

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.В. Борик, Н.І. Дикун

Кристалохімічний механізм диспропорціювання зарядового стану домішки Індію у легованих кристалах п्लомбум телуриду $p\text{-PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ і $n\text{-PbTe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{In}$

*Фізико-хімічний інститут; кафедра фізики і хімії твердого тіла
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул.Шевченка, 57, м.Івано-Франківськ, Україна, 76025, e-mail: freik@pu.if.ua*

На основі моделі складного спектра точкових дефектів у кристалах n - і $p\text{-PbTe}$ вперше запропоновано кристалоквазіхімічні формули для різних механізмів легування Індієм: заповнення катіонних вакансій, вкорінення у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Телуру, виділення фази In_2Te_3 з врахуванням диспропорціювання зарядового стану Індію за схемою $\text{In}^{+2} \rightarrow \text{In}_z^{+1} + \text{In}_{1-z}^{+3} + (1-2z)e'$. Розраховано залежності концентрацій точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв струму від вмісту легуючої домішки (In) для різних значень відхилення від стехіометричного складу PbTe , величини диспропорціювання зарядових станів Індію і вакансій у катіонній підгратці та концентрації міжвузлового Телуру.

Ключові слова: п्लомбум телурид, кристалоквазіхімічні формули, легування, точкові дефекти.

Стаття поступила до редакції 12.12.2006; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Пломбум телурид привертає до себе увагу у першу чергу через широке його використання в інфрачервоній техніці і термоелектричних пристроях [1]. Він кристалізується у структурі типу NaCl ($a = 6,461 \text{ \AA}$) і характеризується двосторонньою областю гомогенності. Надлишок Телуру веде до росту p -провідності, а Пломбуму – n -провідності. Власні точкові дефекти, пов'язані із катіонно-аніонним співвідношенням компонентів, у значній мірі визначають не тільки тип провідності, але і концентрацію носіїв струму [1-3]. Легування елементами III групи Періодичної системи (Ga, In, Tl) обумовлює перерозподіл власних точкових дефектів і змінює електронну підсистему кристалу [4].

У даній роботі наведено результати кристалохімічного аналізу механізмів легування Індієм пломбум телуриду з врахуванням диспропорціювання зарядового стану домішки.

I. Фізико-хімічні властивості $\text{PbTe}:\text{In}$

Дані відносно розчинності Індію в PbTe різко відрізняються між собою. У роботі [5] виявили граничну розчинність In при 823 K поблизу 5 ат.%. Ав-

тори [6] дотримуються думки про значно ширшу область існування гомогенної фази: 20-25 ат.% In. На основі прецезійного вимірювання параметра ґратки, встановлено, що з ростом вмісту Індію він зменшується (рис. 1,а).

Моделі, за допомогою яких намагаються пояснити властивості домішки In, розділяються на дві групи. В одній з них Індію розглядається як двозарядний домішковий центр із основним станом $\text{In}^{+2} (4s^1 4p^0)$. В іншій пропонується, що In ($4s^2 4p^1$) є багатозарядним центром із станами $\text{In}^{+1} (4s^2 4p^0)$, In^{+2} і $\text{In}^{+3} (4s^0 4p^0)$ [6, 7]. Стан In^{+2} є енергетично не вигідний, так як енергія Хаббарда для електронів на домішці In від'ємна, тому зміна зарядового стану домішки здійснюється за рахунок переходу електронів $\text{In}^{+2} \rightarrow \text{In}_z^{+1} + \text{In}_{1-z}^{+3} + (1-2z)e'$. При цьому, якщо In^{+2} буде нейтральним дефектом ($\text{In}^{+2} \rightarrow D^0$) у відношенні до катіонної підґратки Pb^{+2} у PbTe , то два інші – зарядженими ($\text{In}^{+1} \rightarrow D^{-1}$ – акцептор; $\text{In}^{+3} \rightarrow D^{+1}$ – донор) [7].

З метою уточнення зарядових станів In у сполучі PbTe авторами [8] проведено прямі експерименти, пов'язані із дослідженнями магнітної сприйнятливості і рентгенівських фотоелектронних спектрів (рис. 2). У стані In^{+2} на домішці Індію є один неспарений електрон, спин якого повинен призводити до появи ланжевенового парамагнетизму. Але вимірю-

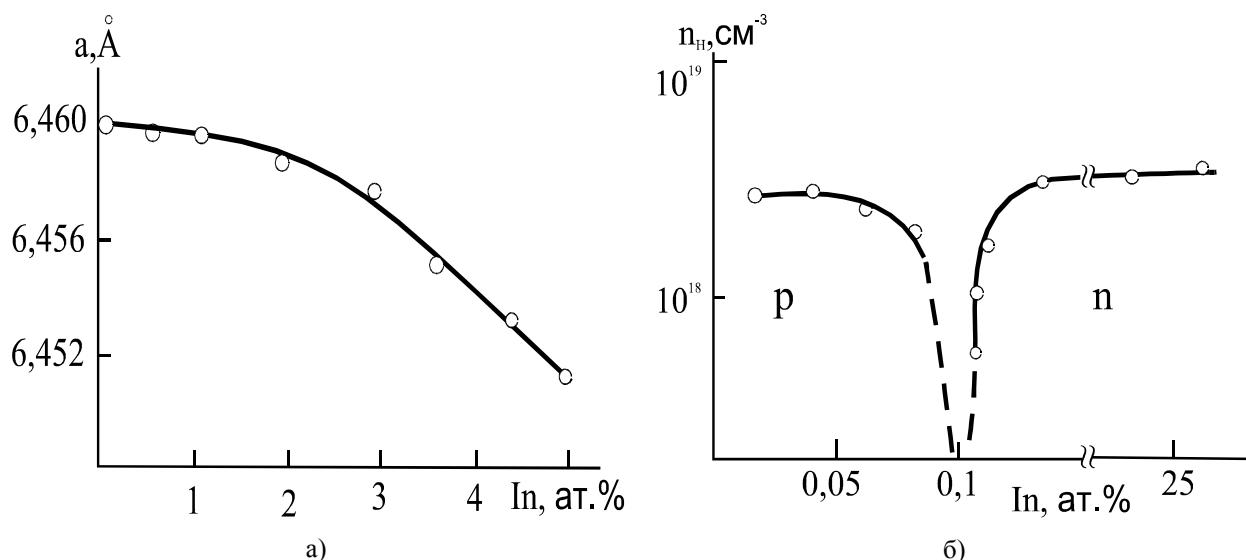


Рис. 1. Залежність параметра ґратки (а), типу провідності і концентрації носіїв заряду (б) від вмісту Індію для р-PbTe<Te>:In.

