

Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Г.Д. Матеїк

Фізико-хімічні властивості і атомні дефекти у кристалах телуриду свинцю, легованих талієм

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

На основі аналізу залежностей „склад-властивості” у системі PbTe-Tl запропоновані можливі кристалоквазіхімічні механізми утворення дефектів: заповнення талієм вакансій телуру (антиструктурні дефекти); вкорінення талію; утворення комплексу „вакансія телуру – міжвузловий атом талію”.

Ключові слова: телурид свинцю, дефекти, легування

Стаття поступила до редакції: 19.05.2003; прийнята до друку: 12.09.2003.

I. Вступ

Увага дослідників до вивчення телуриду свинцю привернута у зв'язку із широким спектром практичного використання: термоелектричні перетворювачі енергії у діапазоні до 850 К [1,2]; джерела і детектори електромагнітного випромінювання в інфрачервоній області оптичного спектру [1,3].

Телурид свинцю кристалізується з ґраткою типу NaCl, яка є характерною для іонних кристалів [4]. Природа хімічного зв'язку є складною і наближається до іонно-ковалентно-металічного. За умови реалізації тільки іонного зв'язку можна стверджувати, що двовалентний атом свинцю віддає два електрони на зв'язок із атомами телуру і залишається у вигляді іона Pb^{+2} , а атоми телуру мають двозарядний від'ємний заряд Te^{-2} . Іонність ґратки виявляється і у значній (на порядок величини) різниці між статичною ϵ_0 і високочастотною ϵ_∞ діелектричними проникностями (414 і 33 відповідно [4]).

PbTe кристалізується із значним відхиленням від стехіометричного складу і двосторонньою областю гомогенності. Це є причиною створення великої кількості (10^{18} - 10^{19}см^{-3}) електричноактивних власних дефектів – вакансій у підґратці металу і халькогену [4].

Велике значення статичної проникності ϵ_0 при малій ефективній масі за рахунок некулонівської частини потенціалу створюють глибокі і резонансні стани в енергетичному спектрі електронів основної матриці [5]. Домішки елементів третьої групи Періодичної системи по-різному впливають на зонну структуру PbTe. Так, індій створює резонансні рівні в

зоні провідності поблизу її краю і виявляє донорну дію [5]. Легування галієм веде до утворення глибоких домішкових рівнів, що забезпечує піннінг рівня Фермі всередині забороненої зони і діє як донор [5]. Талій, на відміну від них, є глибоким акцептором і утворює резонансні стани всередині валентної зони [5].

Багаточисельні дослідження легованих талієм кристалів PbTe [5-15] показали, що для них є характерною надпровідність із незвично високою для напівпровідників критичною температурою, резонансне розсіювання дірок, низькотемпературна теплоємність аномалії опору (подібно до ефекту Кондо), сильна самокомпенсація акцепторної дії талію власними дефектами. Не дивлячись на це, на даний час кристалохімічна роль талію у кристалічній структурі телуриду свинцю в літературі до кінця не вивчена.

У даній роботі на основі кристалоквазіхімічних підходів [19] запропоновані моделі дефектної підсистеми у легованому талієм телуриді свинцю.

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

Фазова діаграма системи Pb-Tl-Te поблизу розрізу представлена на рис. 1 [16]. Встановлено, що розріз PbTe-Tl – квазібінарний переріз потрійної системи Pb-Tl-Te. Лінія ліквідуса, що відповідає первинному виділенню PbTe, продовжується до 55 ат.% Tl. Ефект при 865 К відповідає початку спільної кристалізації PbTe і δ -фази. Крива АІВ відповідає розшаруванню розплаву на дві рідини. На кривій АІВ починається виділення кристалів δ -фази

($L_1 \rightarrow L_2 + \delta$). Крива АШВ відповідає початку прямої кристалізації δ -фази з розплаву ($L_2 \rightarrow \delta$).

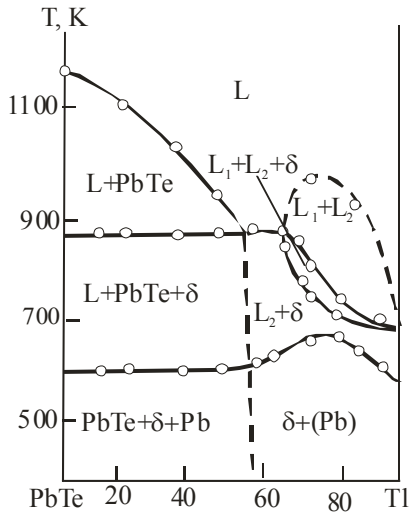


Рис. 1. Фазова T-X діаграма розрізу PbTe-Tl системи Pb-Tl-Te [16].

