂Te₃ відбувається зростання концентрації основних носіїв заряду (рис. 8, в).

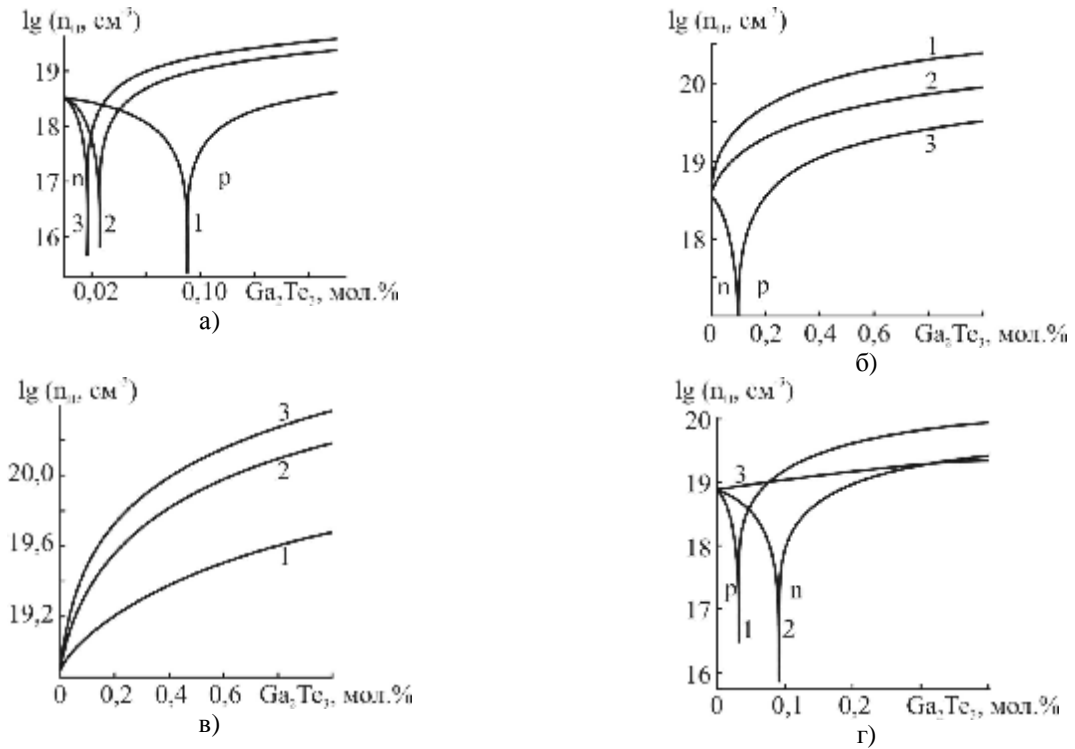


Рис. 8. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду для твердих розчинів n-PbTe-Ga₂Te₃ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (а, б) та p-PbTe-Ga₂Te₃ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (в, г) від складу при реалізації механізму I (а, в) та механізму II (б, г) для різних значень величини диспропорціонування зарядового стану Ga: 0,1 (1); 0,36 (2); 0,56 (3).