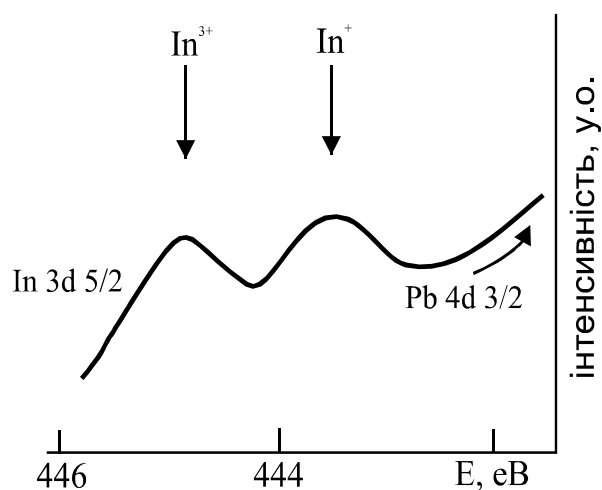


Рис. 2. Рентгенівські фотоелектронні спектри п्लюмбум телуриду із вмістом Індію 1 ат.%.
ІНТЕНСИВНІСТЬ, У.О.

вання магнітної сприйнятливості не виявляє будь-якого парамагнетизму [9]. Тобто дані із магнітної сприйнятливості вказують, що існує механізм спарювання спінів електронів у In.

Рентгенівські фотоелектронні спектри підтверджують дані магнітних вимірювань про існування двох зарядових станів In у кристалах PbTe. Так, зокрема, у спектрах In 3d^{5/2} спостерігається два піки при 443,7 еВ і 445,6 еВ (рис. 2) [9].

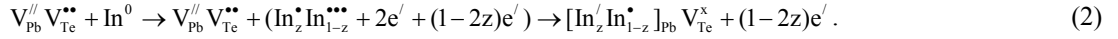
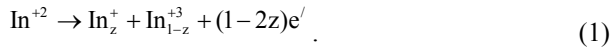
Кристалохімічний аналіз дефектної підсистеми у левовагих Індієм кристалах п्लюмбум телуриду зроблений у роботах [10, 11].

II. Механізми легування і кристалоквазіхімічні формули

Домішка Індію у левованому кристалі PbTe:In може: заміщувати П्लюмбум (заповнювати вакансії у катіонній підґратці для р-PbTe чи добудовувати підґратку П्लюмбуму у n-PbTe) (механізм А); вкорінюватися у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Телуру, які є незайнятими (механізм В); утворювати, крім цього, ще нову фазу In₂Te₃ (механізм С).

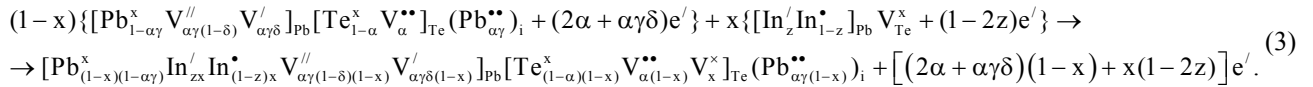
2.1. Механізм А. За умови диспропорціювання зарядового стану Індію

згідно його суперпозиції із антиструктурою основної матриці Індій утворює кластер:



Тут z – коефіцієнт диспропорціювання зарядового стану Індію.

Тоді для n-PbTe<Pb>:In з врахуванням результатів роботи [11] отримуємо кристалоквазіхімічну формулу:



Тут x – атомні долі In, α – відхилення від стехіометрії на бік Pb, γ – вміст міжвузлового Плюмбуму, δ – коефіцієнт диспропорціювання вакансій у катіонній підгратці, Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x – атоми Плюмбуму і Телуру у вузлах кристалічної гратки; V_{Pb}' , V_{Pb}'' – негативні одно- і двозарядні вакансії Плюмбуму; Pb_i'' – позитивні двозарядні міжвузлові ато-

ми Плюмбуму; In'_{Pb} , In''_{Pb} – однозарядні негативно і позитивно атоми Індію у катіонних вузлах кристалічної гратки PbTe; e' –електрон. Рівняння повної електронейтральності для випадку (3) буде:

$$q_n n + q_{V_{\text{Pb}}''} [V_{\text{Pb}}''] + q_{V_{\text{Pb}}'} [V_{\text{Pb}}'] + q_{\text{In}'_{\text{Pb}}} [\text{In}'_{\text{Pb}}] = q_p p + q_{V_{\text{Te}}''} [V_{\text{Te}}''] + q_{\text{Pb}_i''} [\text{Pb}_i''] + q_{\text{In}''_{\text{Pb}}} [\text{In}''_{\text{Pb}}] \quad (4)$$

де $p = 0$, $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + (1-2z)x)$, $[V_{\text{Pb}}''] = A\alpha\gamma(1-\delta)(1-x)$, $[V_{\text{Pb}}'] = A\alpha\gamma\delta(1-x)$, $[\text{In}'_{\text{Pb}}] = Azx$, $[V_{\text{Te}}''] = A\alpha(1-x)$, $[\text{Pb}_i''] = A\alpha\gamma(1-x)$, $[\text{In}''_{\text{Pb}}] = A(1-z)x$,

$q_n = q_{V_{\text{Pb}}'} = q_p = q_{\text{In}'_{\text{Pb}}} = q_{\text{In}''_{\text{Pb}}} = 1$, $q_{V_{\text{Pb}}''} = q_{V_{\text{Te}}''} = q_{\text{Pb}_i''} = 2$ – заряди дефектів.

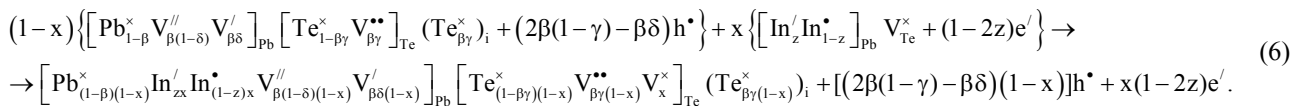
Із врахуванням цього рівняння (4) набуде вигляду:

$$A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + (1-2z)x) + 2A\alpha\gamma(1-\delta)(1-x) + A\alpha\gamma\delta(1-x) + Azx = 2A\alpha(1-x) + 2A\alpha\gamma(1-x) + A(1-z)x \quad (4')$$

Холлівська концентрація $n_H = |n - p|$ у цьому випадку буде:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + (1-2z)x) \quad (5)$$

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, де Z – число структурних одиниць в елементарній комірни, а – параметр гратки. Аналогічно для n-PbTe<Te>:In:



Тут h^* – дірка, β – відхилення від стехіометрії на бік Телуру, Te_i^x – Телур у міжвузлі.

