

УДК 535.3, 535.5

В.М. Бойчук

Кристалоквазіхімічний зміст домішки галію у телуриді свинцю

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Методами кристалоквазіхімії зроблено аналіз механізмів легування домішкою галію кристалічної структури телуриду свинцю. Проаналізовано два можливі механізми легуючого впливу: вкорінення галію у тетраедричні порожнини і заміщення свинцю в октаедричних порожнинах щільної упаковки атомів телуру.

Ключові слова: телурид свинцю, галій, атомні дефекти, кристалоквазіхімія.

Стаття поступила до редакції: 5.10.2001; прийнята до друку 15.08.2002

I. Вступ

Телурид свинцю є базовим матеріалом для створення термоелектричних перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектру [1].

Із літературних джерел [2, 3] відомо, що домішки елементів III групи періодичної системи по-різному впливають на енергетичний спектр електронів у PbTe. Спільною особливістю є стабілізація (піннінг) хімічного потенціалу на домішкових рівнях. Так, талій утворює резонансні стани всередині валентної зони і є акцептором [2]. Індій у PbTe створює різні стани у зоні провідності поблизу її краю і виявляє донорну дію [2]. Легування ж галієм обумовлює

утворення глибоких домішкових рівнів у енергетичному спектрі у Pb-Te і Ga, що забезпечує піннінг рівня Фермі всередині забороненої зони – на 70 меВ нижче від дна зони провідності і діє як донор із нестійкою дією, яка у значній мірі визначається зовнішніми факторами [3]. Кристалохімічна роль цих домішок у кристалічній структурі телуриду свинцю в літературі до кінця не висвітлена [4, 5].

Завданням даної роботи є розробка модельних уявлень про механізм утворення твердих розчинів у системі Pb-Ga-Te на основі кристалоквазіхімічних підходів.

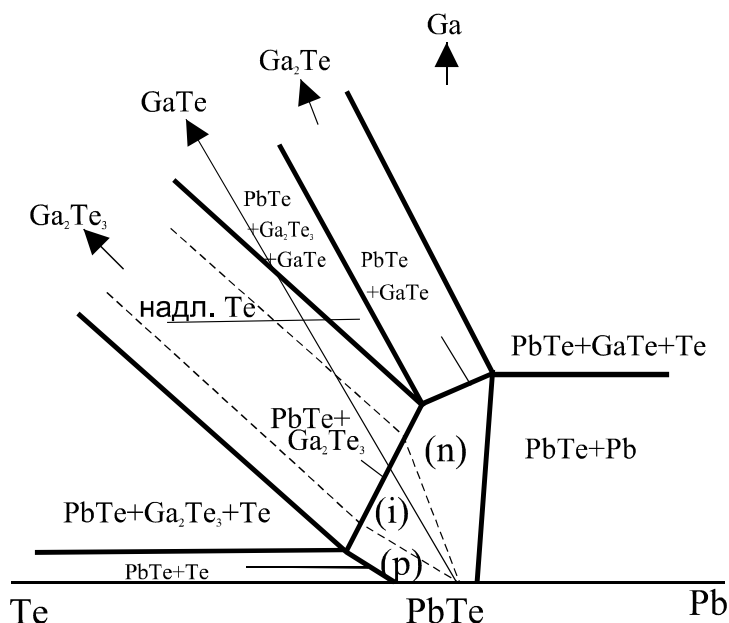


Рис. 1. Фазова діаграма системи Pb-Ga-Te біля точки PbTe [7].

II. Фізико-хімічні властивості системи Pb-Ga-Te

Фазова діаграма потрійної системи Pb-Ga-Te біля

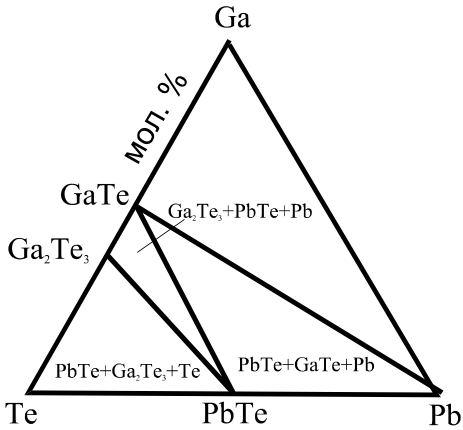


Рис. 2. Схема кінцевої кристалізації у системі Pb-Ga-Te [8].

