

В.В. Борик, Л.В. Туровська, Л.Й. Межиловська

Диспропорціювання зарядового стану домішки та фізико-хімічні властивості легованих кристалів плюмбум телуриду PbTe:Ti

*Фізико-хімічний інститут;
фізико-технічний факультет; 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-PbTe вперше запропоновані кристалоквазіхімічні формули для різних механізмів легування талієм із врахуванням диспропорціювання зарядового стану домішки. Розраховано залежності концентрацій точкових дефектів і холлівської концентрації носіїв струму від вмісту легуючої домішки.

Ключові слова: плюмбум телурид, кристалоквазіхімічні формули, диспропорціювання, легування, точкові дефекти.

Стаття постуила до редакції 12.01.2008; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Плюмбум телурид є базовим матеріалом для створення термоелектричних перетворювачів енергії середньої області температур (500 – 850) К, а також джерел і детекторів випромінювання в інфрачервоному діапазоні оптичного спектра [1 – 3]. Він кристалізується в структурі типу NaCl ($a = 6,452 \text{ \AA}$), що характеризується октаедричними і тетраедричними оточеннями атомів, а також тетраедричними порожнинами (незайняті місця в тетраедричних оточеннях Pb і Te) [3]. PbTe має двосторонню область гомогенності, що складає біля 0,01 ат. % і визначає n- чи p-тип провідності матеріалу [1 – 4]. Аналіз властивостей PbTe, а також розрахунок хвильових функцій валентних електронів дає можливість зробити висновок про перевагу іонного хімічного зв'язку ($\text{Pb}^{2+}\text{Te}^{2-}$). Електрично активні власні точкові дефекти (вакансії й атоми в міжвузлях) створюють енергетичні стани, розміщені за енергіями вище дна зони провідності у випадку дефектів донорного типу (вакансії Телуру V_{Te} , міжвузлові атоми Плюмбуму Pb_i) і нижче стелі валентної зони для акцепторів (вакансії Плюмбуму V_{Pb}) [5 – 8]. Концентрація носіїв струму в нестехіометричних і нелегованих кристалах PbTe значна і може досягати до $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [1 – 3].

Легування плюмбум телуриду відкриває нові можливості модифікації його електронних властиво-

стей, що зв'язані з утворенням глибоких рівнів як у зоні дозволених енергій, так і всередині забороненої зони. Особливий інтерес представляють домішки III групи Періодичної таблиці, зокрема талій, який виступає акцептором [9 – 11]. Встановлено при цьому, що Ti призводить до утворення резонансних станів всередині валентної зони [10, 11].

Незважаючи на досить велику кількість робіт, присвячених дослідженню процесів легування плюмбум телуриду цією домішкою [9 – 11], кристалохімічний аспект цієї проблеми до кінця не з'ясований [12].

В даній роботі розглянуті кристалохімічні механізми легування кристалів n- і p-PbTe талієм із врахуванням складної дефектної підсистеми плюмбум телуриду і диспропорціювання зарядового стану легуючих елементів.

I. Фізико-хімічні властивості

Для кристалів PbTe:Ti спостерігається ефект насичення на залежностях концентрації носіїв від вмісту домішки (рис. 1) [13]. Це вказує на те, що має місце хімічна стабільність рівня Фермі.

Легування талієм плюмбум телуриду n-типу вже при незначних дозах призводить до конверсії провідності з n- на p-тип (рис. 1, г) [19]. Слід зазначити, що якщо параметр ґратки плюмбум телуриду з домішкою Ti зростає [13].

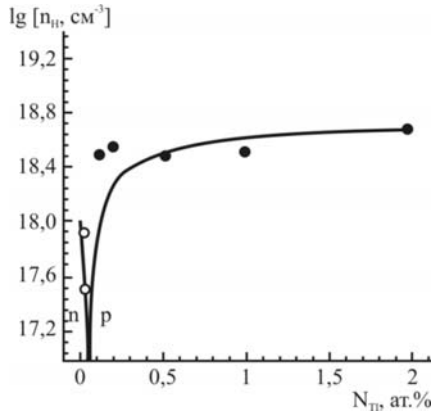
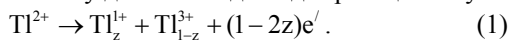


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму від вмісту домішки в n-PbTe:TI [13].