Рівняння повної електронейтральності для випадку (6) буде:

$$q_n n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}''] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] + q_{In_{Pb}'} [In_{Pb}'] = q_p p + q_{V_{Te}''} [V_{Te}''] + q_{In_{Pb}''} [In_{Pb}''], \quad (7)$$

де $n = (1 - 2z)x$, $p = A(2\beta(1 - \gamma) - \beta\delta)(1 - x)$, $[V_{Pb}''] = A\beta(1 - \delta)(1 - x)$, $[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1 - x)$, $[In_{Pb}'] = Azx$, $[V_{Te}''] = A\beta\gamma(1 - x)$, $[In_{Pb}''] = A(1 - z)x$,

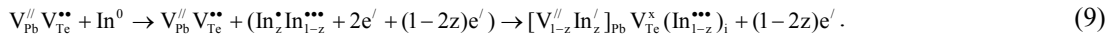
$$q_n = q_{V_{Pb}''} = q_p = q_{In_{Pb}'} = q_{In_{Pb}''} = 1, \quad q_{V_{Pb}'} = q_{V_{Te}''} = 2.$$

$$A(1 - 2z)x + 2A\beta(1 - \delta)(1 - x) + A\beta\delta(1 - x) + Azx = A(2\beta(1 - \gamma) - \beta\delta)(1 - x) + 2A\beta\gamma(1 - x) + A(1 - z)x. \quad (7')$$

Холлівська концентрація у цьому випадку буде:

$$n_H = |A((2\beta(1 - \gamma) - \beta\delta)(1 - x) - (1 - 2z)x)|. \quad (8)$$

2.2. *Механізм В.* Для випадку заміщення In^{+1} катіонних вакансій In_{Pb}' і вкорінення In^{+3} у тетраедричні порожнини In_i''' легуючий кластер запишеться таким чином:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для $n\text{-PbTe} < \text{Pb} > : \text{In}$:

$$(1 - x) \{ [Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)}'' V_{\alpha\gamma\delta}']_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}'']_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}'')_i + (2\alpha + \alpha\gamma\delta)e' \} + x \{ [V_{1-z}'' In_z']_{Pb} V_{Te}'' (In_{1-z}''')_i + (1 - 2z)e' \} \rightarrow \\ \rightarrow [Pb_{(1-\alpha\gamma)(1-x)}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)(1-x)+x(1-z)}'' V_{\alpha\gamma\delta(1-x)}' In_z']_{Pb} [Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}'' V_x^x]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma(1-x)}'')_i (In_{(1-z)x}''')_i + [(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1 - x) + x(1 - 2z)]e'. \quad (10)$$

Рівняння повної електронейтральності для випадку (10) буде:

$$q_n n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}''] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] + q_{In_{Pb}'} [In_{Pb}'] = q_p p + q_{V_{Te}''} [V_{Te}''] + q_{Pb_i''} [Pb_i''] + q_{In_{Pb}''} [In_{Pb}''], \quad (11)$$

де $p = 0$, $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1 - x) + (1 - 2z)x)$, $[V_{Pb}''] = A(\alpha\gamma(1 - \delta)(1 - x) + (1 - z)x)$, $[V_{Pb}'] = A\alpha\gamma\delta(1 - x)$, $[In_{Pb}'] = Azx$, $[V_{Te}''] = A\alpha(1 - x)$, $[Pb_i''] = A\alpha\gamma(1 - x)$, $[In_{Pb}''] = A(1 - z)x$,

$$q_n = q_{V_{Pb}''} = q_p = q_{In_{Pb}'} = 1, \quad q_{V_{Pb}'} = q_{V_{Te}''} = q_{Pb_i''} = 2, \quad q_{In_{Pb}''} = 3.$$

$$A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1 - x) + (1 - 2z)x) + 2A(\alpha\gamma(1 - \delta)(1 - x) + (1 - z)x) + A\alpha\gamma\delta(1 - x) + Azx = 2A\alpha(1 - x) + 2A\alpha\gamma(1 - x) + 3A(1 - z)x. \quad (11')$$

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1 - x) + (1 - 2z)x). \quad (12)$$

Аналогічно для $p\text{-PbTe} < \text{Te} > : \text{In}$:

$$(1 - x) \{ [Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}'' V_{\beta\delta}']_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}'']_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + (2\beta(1 - \gamma) - \beta\delta)h^* \} + x \{ [V_{1-z}'' In_z']_{Pb} V_{Te}'' (In_{1-z}''')_i + (1 - 2z)e' \} \rightarrow \\ \rightarrow [Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+(1-z)x}'' V_{\beta\delta(1-x)}' In_z']_{Pb} [Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x V_{\beta\gamma(1-x)}'' V_x^x]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i (In_{(1-z)x}''')_i + [(2\beta(1 - \gamma) - \beta\delta)(1 - x)]h^* + (1 - 2z)xe'. \quad (13)$$

Рівняння повної електронейтральності для випадку (13) буде:

$$q_n n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}''] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] + q_{In_{Pb}'} [In_{Pb}'] = q_p p + q_{V_{Te}''} [V_{Te}''] + q_{In_{Pb}''} [In_{Pb}''], \quad (14)$$