PbTe до сьогоднішнього часу досконало ще не вивчена (рис. 1). Також не існує єдиної думки щодо границі розчинності Ga у PbTe. Автори [4] вважають такою 1 ат. % Ga, а автори виявили [5] включення другої фази уже при 0,4 ат. %. Кінцева кристалізація у системі Pb-Ga-Te складна і включає утворення багатьох фаз (рис. 2).

У [5] показано, що введення Ga розширює область гомогенності телуриду свинцю, як у бік телуру, так і у бік свинцю (рис. 3), розчинність Ga по розрізу PbTe-GaTe не перевищує 0,3 ат. %.

Легування галієм телуриду свинцю приводить до деякого зменшення параметра ґратки (рис. 4). Концентрація електронів (рис. 5-крива 1),

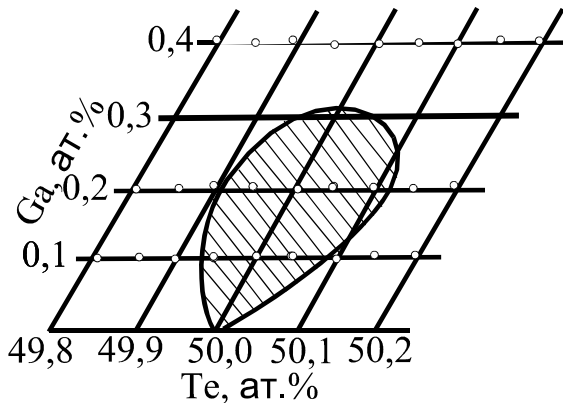


Рис. 3. Область гомогенності PbTe в системі Pb-Ga-Te при 550° С [8].

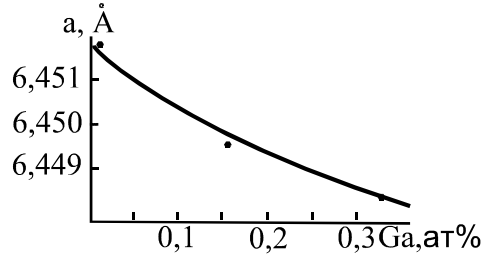
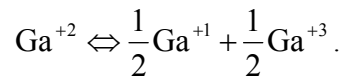


Рис. 4. Залежність параметра ґратки PbTe від вмісту галію.

мікротвердість (рис. 5-крива 2) при цьому зростають. Тенденцію до зростання і ефекту насичення, починаючи 0,3 ат. % Ga, мають також питома електропровідність (σ) та коефіцієнт термо-е.р.с. (рис.5-криві 3, 4).

III. Кристалоквазіхімічний аналіз дефектної підсистеми

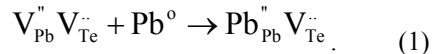
Домішки металів III Б підгрупи у PbTe і його аналогів розчиняються у підґратці Pb^{+2} . На відміну від звичайних донорних і акцепторних домішок вони є центрами з від'ємною енергією Хабарда ($U < 0$) [4]. Це означає, що стан домішки, нейтральний відносно своєї підґратки (+2), нестійкий і повинен спонтанно дисоціювати на +1 і +3, тобто реалізується стан



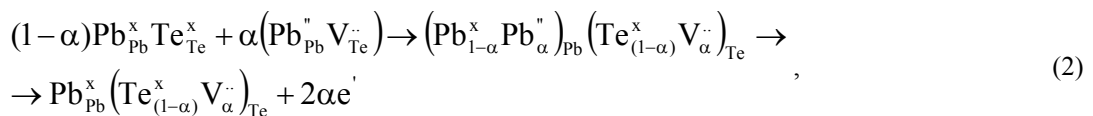
В основу методу кристалоквазіхімії покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури цих сполук [10].