Характер легування PbTe підтверджується і розміщенням енергетичних рівнів валентних електронів атомів домішки і сполуки (рис. 2) [14]. Валентні s- і p-рівні електронів TI енергетично рознесени, при цьому його 6s-рівень розміщений істотно нижче 5p-рівня Te (рис. 2). Тому в кристалічних ґратках плумбум телуриду він виявляє себе як акцептор. Зважаючи на те, що зовнішня оболонка атомів талію має конфігурацію s^2p^1 , у хімічних сполуках у зв'язок може вступати один електрон з p-стану (конфігурація s^2p^1 , валентність +1), або два (конфігурація s^1p^2 , валентність +2) або три (конфігурація s^0p^3 , валентність +3). Таким чином, домішка TI в PbTe може знаходитися в трьох зарядових станах Tl^{1+} , Tl^{2+} , Tl^{3+} . При цьому стан Tl^{2+} буде нейтральним у відношенні до катіонної підґратки PbTe, а два інші – зарядженими (Tl^{1+} – однозарядний акцептор Tl' ; Tl^{3+} – однозарядний донор Tl^*), причому найбільш нестійкими є стан Tl^{2+} . Це і зрозуміло, оскільки в s-оболонці залишається один неспарений (парамагнітний) електрон. Спонтанному диспропорціюванню зарядового стану домішки відповідає реакція типу:



Тут $0, 0 \leq z \leq 1, 0$, e' – електрони.

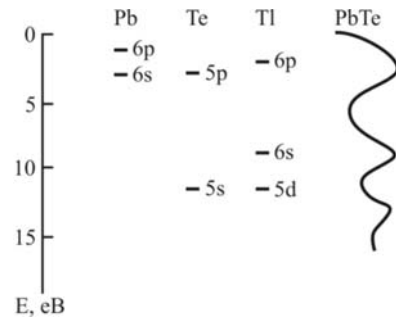


Рис. 2. Енергетичні спектри валентних електронів Pb, Te, TI і PbTe [14].

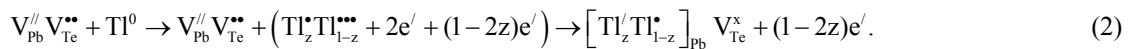
II. Механізми легування і кристалоквазіхімічні формули

Запропонований раніше [12] кристалоквазіхімічний метод опису дефектної підсистеми кристалів полягає в суперпозиції кристалоквазіхімічного кластера й антиструктури основної матриці. Для плумбум телуриду антиструктурою є галеніт $V_{Pb}'' V_{Te}''$, де V_{Pb}'' , V_{Te}'' – вакансії Pb і Te, $'$ і $''$ – негативний і позитивний заряди відповідно.

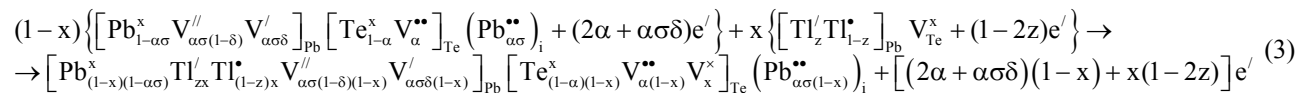
Легування домішками може здійснюватися різними механізмами: заміщення йонами домішки катіонних вакансій (механізм А) чи часткове заміщення катіонних вакансій з одночасним вкоріненням в міжвузля (механізм В).

За умови диспропорціювання зарядового стану домішки, згідно (1), легуючі кластери і кристалоквазіхімічні формули для легованих кристалів n- і p-PbTe будуть наступними.