де $n = (1 - 2z)x$, $p = A(2\beta(1 - \gamma) - \beta\delta)(1 - x)$, $[V_{Pb}''] = A(\beta(1 - \delta)(1 - x) + (1 - z)x)$, $[In_{Pb}'] = Azx$, $[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1 - x)$, $[V_{Te}''] = A\beta\gamma(1 - x)$, $[In_{Pb}''] = A(1 - z)x$,

$$q_n = q_{V_{Pb}''} = q_p = q_{In_{Pb}'} = 1, \quad q_{V_{Pb}'} = q_{V_{Te}''} = 2, \quad q_{In_{Pb}''} = 3,$$

$$A(1 - 2z)x + 2A(\beta(1 - \delta)(1 - x) + (1 - z)x) + A\beta\delta(1 - x) + Azx = A(2\beta(1 - \gamma) - \beta\delta)(1 - x) + 2A\beta\gamma(1 - x) + 3A(1 - z)x. \quad (14')$$

$$n_H = |A((2\beta(1 - \gamma) - \beta\delta)(1 - x) - (1 - 2z)x)|. \quad (15)$$

:

$$\begin{aligned}
 & (1-x)\{[\text{Pb}_{1-\alpha\gamma}^x \text{V}_{\alpha\gamma(1-\delta)}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha\gamma\delta}^{\prime}]_{\text{Pb}} [\text{Te}_{1-\alpha}^x \text{V}_{\alpha}^{\bullet\bullet}]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha\gamma}^{\bullet\bullet})_i + (2\alpha + \alpha\gamma\delta)e^{\prime}\} + x\{[\text{V}_{1-z}^{\prime\prime} \text{In}_z^{\prime}]_{\text{Pb}} \text{V}_{\text{Te}}^x (\text{In}_{1-z}^{\bullet\bullet})_i + (1-2z)e^{\prime}\} \rightarrow \\
 & \rightarrow [\text{Pb}_{(1-\alpha\gamma)(1-x)}^x \text{V}_{\alpha\gamma(1-\delta)(1-x)+x(1-z)}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha\gamma\delta(1-x)}^{\prime} \text{In}_{zx}^{\prime}]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)-\frac{3}{2}(1-z)x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet} \text{V}_x^x \right]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet})_i (\text{In}_{(1-z)x}^x \text{Te}_{\frac{3}{2}(1-z)x}^x) + \\
 & + [(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + x(1-2z)]e^{\prime} + 3x(1-z)h^{\bullet}.
 \end{aligned} \tag{16}$$

Рівняння повної електронейтральності для випадку (16) буде:

$$q_n n + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] + q_{\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}} [\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}] = q_p p + q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}} [\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] + q_{\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}} [\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}], \tag{17}$$

де $p = 3(1-z)x$, $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + (1-2z)x)$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = A(\alpha\gamma(1-\delta)(1-x) + (1-z)x)$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\alpha\gamma\delta(1-x)$, $[\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}] = Azx$, $[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] = A\alpha(1-x)$, $[\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}] = A\alpha\gamma(1-x)$,

$$q_n = q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} = q_p = q_{\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}} = 1, \quad q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} = q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}} = q_{\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}} = 2,$$

$$A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + (1-2z)x) + 2A(\alpha\gamma(1-\delta)(1-x) + (1-z)x) + A\alpha\gamma\delta(1-x) + Azx = 3(1-z)x + 2A\alpha(1-x) + 2A\alpha\gamma(1-x). \tag{17'}$$

$$n_H = |A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + (1-2z)x - 3(1-z)x)|. \tag{18}$$

Аналогічно для p-PbTe<Te>:In:

$$\begin{aligned}
 & (1-x)\{[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta}^{\prime}]_{\text{Pb}} [\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}^{\bullet\bullet}]_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta\gamma}^x)_i + (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)h^{\bullet}\} + x\{[\text{V}_{1-z}^{\prime\prime} \text{In}_z^{\prime}]_{\text{Pb}} \text{V}_{\text{Te}}^x (\text{In}_{1-z}^{\bullet\bullet})_i + (1-2z)e^{\prime}\} \rightarrow \\
 & \rightarrow [\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)+(1-2z)x}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \text{In}_{zx}^{\prime}]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)-\frac{3}{2}x(1-z)}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet} \text{V}_x^x \right]_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i (\text{In}_{(1-z)x}^x \text{Te}_{\frac{3}{2}(1-z)x}^x) + \\
 & + [(2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 3(1-z)x]h^{\bullet} + (1-2z)xe^{\prime}.
 \end{aligned} \tag{19}$$

Рівняння повної електронейтральності для випадку (19) буде:

$$q_n n + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] + q_{\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}} [\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}] = q_p p + q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}} [\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}], \tag{20}$$

де $n = (1-2z)x$, $p = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 3(1-z)x)$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + (1-z)x)$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\beta\delta(1-x)$, $[\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}] = Azx$, $[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] = A\beta\gamma(1-x)$,

$$q_n = q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} = q_p = q_{\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}} = 1, \quad q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} = q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}} = 2.$$

$$A(1-2z)x + 2A(\beta(1-\delta)(1-x) + (1-z)x) + A\beta\delta(1-x) + Azx = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 3(1-z)x) + 2A\beta\gamma(1-x). \tag{20'}$$

$$n_H = |A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 3(1-z)x - (1-2z)x)|. \tag{21}$$

Деякі результати проведених розрахунків концентрації точкових дефектів, а також холлівської концентрації носіїв струму для механізму А на ос-

нові кристалоквазіхімічних формул (3) - (8) наведено на рис. 3-7.