Антиструктурою телуриду свинцю є галеніт $V_{Pb}'' V_{Te}''$, де V_{Pb}'' і V_{Te}'' – двократнозаряджені негативна вакансія свинцю і позитивна вакансія телуру, „'” і „''” – негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічний запис n-PbTe (надстехіометрія свинцю) буде наступним:



Тут „⁰” – нульовий заряд, Pb_{Pb} – свинець у вузлі кристалічної ґратки, Pb^0 – нейтральний атом свинцю. Суперпозиція кластера (1) із квазіхімічною формулою основної матриці $Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x$ описується згідно:



де α – мольні доли легуючої компоненти, „^x” – нейтральний стан атома. Згідно (2) стає очевидним,

що надлишок свинцю призводить до утворення

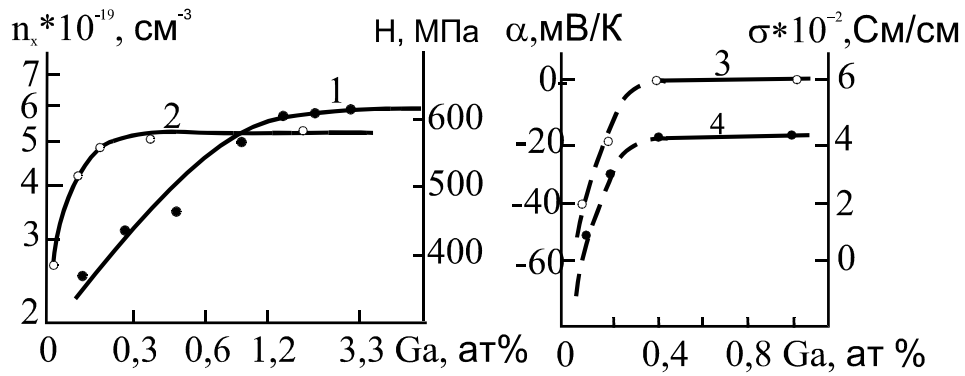
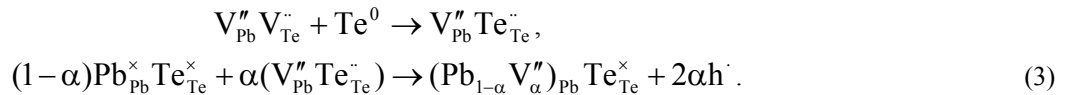


Рис. 5. Залежність концентрації носіїв струму (n-1) [7], мікротвердості (H-2), питомої електропровідності (σ-3) і коефіцієнта термо-е.р.с. (α-4) телуриду свинцю від вмісту галію [5].

додаткових вакансій телуру ($(V_{\alpha}^{\cdot\cdot})_{Te}$) і збільшується концентрація вільних електронів ($2\alpha e'$) які і спричиняють n-тип провідності матеріалу.

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-PbTe (надлишок телуру у

граничах області гомогенності) описується такими представленнями:



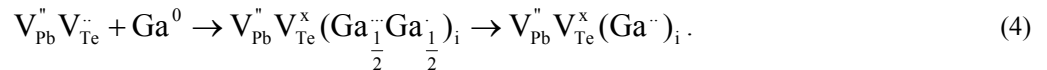
Тут Pb_{Pb}^{\times} , Te_{Te}^{\times} – свинець і телур у вузлах кристалічної ґратки, h^{\cdot} – концентрація дірок. Діркова провідність телуриду свинцю пов'язана із вакансіями у катонній підґратці, та зростанням вільних дірок.

Кристалоквазіхімічними рівняннями можна описати два механізми входження галію у структуру

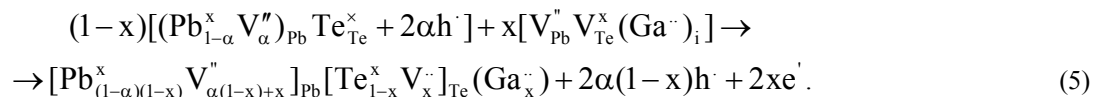
телуриду свинцю: механізм вкорінення (A) та механізм заміщення (B).