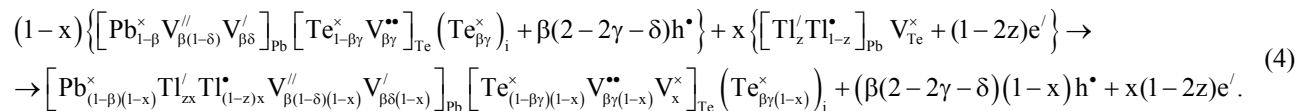
2.1. Механізм А. (заміщення вакансій). Легуючий кластер:



Кристалоквазіхімічні формули для кристалів n-PbTe:TI:



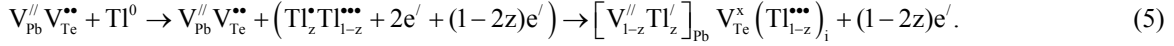
і p-PbTe: TI:



Тут x – частка легуючих кластерів.

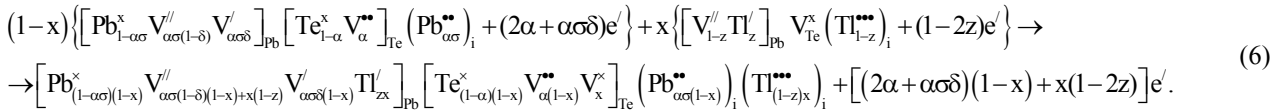
2.2. *Механізм В.* (заміщення і вкорінення). Легуючий кластер при заміщенні однозарядними йонами

домішки катіонних вакансій $TI^{1+} \rightarrow (TI'_z)_{pb}$ і вкоріненні трьохзарядних йонів в міжвузля $TI^{3+} \rightarrow (TI_{1-z}^{***})_i$ буде представлений як:

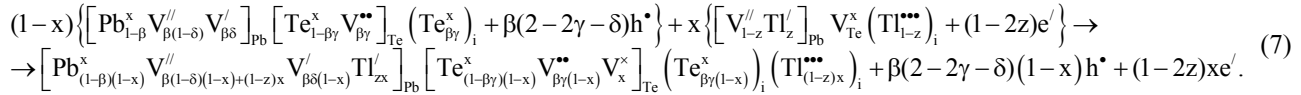


Тоді кристалоквазіхімічна формула для

$n\text{-PbTe:TI}$:



Аналогічно для $p\text{-PbTe:TI}$:



III. Аналіз результатів

Використовуючи кристалоквазіхімічні формули (2) – (7) і рівняння повної електронейтральності, можна розрахувати залежності концентрації дефектів (N), вільних носіїв (n , p) і холлівської концентрації $n_H = |n - p|$ від величини відхилення від стехіометричного складу (α , β), частки легуючої домішки (x) і величини диспропорціонування вакансій Плюмбу (δ), міжвузлових атомів Плюмбу (σ) і Телуру (γ), а також, що дуже важливо в нашому випадку, величини диспропорціонування зарядового стану легуючої домішки (z).

Так, згідно (3), повне рівняння електронейтральності запишеться:

$$q_n n + q_{V_{pb}^{//}} [V_{pb}^{//}] + q_{V_{pb}^{\prime}} [V_{pb}^{\prime}] + q_{TI'_{pb}} [TI'_{pb}] =$$

$$= q_p p + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}] + q_{Pb_i^{**}} [Pb_i^{**}] + q_{TI_{pb}^*} [TI_{pb}^*], \quad (8)$$

де $n = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + (1-2z)x)$, $p = 0$,

$$[V_{pb}^{//}] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x), [V_{pb}^{\prime}] = A\alpha\sigma\delta(1-x),$$

$$[TI'_{pb}] = Azx, [TI_{pb}^*] = A(1-z)x, [V_{Te}^{**}] = A\alpha(1-x),$$

$$[Pb_i^{**}] = A\alpha\sigma(1-x), A = \frac{2Z}{a^3}\alpha \quad (Z - \text{число структурних}$$

одиниць в елементарній комірниці, a – параметр ґратки),

$$q_n = q_{V_{pb}^{//}} = q_p = q_{TI_{pb}^*} = q_{Pb_i^{**}} = 1, q_{V_{pb}^{\prime}} = q_{V_{Te}^{**}} = q_{Pb_i^{**}} = 2.$$

A холлівська концентрація буде рівна:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + (1-2z)x). \quad (9)$$

Аналогічним чином ці залежності будуть виражатися і для інших механізмів легування (4), (6) – (7).