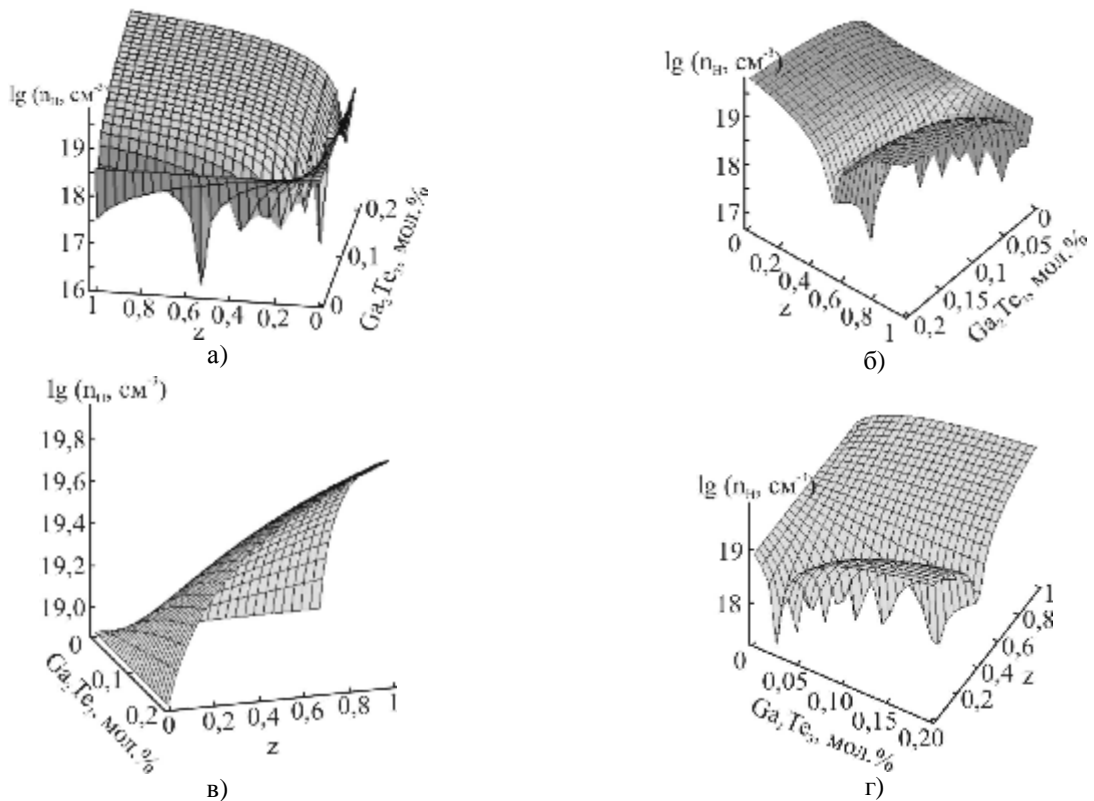


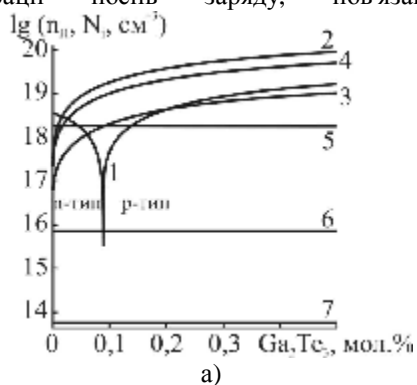
Рис. 9. Просторові діаграми залежності холлівської концентрації носіїв заряду для твердих розчинів n-PbTe-Ga₂Te₃ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (а, б) та p-PbTe-Ga₂Te₃ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (в, г) від складу та величини диспропорціонування зарядового стану Ga (z) при реалізації механізму I (а, в) та механізму II (б, г).

При реалізації механізму II (заміщення позицій пловумбу і утворення міжвузлового телуру) у

n-PbTe-Ga₂Te₃ при $z < 0,5$ холлівська концентрація носіїв заряду помітно зростає зі збільшенням

вмісту домішки (рис. 8, б – криві 1, 2). При $z > 0,5$ має місце термодинамічний n-p-перехід (рис. 8, б – крива 3). У випадку p-PbTe-Ga₂Te₃ при $z < 0,5$ відбувається зменшення концентрації основних носіїв заряду, зміна типу провідності і подальше зростання концентрації електронів з ростом частки Ga₂Te₃ (рис. 8, г – криві 1, 2). При $z > 0,5$ 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-Ga₂Te₃ показана на просторових діаграмах n_H -x-z (рис. 9). Очевидно, що при реалізації механізму II матиме місце збільшення параметра ґратки за рахунок вкорінення атомів телуру в тетраедричні порожнини плумбум телуриду, що не характерно для твердого розчину PbTe-Ga₂Te₃ (рис. 7, а – крива 1). Тому, порівнюючи результати розрахунків (рис. 8-9) з експериментальними даними (рис. 7) щодо впливу Ga₂Te₃, можна зробити висновок про те, що у випадку твердого розчину PbTe-Ga₂Te₃ має місце реалізація механізму I.

Особливості, що спостерігаються у зміні концентрації носіїв заряду, пов'язані з



характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 10). Так, розглянемо детальніше для домінуючого механізму I. У випадку n-PbTe-Ga₂Te₃ найбільший внесок у провідність дають йонізовані атоми домішки на місці плумбуму Ga_{Pb}¹⁺, Ga_{Pb}¹⁻ (рис. 10, а – криві 2, 3) і двозарядні катіонні вакансії V_{Pb}²⁻ (рис. 10, а – крива 4), концентрація яких помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки, та двозарядні аніонні вакансії V_{Te}²⁺ (рис. 10, а – крива 5), концентрація яких зі зміною складу твердого розчину змінюється незначно. Концентрації ж міжвузлового плумбуму Pb_i²⁺ та однозарядних катіонних вакансій V_{Pb}¹⁻ значно менші (рис. 10, а – криві 6, 7). Для кристалів p-PbTe-Ga₂Te₃ зі збільшенням вмісту Ga₂Te₃ спостерігаємо значне зростання концентрації домішкових дефектів Ga_{Pb}¹⁺, Ga_{Pb}¹⁻ (рис. 10, б – криві 2, 3) та двозарядних катіонних вакансій V_{Pb}²⁻ (рис. 10, б – крива 4). При цьому концентрації V_{Te}²⁺, V_{Pb}¹⁻, Te⁰ практично не змінюються (рис. 10, б – криві 5, 7, 8).