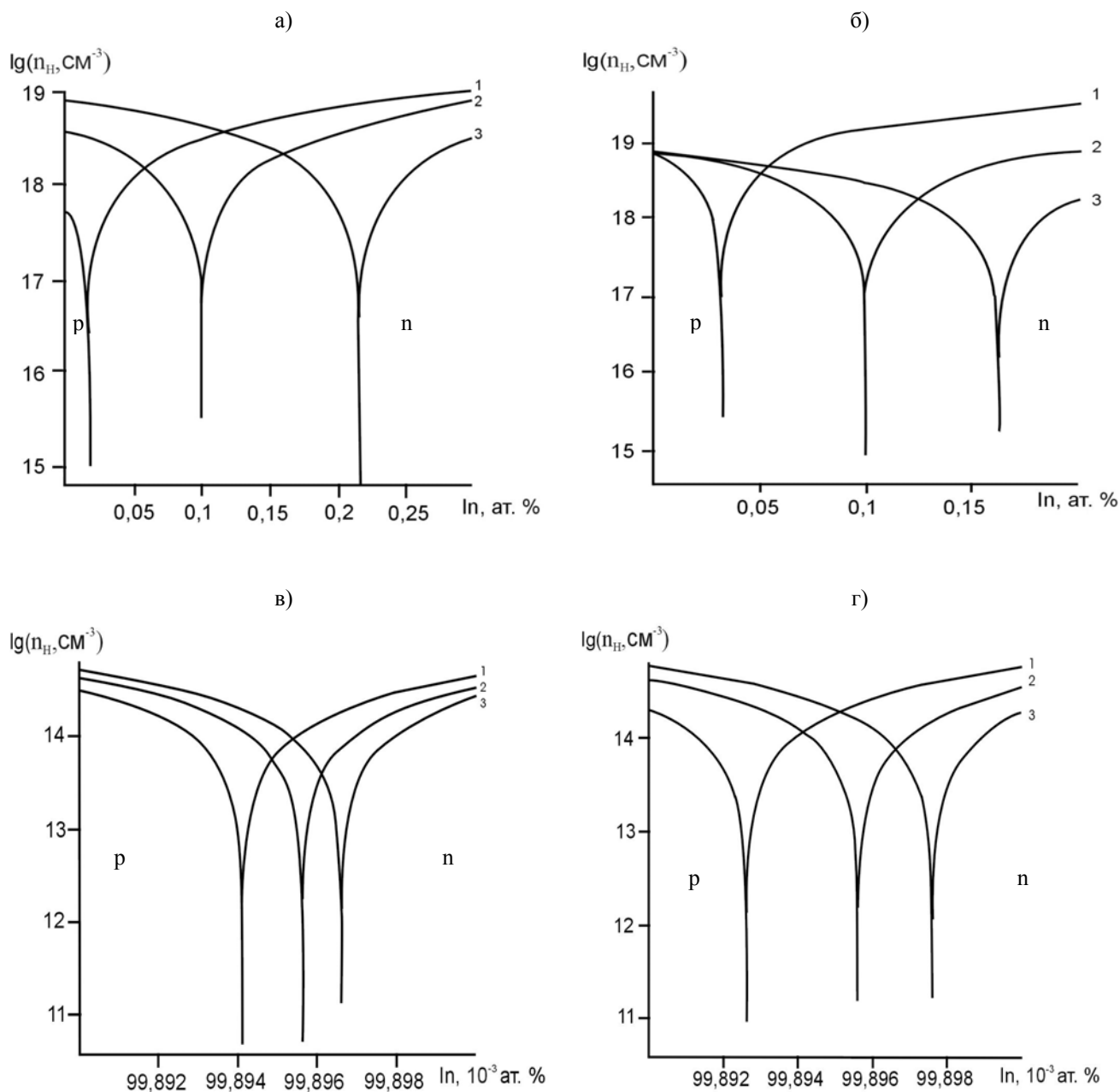


Рис. 3. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) у кристалах $p\text{-PbTe}\langle\text{Te}\rangle\text{In}$ для легування за механізмом А від вмісту легуючої домішки (In) для різних значень: а – початкового відхилення від стехіометрії Te (β , ат.%): 0,001 (1), 0,006 (2), 0,013 (3) при $z=44$ ат.%, $\delta=0,003$ ат.%, $\gamma=0,003$ ат.%; б – величини диспропорціонування атомів Індію (z , ат.%): 10 (1), 37 (2), 42 (3) при $\beta=0,013$ ат.%, $\delta=0,003$ ат.%, $\gamma=0,003$ ат.%; в – величини диспропорціонування вакансій у катіонній підґратці (δ , ат.%): 0,006 (1), 0,003 (2), 0,001 (3) при $\beta=0,013$ ат.%, $z=37$ ат.%, $\gamma=0,003$ ат.%; г – вмісту міжвузлового Телуру (γ , ат.%): 0,006 (1), 0,003 (2), 0,001 (3) при $\beta=0,013$ ат.%, $z=37$ ат.%, $\delta=0,003$ ат.%.

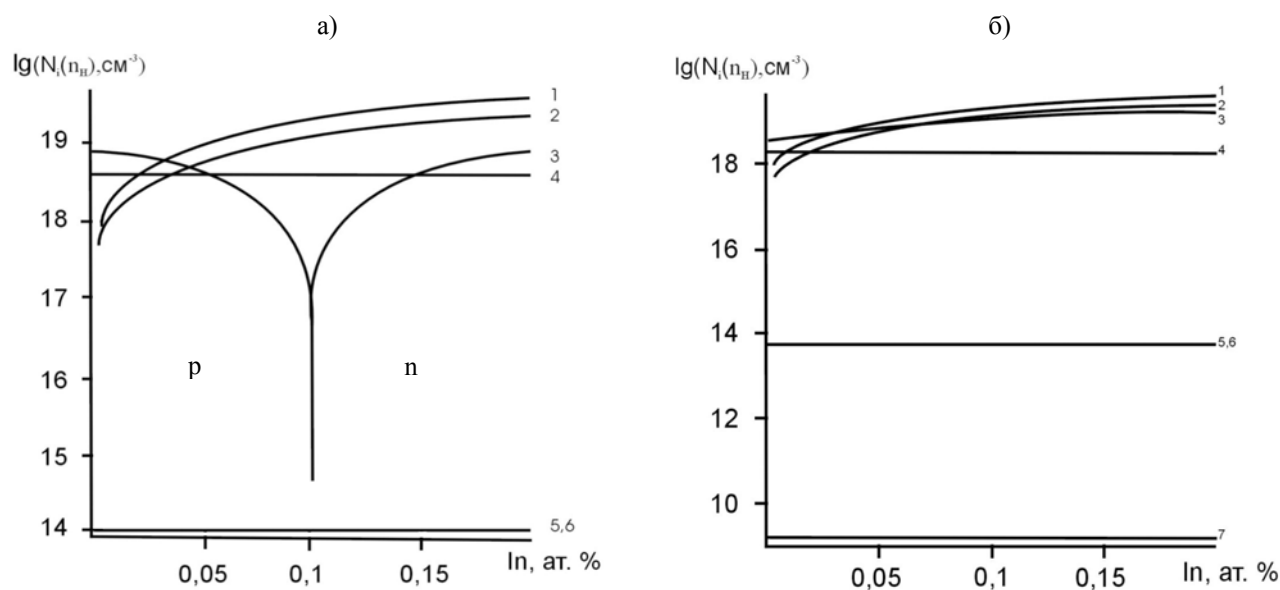


Рис. 4. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду ($3 - n_H$) та концентрації дефектів N_i для легування за механізмом А від вмісту легуючої домішки (ln) для кристалів: а – p-PbTe ($1 - [In_i^{\bullet}]$, $2 - [In'_{Pb}]$, $4 - [V''_{Pb}]$, $5 - [V_{Te}^{\bullet\bullet}]$, $6 - [V'_{Pb}]$) при $\beta=0,013$ ат.%, $z=0,37$ ат.%, $\delta=0,003$ ат.%, $\gamma=0,003$ ат.%; б – n-PbTe ($1 - [In_i^{\bullet}]$, $2 - [In'_{Pb}]$, $4 - [V_{Te}^{\bullet\bullet}]$, $5 - [Pb_i^{\bullet\bullet}]$, $6 - [V'_{Pb}]$, $7 - [V'_{Pb}]$) при $\alpha=0,006$ ат.%, $z=0,37$ ат.%, $\delta=0,003$ ат.%, $\gamma=0,003$ ат.%