Деякі результати проведених розрахунків представ-

лені на рис. 3 – 6.

Аналіз отриманих даних свідчить про наявність загальних тенденцій у змінах концентрації точкових дефектів і холлівської концентрації носіїв заряду для розглянутих механізмів. Вони полягають у наступному. Конверсія типу провідності в кристалах $p\text{-PbTe:TI}$ істотно залежить від величини диспропорціонування зарядового стану (z) домішки (рис. 3). Так, для легуваних кристалів $p\text{-PbTe:TI}$ при перевазі однократно іонізованих атомів домішки TI^{1+} ($z > 0,5$) характерно тільки збільшення концентрації основних носіїв – дірок (рис. 3, а – крива 3). Перевага ж домішки в зарядовому стані TI^{3+} ($z < 0,5$) веде до початкового зменшення концентрації дірок, реалізації термодинамічного p - n -переходу і подальшого росту концентрації електронів (рис. 3, а – криві 1, 2). Для легуваних кристалів $n\text{-PbTe:TI}$ має місце протилежна залежність. При $z > 0,5$ реалізується n - p -перехід (рис. 3, б – крива 3), а при великій концентрації домішки в стані TI^{3+} спостерігається тільки збільшення концентрації електронів (рис. 3, б – криві 1, 2).

Особливості, що спостерігаються, у зміні холлівської концентрації носіїв заряду (рис. 3, 4), зв'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 5 – 6). Так, зокрема, якщо для кристалів $p\text{-PbTe:TI}$, крім іонізованої домішки (TI^{1+} , TI^{3+}) (рис. 5, а – криві 1, 2), істотну роль відіграють двозарядні вакансії Плюмбу V_{pb}^{2-} (рис. 5, а – крива 5), то для $n\text{-PbTe:TI}$ – двократно іонізовані донорні центри – вакансії Телуру V_{Te}^{2+} (рис. 5, б – крива 3).

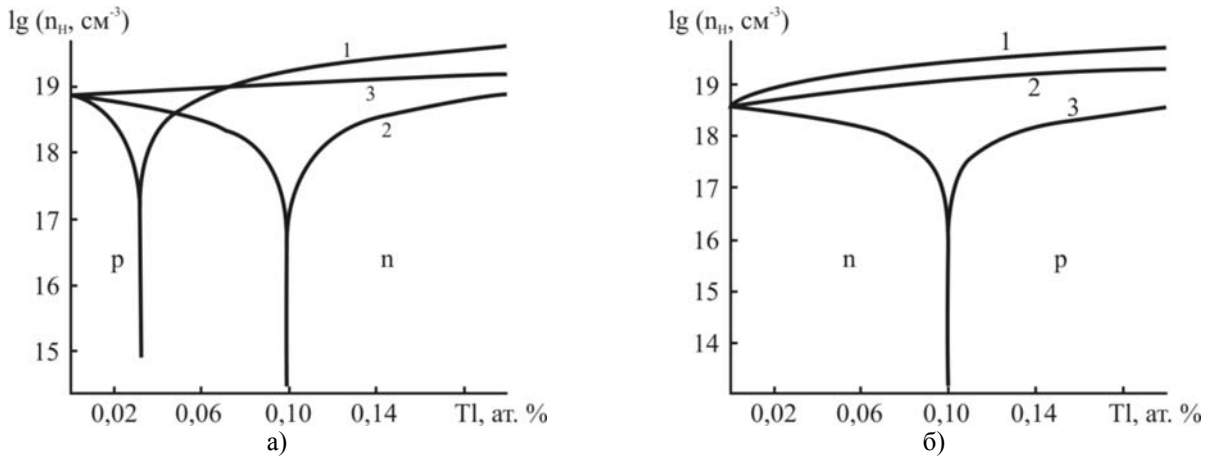


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів p-PbTe:Tl (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$), n-PbTe:Tl (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту легуючої домішки Тl для різного диспропорціонування її заряду z : 0,10 (1); 0,37 (2); 0,56 (3). Механізм А.