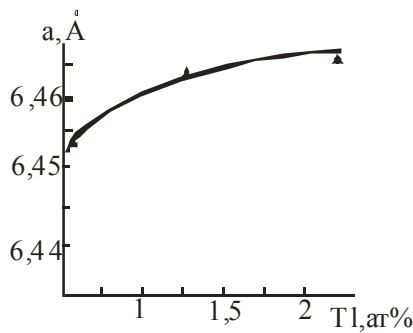


Рис. 2. Залежність параметра ґратки телуриду свинцю від вмісту талію [18].

Границя розчинності Tl у PbTe згідно даних [16] не виявлено. Згідно даних робіт [5,17] вона сягає до 2 ат% Tl. Більше того, талій розширює область гомогенності PbTe як з боку свинцю, так і з боку телуру [16].

Легування талієм телуриду свинцю призводить до збільшення параметра ґратки (рис. 2) [18]. Концентрація носіїв струму складним чином залежить від вмісту легуючої домішки (рис. 3) [17]. Для неї є характерною тенденція до насичення, причому граничні концентрації $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ у декілька разів нижчі розчинності талію. Більше того, зразки із малим вмістом талію змінюють тип провідності із n- на p-тип (рис. 3).

III. Кристалоквазіхімічні рівняння утворення дефектів

Акцепторну дію домішки талію у кристалічній

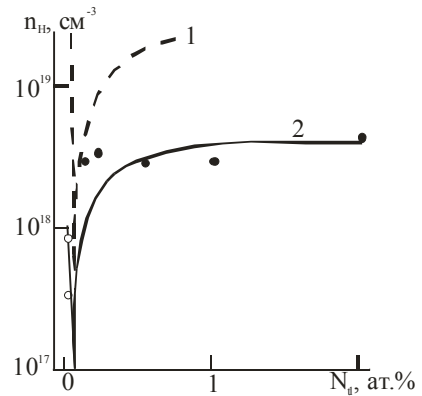


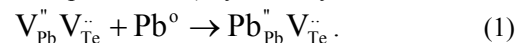
Рис. 3. Залежності концентрації носіїв струму від концентрації талію у кристалах, гранично насичених при $T = 920 \text{ K}$. 1- крива за моделлю утворення двократно заряджених вакансій телуру $V_{\text{Te}}^{..}$ і міжвузлових атомів талію Pb_i^+ ; 2- крива за моделлю утворення $V_{\text{Te}}^{..}$, Pb_i^+ і комплексів $[\text{V}_{\text{Te}}^{..} \text{Pb}_i^+]$; ●○ – експеримент, ○ – n-тип, ● – p-тип [8].

ґратці з позицій кристалохімії можна пояснити за наступних умов: утворення антиструктурних дефектів Pb_i^+ (механізм А – заповнення вакансій телуру); вкоріненням талію у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру (механізм В – міжвузловий атом Pb_i^+); утворення комплексу „вакансія телуру – міжвузловий іон талію” (рис. 4).

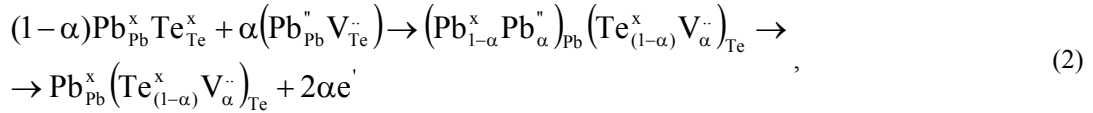
Механізми утворення дефектів у цьому випадку зручно описувати кристалоквазіхімічними рівняннями. В основу методу покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури основної матриці [19].

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

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

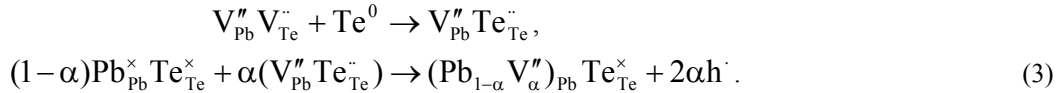


Тут „ $''$ ” – нульовий заряд, Pb_{Pb}'' – свинець у вузлі кристалічної ґратки, Pb^0 – нейтральний атом свинцю. Суперпозиція кластера (1) із квазіхімічною формулою основної матриці $\text{Pb}_{\text{Pb}}^x \text{Te}_{\text{Te}}^x$ описується згідно:



де α – мольні доли легуючої компоненти, “ \times ” – нейтральний стан атома. Згідно (2) стає очевидним, що надлишок свинцю призводить до утворення додаткових вакансій телуру ($(\text{V}_{\alpha}^{\cdot\cdot})_{\text{Te}}$) і збільшується концентрація вільних електронів ($2\alpha e^{\cdot}$) які і спричиняють n-тип провідності матеріалу.