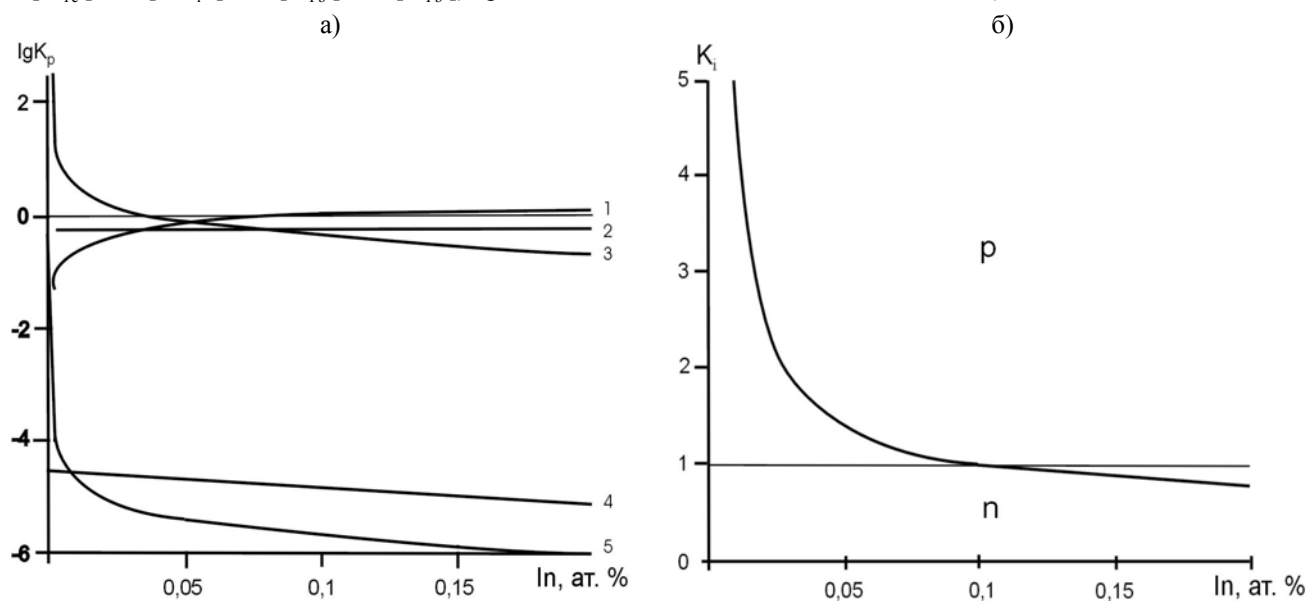


Рис. 5. Розраховані значення а – парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_p : ($1 - K_{In_i^{\bullet}} = \frac{[In_i^{\bullet}]}{2[V_{Pb}^{\bullet\bullet}] + [V'_{Pb}] + [In'_{Pb}]}$, $2 - K_{In'_{Pb}} = \frac{[In'_{Pb}]}{[In_i^{\bullet}] + 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}]}$, $3 - K_{V_{Pb}^{\bullet\bullet}} = \frac{2[V_{Pb}^{\bullet\bullet}]}{[In_i^{\bullet}] + 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}]}$, $4 - K_{V_{Te}^{\bullet\bullet}} = \frac{2[V_{Te}^{\bullet\bullet}]}{2[V_{Pb}^{\bullet\bullet}] + [V'_{Pb}] + [In'_{Pb}]}$, $5 - K_{V'_{Pb}} = \frac{[V'_{Pb}]}{[In_i^{\bullet}] + 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}]}$); б – інтегрального коефіцієнта компенсації $K_i = \frac{[In'_{Pb}] + 2[V_{Pb}^{\bullet\bullet}] + [V'_{Pb}]}{[In_i^{\bullet}] + 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}]}$ у кристалах p-PbTe:In в залежності від вмісту легуючої домішки (ln) для легування за механізмом А при $\beta=0,013$ ат.%, $z=0,37$ ат.%, $\delta=0,003$ ат.%, $\gamma=0,003$ ат.%

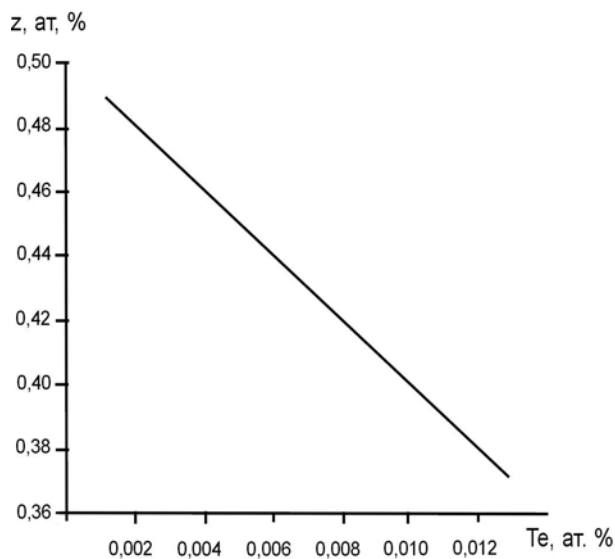


рис. 6: Залежність величини диспропорціонування зарядового стану атомів Індію (z , ат.%) у кристалах $p\text{-PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ від величини початкового відхилення від стехіометрії на бік Te (β , ат.%) для легування за механізмом А при $\delta=0,003$ ат.%, $\gamma=0,003$ ат.%.