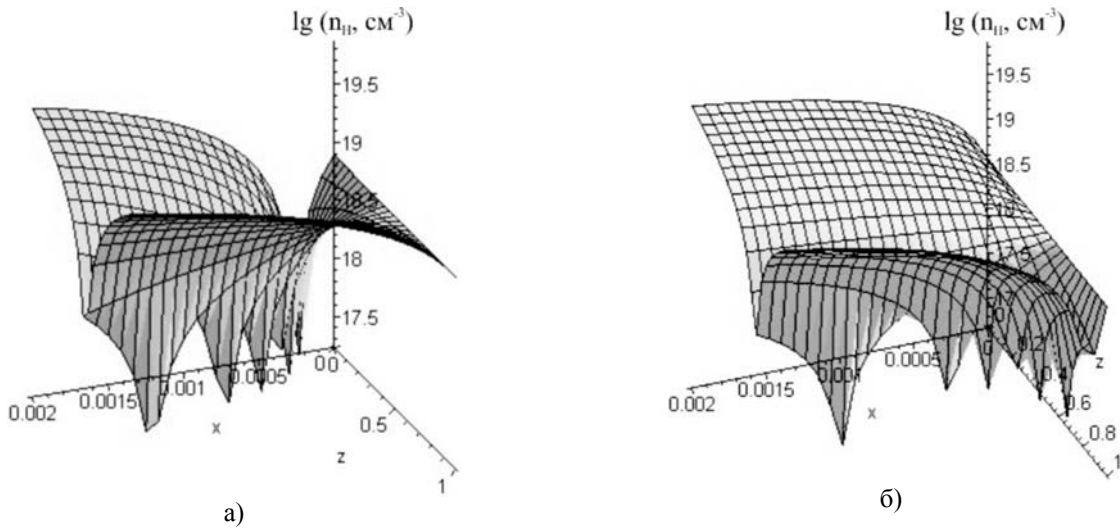


Рис. 4. Залежність холлівської концентрації (n_H) для кристалів p-PbTe:Tl (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) і n-PbTe:Tl (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту домішки Тl і диспропорціонування заряду (z).

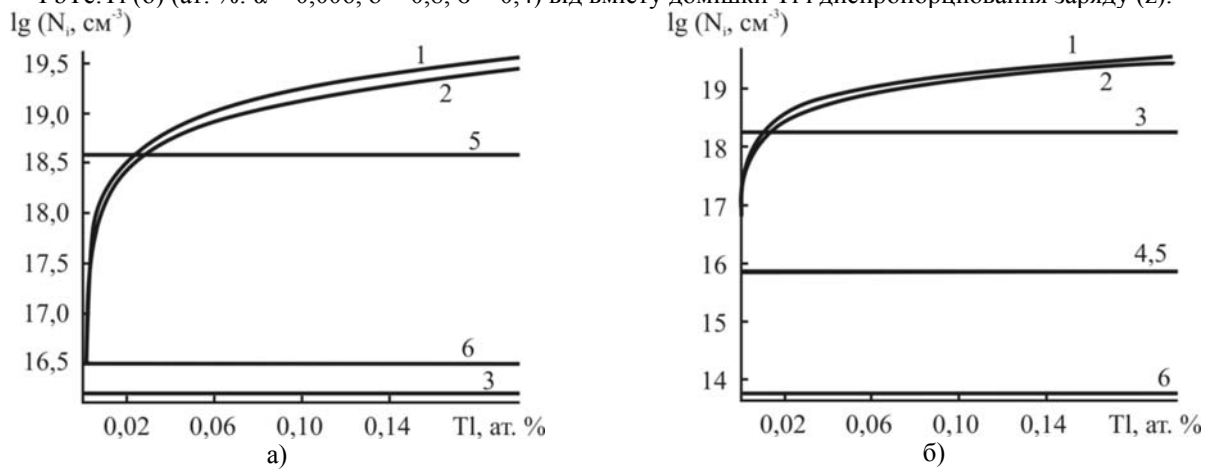


Рис. 5. Залежність концентрації дефектів (N_i) для кристалів p-PbTe:Tl (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$, $z = 56$), n-PbTe:Tl (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$, $z = 56$) від вмісту легуючої домішки Тl N_i : 1 – $[M_{Pb}^{1-}]$, 2 – $[M_{Pb}^{1+}]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 4 – $[Pb_i^{2+}]$, 5 – $[V_{Pb}^{2-}]$, 6 – $[V_{Pb}^{1-}]$. Механізм А.