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-PbTe (надлишок телуру у границях області гомогенності) описується такими представленнями:



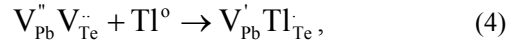
Тут $\text{Pb}_{\text{Pb}}^{\times}$, $\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}$ - свинець і телур у вузлах кристалічної ґратки, h^{\cdot} – концентрація дірок. Діркова провідність телуриду свинцю пов’язана із вакансіями у катіонній підґратці $\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}$, що і обумовлює зростанням вільних дірок.

Для кристалоквазіхімічних рівнянь утворення дефектів у легованому кристалі важливим є вибір моделі легуючого кластеру. Розглянемо це для

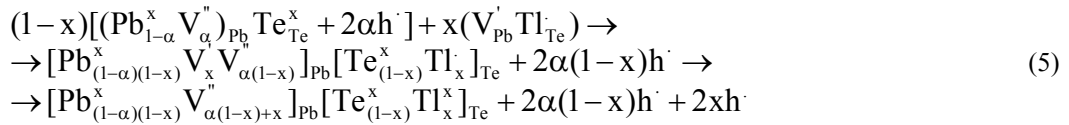
кожного окремого механізму утворення дефектів.

Механізм А (заповнення вакансій телуру).

Суперпозицією талію із антиструктурою основної матриці утворюється кластер:



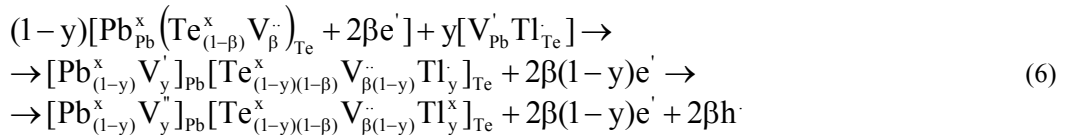
Тоді для p-PbTe:



При цьому має місце заповнення талієм вакансій телуру в октаедричних порожнинах щільної упаковки атомів свинцю ($\text{Pb} \xrightarrow{\text{ОП}} \text{Te}$), яке обумовлює зростання катіонних вакансій $[\text{V}_{\alpha}^{\prime\prime}]_{\text{Pb}} \rightarrow [\text{V}_{\alpha(1-x)+x}^{\prime\prime}]_{\text{Pb}}$, бо $\alpha < x$ і, як наслідок,

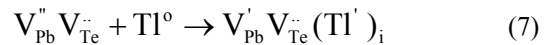
зростання концентрації дірок $(2\alpha h^{\cdot} \rightarrow 2\alpha(1-x)h^{\cdot} + 2xh^{\cdot})$.

Для n-типу одержимо:



Тут відбувається зменшення вакансій телуру у аніонній підґратці $[\text{V}_{\beta}^{\cdot\cdot}]_{\text{Te}} > [\text{V}_{\beta(1-y)}^{\cdot\cdot}]_{\text{Te}}$ та збільшення концентрації носіїв позитивного заряду $(2,5\beta h^{\cdot})$.

Механізм В. (вкорінення талію)



Для матеріалу p-типу суперпозиція кластеру (4) із основною матрицею опишеться так:

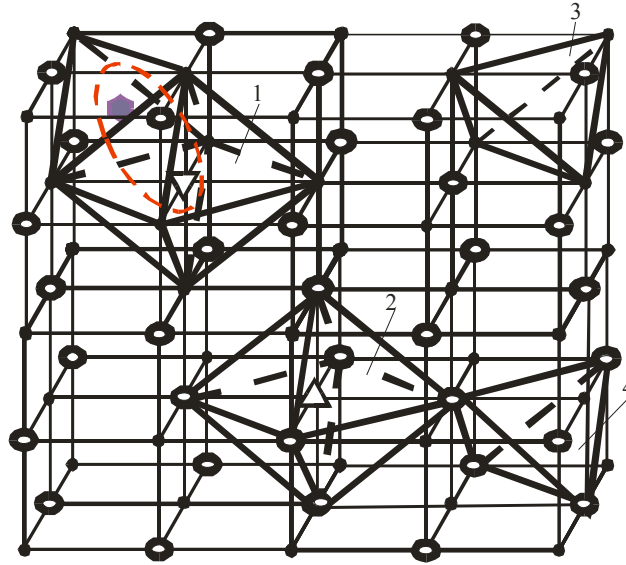
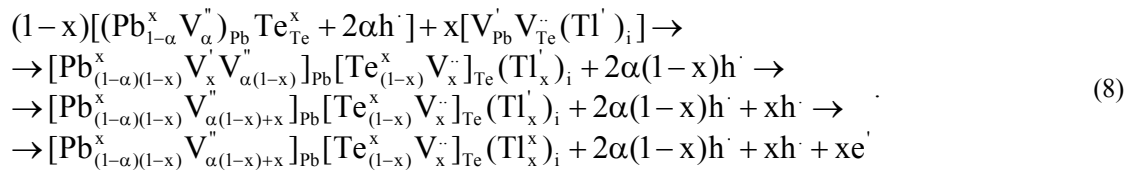
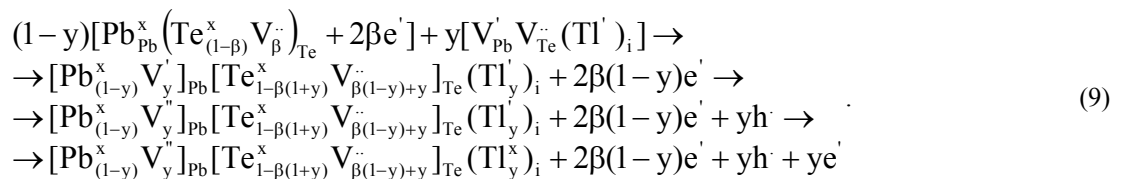


Рис. 4. Розподіл дефектів у кристалічній ґратці телуриду свинцю: ● – атом свинцю, ○ – атом телуру, ▲ – вакансія свинцю, ▼ – вакансія телуру, ⬡ – вкорінений талій, ⬢ – комплекс $[V_{Te}^{..} TI_i^{\cdot}]$, 1, 2 – октаедричні порожнини в оточенні свинцю (телуру), 3, 4 – тетраедричні порожнини в оточенні свинцю (телуру).



При такому механізмі легування є зростання як катіонних V_{Pb}^{\cdot} так і аніонних $V_{Te}^{..}$ вакансій і основних носіїв заряду ($2\alpha h^{\cdot} < 2\alpha(1-x)h^{\cdot} + 2xh^{\cdot}$, $\alpha \ll x$).

Відповідно для матеріалу n-типу суперпозиція кластерів дає рівняння:



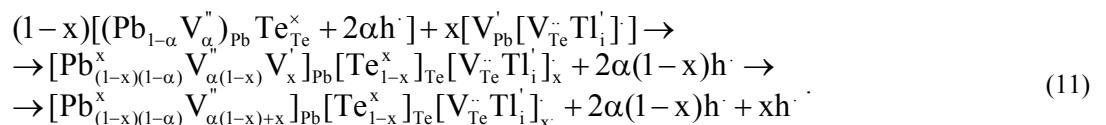
Відбувається зростання концентрації вільних дірок $2xh^{\cdot}$ та зменшення концентрації електронів $2\beta(1-y)e^{\cdot} < 2\beta e^{\cdot}$, $y < 1$.

Легуючий кластер буде мати вигляд:



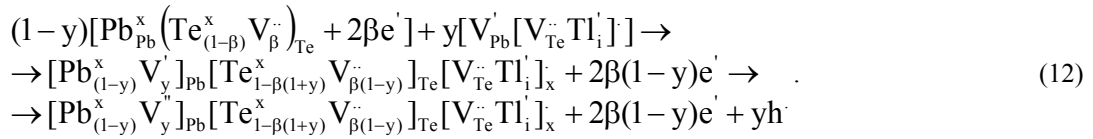
Суперпозиція кластера з p-PbTe (3) опишеться:

Механізм С. (утворення комплексу).



За цим механізмом утворення твердих розчинів відбувається зростання катіонних вакансій V_{Pb}'' і основних носіїв заряду (h).

Відповідно для матеріалу n-типу одержимо:



Таблиця 1.

Електронна структура та радіуси Pb, Te і Tl [20].

елементи	Pb	Te	Tl
$r, \text{Å}$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	$4d^{10}5s^25p^4$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
атомні	1,81	1,42	2,08
ковалентні	1,47	1,36	1,48
іонні	1,26 (2+)	2,11 (2-)	
r_O	1,62	1,64	1,64
r_T	1,46	1,34	1,55

Тут зростає концентрація вакансій свинцю V_{Pb}'' та дірок.