Механізм вкорінення (A):

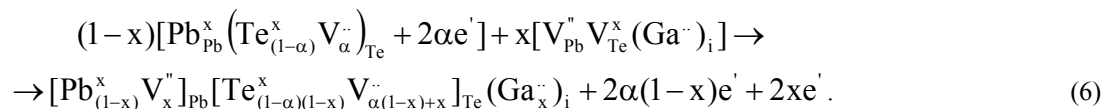
Легуючий кластер матиме вигляд:



Для p-типу провідності PbTe механізм (A) опишеться наступним рівнянням:



Для n-типу провідності телуриду свинцю:

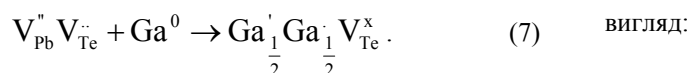


Для власної провідності як діркової, так і для електронної при механізмі вкорінення галію у тетраедричні порожнини в оточенні телуру проявляється донорна властивість галію, тобто

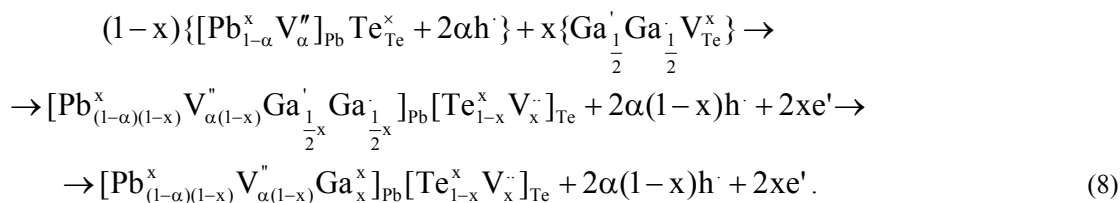
відбувається зростання вільних електронів $2xe'$.

Механізм заміщення (B):

Легуючий кластер буде мати вигляд:



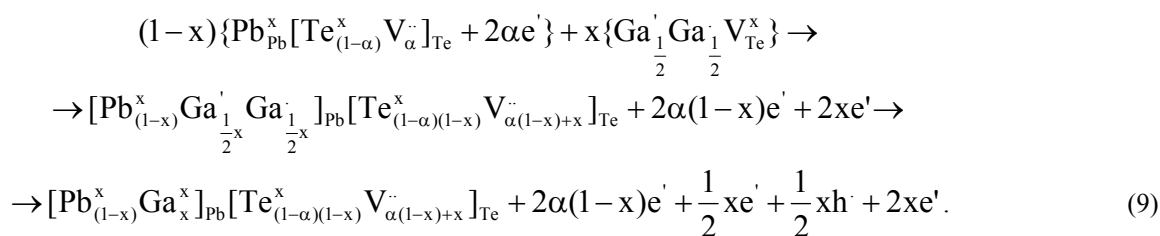
Для р-типу провідності кристалоквазіхімічні рівняння утворення твердого розчину будуть мати



Тут має місце добування катіонної підґратки, виникнення за принципом Ле-Шательє вакансій телуру V_x'' , що буде призводити до зменшення концентрації дірок та зростання вільних носіїв

негативного заряду.

Для n-типу провідності телуриду свинцю отримаємо:



Тут галій добуває підґратку свинцю. З рівняння видно, що зростає концентрація вільних електронів, але різкіше зростання аніонних вакансій $(2\alpha - 2\alpha x < \alpha + x(1-\alpha))$ сумарно буде давати збільшення носіїв від'ємного заряду.

відповідно, легуюча домішка галію є ефективним донором.

Уточнити, який із цих механізмів є переважаючим, можна на основі співставлення кристалохімічних параметрів атомів (таблиця) і експериментальних результатів (рис. 4, 5). Спостережуване на експерименті зменшення параметра ґратки (рис. 4) при початковому введенні галію, підтверджує переважання механізму (В) (8), (9) – заміщення галієм у катіонній підґратці. Це повністю можливо, оскільки ковалентний радіус галію ($r = 1,26\text{Å}$) є меншим за ковалентний радіус свинцю ($r = 1,47\text{Å}$) (таблиця).

IV. Аналіз результатів дослідження

Згідно наведених вище кристалоквазіхімічних механізмів утворення твердих розчинів у системі Pb-Ga-Te, як вкорінення галію у тетраедричні порожнини (5), (6), так і заміщення вакансій свинцю в октаедричних порожнинах (8), (9) щільної упаковки атомів телуру кристалічної структури PbTe,

Таблиця.

Електронна структура та радіуси Pb, Te і Ga [14].