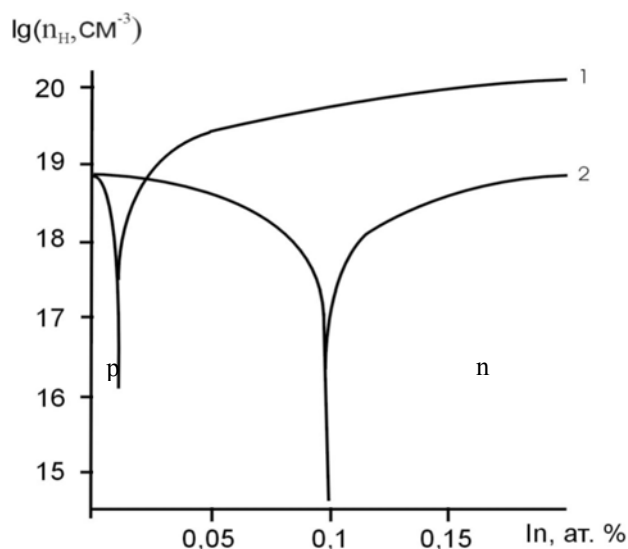


Рис. 7: Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів $p\text{-PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ від концентрації домішки In для механізму А за умов легування: 1 – без утворення нейтральних вакансій Телуру; 2 – з утворенням нейтральних вакансій Телуру при $\beta=0,013$ ат.%, $z=0,37$ ат.%, $\delta=0,003$ ат.%, $\gamma=0,003$ ат.%.

III. Аналіз результатів

У випадку $p\text{-PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ при збільшенні початкового відхилення від стехіометрії на бік Телуру β (рис. 3,а) і величини диспропорціонування атомів Індію z (рис. 3,б) графік залежності холлівської концентрації носіїв заряду, що відповідає термодинамічному p - n -переходу, від вмісту легуючої домішки (In) зміщується в бік більших концентрацій Індію. При збільшенні величини диспропорціонування вакансій у катіонній підґратці δ (рис. 3,в) і вмісту міжвузлового Телуру γ (рис. 3,г) термодинамічний p - n -перехід зміщується в бік менших концентрацій атомів Індію.

Збільшення вмісту Індію у кристалах $p\text{-PbTe}$ (рис. 4,а) веде до зростання концентрації атомів Індію в катіонній підґратці ($\text{In}_{\text{Pb}}^{+1}$, $\text{In}_{\text{Pb}}^{-1}$). При цьому концентрації одно- і двозарядних вакансій Плюмбуму (V_{Pb}^{-2} , V_{Pb}^{-1}) і двозарядних вакансій Телуру (V_{Te}^{+2})

змінюється незначно. Інверсія типу провідності з p - на n -тип має місце в області концентрацій Індію, що відповідає 0,1 ат.%. Відповідно для $p\text{-PbTe}$ із збільшенням вмісту Індію зростають значення холлівської концентрації (n_H) і концентрації атомів Індію в катіонній підґратці ($\text{In}_{\text{Pb}}^{+1}$, $\text{In}_{\text{Pb}}^{-1}$); концентрації одно- і двозарядних вакансій Плюмбуму (V_{Pb}^{-2} , V_{Pb}^{-1}), двозарядних вакансій Телуру (V_{Te}^{+2}) і міжвузлових атомів Плюмбуму (Pb_i^{+2}) практично не змінюються (рис. 4,б).

Для невеликих концентрацій легуючої домішки (до 0,1 ат.% In), згідно рис. 5, домінують некомпенсовані власні акцепторні дефекти (двозарядні катіонні вакансії V_{Pb}^{-2}), які зумовлюють p -тип провідності матеріалу. Із зростанням концентрації Індію зменшуються концентрації акцепторних власних дефектів і збільшуються концентрації донорних домішкових дефектів (позитивнозаряджених атомів Індію в каті-

онній підґратці $\text{In}_{\text{Pb}}^{+1}$), що зумовлює конверсію провідності з р- на n-тип кристалів.

Із збільшенням величини початкового відхилення від стехіометрії (β) в бік Телуру величина диспропорціонування іонів Індію (z) зменшується (рис. 6).

Утворення нейтральних вакансій Телуру для р- $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ веде до зміщення термодинамічного р-п-переходу на бік більших концентрацій легуючої домішки (рис. 7), що задовільняє експериментальним даним (рис. 1,б).

Співставляючи дані експерименту (рис. 1,б) і теоретичні розрахунки (рис. 3,б) щодо значення концентрації легуючої домішки, при якій має місце інверсія типу провідності (0,1 ат. % In), можна визначити величину диспропорціонування атомів Індію ($z=0,37$) при максимальному значенні відхилення від стехіометрії на бік Телуру. Знаючи цю величину, можна вирахувати число різнойменно заряджених атомів Індію, вкорінених в катіонній підґратці:

$$[\text{In}_{\text{Pb}}^{-1}] = Azx \approx 1,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3};$$

$$[\text{In}_{\text{Pb}}^{+1}] = A(1-z)x \approx 1,9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

Залежності холлівської концентрації для механізму В суттєво не відрізняються від механізму А. Проте концентраційні залежності дефектів матимуть дещо інший характер, зокрема різко зростає концентрація двозарядних вакансій Плюмбуму (V_{Pb}^{-2}), що компенсується трьохзарядними позитивними атомами Індію (In^{+3}), вкоріненими в тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Телуру.

Виділення фази In_2Te_3 обумовлює зменшення концентрації електронів за рахунок утворення додаткових вільних дірок для n- $\text{PbTe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{In}$ (формули (3) і (16)) і зростання концентрації основних носіїв заряду за рахунок утворення додаткових вільних дірок для р- $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ (формули (6) і (19)) при збільшенні вмісту легуючої домішки In.

Зауважимо, що якщо для р- $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ концентрації двозарядних вакансій Телуру V_{Te}^{+2} і однозарядних вакансій Плюмбуму V_{Pb}^{-1} є незначними (рис. 4,а – криві 5, 6; рис. 5), і домінують $\text{In}_{\text{Pb}}^{+1}$ та $\text{In}_{\text{Pb}}^{+3}$, то для n- $\text{PbTe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{In}$ суттєвої ролі не відіграють Pb_i^{+2} , V_{Pb}^{-2} , V_{Pb}^{-1} (рис. 4,б – криві 5, 6, 7) при переважанні $\text{In}_{\text{Pb}}^{+1}$, $\text{In}_{\text{Pb}}^{+3}$ та V_{Te}^{+2} (рис. 4,б – криві 1, 2, 4).