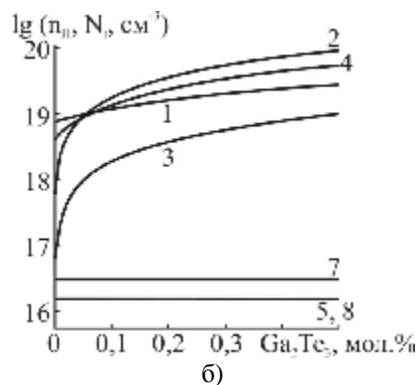


Рис. 10. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду ($1 - n_H$) та концентрації точкових дефектів N_i для кристалів n-PbTe-Ga₂Te₃ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (а) та p-PbTe-Ga₂Te₃ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (б) від вмісту легуючої сполуки Ga₂Te₃. Механізм I.
 N_i : 2 – [Ga_{Pb}¹⁺]; 3 – [Ga_{Pb}¹⁻]; 4 – [V_{Pb}²⁻]; 5 – [V_{Te}²⁺]; 6 – [Pb_i²⁺]; 7 – [V_{Pb}¹⁻]; 8 – [Te⁰].

Висновки

- У рамках кристалохімічних підходів запропоновано механізми легування кристалів PbTe галієм: заміщення, вкорінення і виділення фази Ga₂Te₃. Встановлено, що домінуючим механізмом легуючої дії домішки є заміщення вакансій у катіонній підґратці для p-PbTe:Ga чи добудова катіонної підґратки у n-PbTe:Ga із диспропорціонуванням зарядового стану домішки.
- Знайдено, що за умови [Ga³⁺] > [Ga¹⁺] домішка виступає в ролі донора. При цьому точкові дефекти Ga_{Pb}¹⁺, V_{Te}²⁺ відповідають за термодинамічний p-n-перехід у кристалах p-PbTe:Ga. Визначено концентрації йонів легуючої сполуки, які відповідають зміні типу

провідності у p-PbTe:Ga.

- Отримано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів n-PbTe-GaTe і p-PbTe-GaTe за умови заповнення вакансій у катіонній підґратці (механізм I) і заміщення катіонних вакансій із одночасним вкоріненням у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки PbTe (механізм II). При цьому встановлено, що домінуючим є механізм I.
- Представлено аналіз можливих механізмів утворення твердих розчинів PbTe-Ga₂Te₃. Показано, що домінуючими є дефекти Ga_{Pb}¹⁺, Ga_{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 халькогеном (заміщення йонами галію позицій плумбуму з утворенням катіонних вакансій).

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

Робота виконана в рамках держбюджетної теми № 0107U006768 МОНмолодьспорту України.

Туровська Л.В. – аспірант;
Бойчук В.М. – кандидат хімічних наук;
Борик В.В. – кандидат хімічних наук, викладач.

- [1] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapuhljak. Termoelektrika teluridu svincju ta jogo analogiv (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 2000).
- [2] V.I. Kajdanov, R.B. Mel'nik, I.A. Chernik. Fizika i tehnika poluprovodnikov 7(4), 759 (1973).
- [3] G. S. Bushmarina, B. F. Gruzinov, I. A. Drabkin i dr. Neorganicheskie materialy 23 (2), 222 (1987).
- [4] E. I. Rogacheva, B. A. Efimova, S. A. Laptev. Neorganicheskie materialy 19(2), 204 (1983).
- [5] L.E. Shelimova, V.N. Tomashik, V.I. Gryciv. Diagrammy sostojanija v poluprovodnikovom materialovedenii: sistemy na osnove soedinenij hal'kogenidov Si, Ge, Sn, Pb (Nauka, Moskva, 1991).
- [6] P. G. Rustamov, M. A. Alidzhanov, Ch. I. Abilov. Neorganicheskie materialy 15(7), 1294 (1979).
- [7] S.A. Semiletov. Kristallografija 21(4), 752 (1976).
- [8] S.S. Lisnjak. Neorganicheskie materialy, 32(2), 1913 (1992).
- [9] V.M. Bojchuk, O.V. Tkachik, L.V. Turovs'ka, N.I. Dikun. Fizika i himija tverdogo tila 8(2), 366 (2007).
- [10] A. P. Vejs, V. I. Kajdanov, N. A. Kostyleva i dr. Fizika i tehnika poluprovodnikov 7(5), 928 (1973).
- [11] V.M. Lakeenkov, V.V. Teterkin, F.F. Sizov. Uspehi fizicheskikh nauk 29(5), 757 (1984).
- [12] N.T. Rustamov, M.A. Alidzhanov, Ch.I. Avilov. Neorganicheskie materialy 15(7), 1294 (1979).

L.V. Turovska, V.M. Boychuk, V.V. Boryk

Point Defects and Physicochemical Properties of Crystals in Pb-Ga-Te System

*Physicochemical Institute,
Department of Physics and Chemistry of Solid State
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua*

Based on the analysis of experimental results and calculations based on crystalquasichemical formulae of gallium doped lead telluride crystals type and charge state of the dominant point defects have been specified. The mechanisms of formation of PbTe-GaTe and PbTe-Ga₂Te₃ 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 gallium have been defined. The conditions of thermodynamic n-p-and p-n-conversions have been found.