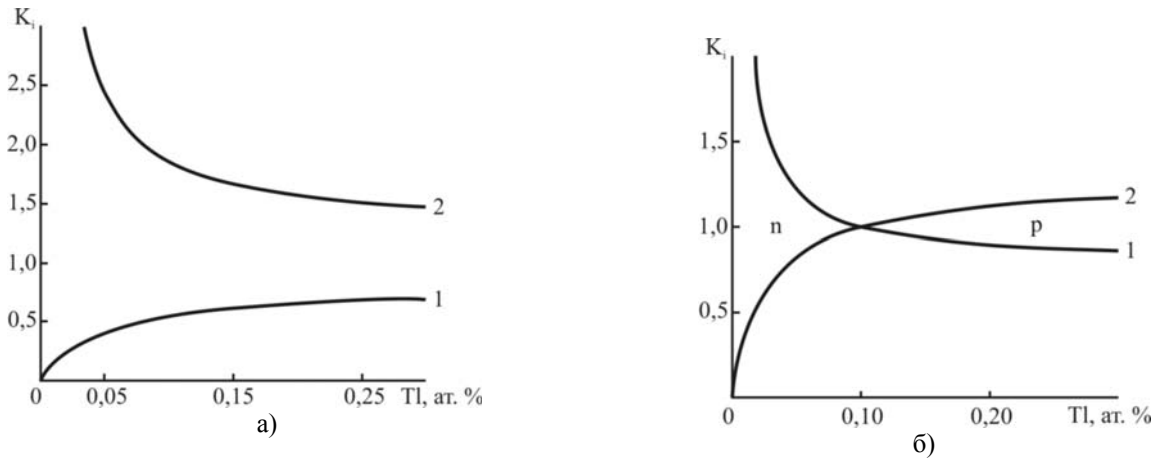


Рис. 6. Залежності парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів (K) від вмісту легуючої домішки Tl для кристалів p-PbTe:Tl (а): $1 - K_p = \frac{[Ti_{Pb}^*]}{2[V_{Pb}^{//}] + [V_{Pb}'] + [Ti_{Pb}']}$, $2 - K_n = \frac{[Ti_{Pb}'] + 2[V_{Pb}^{//}]}{[Ti_{Pb}^*] + 2[V_{Te}^{**}]}$ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$, $z = 56$), n-PbTe:Tl (б): $K_p = \frac{[Ti_{Pb}^*] + 2[V_{Te}^{**}]}{2[V_{Pb}^{//}] + [V_{Pb}'] + [Ti_{Pb}']}$, $2 - K_n = \frac{[Ti_{Pb}']}{[Ti_{Pb}^*] + 2[V_{Te}^{**}] + 2[Pb_i^{**}]}$ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$, $z = 56$). Механізм А.

З розрахованих парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів (рис. 6) видно, що для кристалів p-PbTe:Tl у всій області зміни концентрації відповідальними за p-тип є точкові дефекти Ti_{Pb}^{1-} і V_{Pb}^{2-} (рис. 6, а – крива 2), а для кристалів n-PbTe:Tl до 0,10 ат. % Tl – Ti_{Pb}^{1+} і V_{Te}^{2+} (рис. 6, б – крива 1) і Ti_{Pb}^{1-} при більшому вмісті домішки (рис. 6, б – крива 2).

Залежності холлівської концентрації носіїв струму від величини легуючої домішки для механізму В (заміщення вкорінення) істотно не відрізняються від механізму А (заміщення) (рис. 3). Деякі відмінності

Борик В.В. – провідний патентознавець Фізико-хімічного інституту;
Туровська Л.В. – студент фізико-технічного факультету;
Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.