елементи	Pb	Ga	Te
$r, \text{Å}$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	$3d^{10}4s^24p^1$	$4d^{10}5s^25p^4$
Атомні	1,81	1,30	1,42
Ковалентні	1,47	1,26	1,36
Іонні	1,26 (2+)	0,62 (3+)	2,11 (2-)
r_0	1,62	1,16	1,64
r_T	1,46	-	1,34

V. Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні механізми утворення твердих розчинів у системі Pb-Ga-Te.
2. Встановлено, що донорна дія галію може бути зумовлена двома механізмами – заміщенням атомами галію вакансій свинцю і вкоріненням у міжвузля.
3. На основі експериментально спостережуваного зменшення параметра ґратки підтверджено

перевагу механізму заміщення атомами галію вакансій свинцю у катіонній підґратці PbTe.

Автор висловлює подяку науковому керівнику професору Д.М. Фреїку за постановку задачі дослідження, постійну підтримку, цінні зауваження.

Бойчук В.М. – аспірант кафедри фізики твердого тіла

- [1] Ю.Н. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Наука, М., 384 с. (1968).
- [2] В.Н. Кайданов, С.А. Немов, Ю.Н. Равич. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$. // ФТП, **28**(3), сс. 369-393 (1994).
- [3] Б.А. Єкимов, В.А. Богоявленский, Л.И. Рябова, В.Н. Васильков. Особенности фотопроводимости тонких эпитаксиальных слоев n-PbTe(Ga). // ФТП, **35**(5), сс. 524-527 (2001)
- [4] Г.С. Бушмарина, Б.Ф. Грузинов, И.А. Драбкин, Е.Я. Лев, Б.Я. Мойжес, С.Г. Супрун. Изменение носителей тока при легировании PbTe галлием. // Неорган. материалы, **23**(2), сс. 222-227 (1987).
- [5] Е.И. Рогачева, Б.А. Ефимова, С.А. Лаптев. Твердые растворы на основе PbTe в системе Pb-Ga-Te. // Неорган. материалы, **19**(2), сс.204-206 (1983).
- [6] В.М. Лакеенков, В.В. Тетеркин, Ф.Ф. Сизов, С.В. Пляцко, С.А. Белоконь. Поведение примеси Ga в монокристаллах PbTe. // УФЖ, **29**(5), сс. 757-759 (1984).
- [7] А.П. Вейс, В.И. Кайданов, Н.А. Костылева, Р.Б. Мельник, Ю.И. Уханов. Примесные состояния галлия в теллуриде свинца // ФТП, **7**(5), сс. 928-932 (1973).
- [8] Р.С. Ерофеев, В.Н. Овечкина. Поведение Ga в PbTe // Неорган. материалы, **14**(2), сс.243-246 (1978).
- [9] Р.С. Ерофеев. Химическая связь в кристаллах и их физические свойства. Наука и техника, Минск, 52с. (1976).
- [10] С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // Фізика і хімія твердого тіла, **-1**(1), сс. 131-133 (2000).
- [11] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография, **21**(4), сс. 752-758 (1976).
- [12] Г.С. Бушмарина и др. Особенности легирующего действия Ga у PbTe и твердых растворах PbTe-SnTe. // Неорган. материалы, **16**(12), сс. 2136 (1980).
- [13] С.А. Белоконь, Л.Н. Верещагіна, И.И. Иванчик, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Характер изменения свойств PbTe<Ga> при изменении степени легирования. // ФТП, **7**(5), сс. 928-932 (1973).
- [14] Г.С. Бушмарина, Б.Ф. Грузинов, И.А. Драбкин, Е.Я. Лев, И.В. Нельсон. О стабилизации уровня Ферми в сплавах $Pb_{1-x}Ge_xTe$, легированных Ga. // ФТП, **11**(10), с. 1874-1881 (1977).
- [15] Е.П. Скипетров. Стабилизация донорного действия галлия в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$, облученных электронами. // ФТП, **29**(8), сс. 1416-1423 (1995).

V.M. Boychuk

Crystall-Quasichemical Sense of Gallium Impurity on Lead Telluride

Vasyk Stefanyk Prekarpathian University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000

The analyse of doped mechanism gallium impurity on crystall structure of lead telluride by crystall-quasichemical methods is provide. The two possible mechanisms of doping influence are analyzing: implantation of gallium on tetrahedral space and substitution of lead on octahedral space of compact packing by tellurium atoms.