Знаючи особливості утворення точкових дефектів, їх вплив на холлівську концентрацію у легованих Індієм кристалах плюмбум телуриду згідно результатів кристалохімічного аналізу (формули (3), (6), (10), (13), (16), (19)), розрахунків (рис. 3 – рис. 7) та порівнюючи їх з експериментом (рис. 1), можна зробити такі висновки. По-перше, всі розглянуті вище механізми легування р- $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ (механізми А, В) якісно добре пояснюють конверсію типу провідності у матеріалі з р- на n-тип із збільшенням вмісту Індію (рис. 1,б, рис. 3 – 7). По-друге, що стосується реалізації механізму В (вкорінення In^{+3} у міжвузля), то потрібно відзначити наступне. Не дивлячись на те, що іонний радіус In^{+3} достатньо малий

($r_{\text{In}^{+3}} = 0,92 \text{ \AA}$), його вкорінення у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Телуру плюмбум телуриду буде призводити до зростання параметра ґратки, що є у протиріччі із експериментом (рис. 1,а). По-третє, що стосується механізму С, то спостережуване зменшення параметра ґратки із збільшенням вмісту Індію у сполуці PbTe (рис. 1,а) добре узгоджується із заповненням Індієм вакансій Плюмбуму у катіонній підґратці р- PbTe (механізм А). Це дійсно так, оскільки середній радіус іонів In^{+1} і In^{+3} складає

$$r_{\text{In}} = 1,09 \text{ \AA},$$

що значно менше від іонного радіуса Плюмбуму ($r_{\text{Pb}} = 1,26 \text{ \AA}$). Слід зауважити, що при цьому є визначальною величина диспропорціонування іонів Індію, яка суттєво залежить від надстехіометричного Телуру – концентрація In^{+1} зменшується із зростанням відхилення від стехіометрії на бік Te (рис. 6). Крім того, реалізації механізму конверсії типу провідності у р- $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ у значній мірі сприяє утворення нейтральних вакансій Телуру (V_{Te}^{\times}) (рівняння (6), рис. 7).

З результатів наших розрахунків щодо утворення фрагментів кристалічної структури типу In_2Te_3 (механізм С, формула (19)) видно, що у випадку р- $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ має місце збільшення концентрації дірок на величину $3x(1-z)h^*$ по відношенню до механізму А (формула (6)). Це веде до росту холлівської концентрації і відсутності реалізації конверсії типу провідності з р- на n-тип, а також до подальшого росту концентрації дірок.

Таким чином, домінуючим механізмом легування слід вважати заміщення Індієм катіонних вакансій у кристалах р- PbTe , або ж забудову катіонної підґратки у кристалах n- PbTe із певним диспропорціонуванням зарядового стану домішки Індію.

Висновки

1. Зроблено аналіз механізмів легування Індієм нестехіометричного плюмбум телуриду: р- $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ та n- $\text{PbTe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{In}$.

2. Запропоновано нову модель точкових дефектів, яка враховує диспропорціонування зарядового стану домішки Індію та кристалоквазіхімічні формули легованих р- $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ та n- $\text{PbTe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{In}$.

3. На основі порівняння результатів експерименту і розрахунку визначено концентрації іонів Індію $\text{In}_{\text{Pb}}^{+1}$ та $\text{In}_{\text{Pb}}^{+3}$ у легованому плюмбум телуриді, яка відповідає конверсії типу провідності у р- $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$.

4. Встановлено, що домінуючим механізмом легуючої дії Індію є заміщення вакансій у катіонній підґратці для р- PbTe , чи добудова катіонної підґратки у n- PbTe із диспропорціонуванням зарядового стану домішки.

Робота виконана згідно кафедрального проекту університету МОН України (Державний реєстраційний номер 0107U006768)

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік АНВШ України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Туровська Л.В. – студент фізико-технічного факультету;
Борик В.В. – провідний патентознавець Фізико-хімічного інституту;
Дикун Н.І. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запыхляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ. 250 с. (2000).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с. (1975).
- [3] Я.Л. Хариф, И.Х. Аветисов, П.В. Ковтуненко. Фізико-хімічний метод определения растворимости Те в PbTe // *Электронная техника: Материалы*, **2**, сс. 72-74 (1984).
- [4] В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, И.А. Черник. Исследование теллурида свинца с примесью индия // *Физика и техника полупроводников*, **7** (4), сс. 759-762 (1973).
- [5] Т.Ю. Батюшкова, Б.А. Ефимова, Е.И. Рогачева. Влияние отклонения от стехиометрии на структуру и свойства сплавов $Pb_{1-x}In_xTe$ // *Неорганические материалы*, **17** (1), сс. 2006-2010 (1981).
- [6] С.А. Белоконь, С.Д. Ларчук, С.В. Пляцко, Ф.Ф. Сизов, В.В. Тетеркин. Поведение примеси индия в монокристаллах теллурида свинца // *Неорганические материалы*, **24** (10), сс. 1618-1622 (1988).
- [7] Ю.Н. Равич, С.А. Немов. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в PbTe и твердых растворов на его основе // *Физика и техника полупроводников*, **36** (1), сс. 3-23 (2002).
- [8] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. Спонтанная диссоциация примесей положительно и отрицательно заряженные состояния // *Физика и техника полупроводников*, **15** (4), сс. 625-648 (1981).
- [9] И.А. Драбкин, М.А. Кванбжов, В.В. Компаниец, Ю.П. Костиков. Зарядовое состояние In в PbTe // *Физика и техника полупроводников*, **15** (7), сс. 1276-1277 (1982).
- [10] Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Л.И. Межиловская. Зарядовое состояние индия и атомные дефекты в кристаллах теллурида свинца, легированных индием // *Неорганические материалы*, **40** (10), сс. 1171-1176 (2004).
- [11] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Кристаллоквазіхімічні формули нестехіометричного пльомбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегуювання // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(2), сс. 366-373 (2007).

D.M. Freik, L.V. Turovska, V.V. Boryk, N.I. Dykun

Crystal-Chemical Mechanism of Dysproportion of Charge State of Admixture of INDIUM in the Crystals of Lead Telluride $p\text{-PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ and $n\text{-PbTe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{In}$

Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

On the basis of model of difficult spectrum of point defects in the crystals of n- and p-PbTe crystal-chemical formulas are first offered for different mechanisms of doping by Indium: filling of cationic vacancies, taking root in the tetrahedral hollows of the dense packing of atoms of Tellurium, selection of the phase In_2Te_3 taking into account the disproportion of charge state after a chart $In^{+2} \rightarrow In_z^{+1} + In_{1-z}^{+3} + (1-2z)e^-$. Dependences of concentrations of point defects are expected that Holl's concentrations of transmitters of current from maintenance of alloying admixture (In) for different values of deviation from the stoichiometric PbTe composition, size of the dysproportion of charge states of Indium and vacancies in cationic sublattice and concentration of interlattice of Tellurium.