IV. Аналіз результатів дослідження

Згідно наведених вище кристалоквазіхімічних рівнянь утворення атомних дефектів у легованих талієм кристалах телуриду свинцю PbTe:Tl, як заповнення талієм вакансій телуру в октаедричних порожнинах щільної упаковки атомів свинцю (5), (6), так і вкорінення у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів свинцю (8), (9), а також утворення комплексів „вакансія телуру – вкорінений іон талію” $[V_{Te}'' Tl_i']$ (11), (12) легуюча домішка є ефективним акцептором.

Уточнити який із цих механізмів є переважаючим можна на основі порівняння експериментальних результатів (рис. 2, 3), радіусів атомів компонентів, параметра ґратки та її компонентів (октаедричних і тетраедричних порожнин) (табл. 1, 2). Так, зокрема, при реалізації механізму А (5), (6) заміщення телуру Te^{2-} талієм не повинно призводити до відчутної зміни параметра ґратки, так як їх радіуси співрозмірні

($r_{Te2} = 2,11\text{Å}$, $r_{Tl} = 2,08\text{Å}$) (табл. 1). Крім того антиструктурні дефекти у халькогенідах свинцю є малоймовірні [4]. Вкорінення талію (механізм В (8), (9)) і утворення комплексу (механізм С (11), (12)) є достатньо обґрунтованими. За умови реалізації іонного чи ковалентного зв'язків у PbTe вкорінення талію повинно призводити до збільшення параметра ґратки, так як радіуси тетраедричних порожнин оточення телуру значно менші від атомного радіуса талію (табл. 1, 2). Таким чином, спостережуване зростання параметра ґратки із збільшенням вмісту талію у PbTe (рис. 2) підтверджує механізм вкорінення (8), (9). Але в рамках простої моделі утворення тільки міжвузлових атомів телуру, на що вказують термодинамічні розрахунки [17], важко пояснити ефект насичення холлівської концентрації носіїв струму при великому вмісті домішки (рис. 3). Погодження теорії з експериментом можна одержати, якщо припустити, що частина міжвузлового талію утворює комплекси із вакансіями телуру $[V_{Te}'' Tl_i']$, що обумовлює додаткову компенсацію акцепторної дії міжвузлового талію Tl_i' . Останнє затримує ріст дірок і призводить до насичення холлівської концентрації носіїв, що і має місце на експерименті

Таблиця 2.

Радіуси тетраедричних ($r_{тп}$) і октаедричних ($r_{оп}$) порожнин кристалічної структури PbTe для підґратки телуру і свинцю за умови реалізації ковалентного (к), іонного (і) зв'язків та нейтральних атомів (о).

Підґратка	Стан атома, хімічний зв'язок	Радіуси порожнин	
		$r_{тп}, \text{Å}$	$r_{оп}, \text{Å}$
Pb	нейтральний	0,73	1,81
	ковалентний	0,79	1,87
	іонний	0,04	1,12
Te	нейтральний	0,34	1,42
	ковалентний	0,68	1,76
	іонний	0,89	1,97

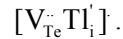
(рис. 3).

Зауважимо, що з позицій реалізації явища самокомпенсації у випадку утворення Pb_i' відбувається зростання вакансій в аніонній підґратці V_{Te}^- згідно (8), (9).

V. Висновки

1. Запропоновані кристалоквазіхімічні рівняння утворення дефектів у легованих талієм кристалах телуриду свинцю $\text{PbTe}:\text{Pb}$.

2. Показано, що переважаючими дефектами у $\text{PbTe}:\text{Pb}$ є міжвузлові атоми талію Pb_i' і комплекси



3. Акцепторна дія талію у кристалах $\text{PbTe}:\text{Pb}$ компенсується вакансіями в аніонній підґратці, що призводить до насичення залежності холлівської концентрації носіїв від вмісту домішки.

Фреїк Д.М. – д.х.н., професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедрою фізики твердого тіла;

Бойчук В.М. – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

Матеїк Г.Д. – кандидат фізико-математичних наук, викладач кафедри фізики.

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. 384 с. (1968).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ 250 с. (2000).
- [3] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 194 с. (1975).
- [4] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках*. Плай, Івано-Франківськ 164 с. (1999).
- [5] С.А. Немов, Ю.И. Равич. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности // *Успехи физических наук*. **168**(8), сс. 817-842 (1998).
- [6] Вейс А.Н., Кайданов В.И., Немов С.А., Емелин С.Н., Ксендзов А.Я., Шалабутов Ю.К. Примесные состояния таллия в теллуриде свинца // *ФТП*, **13**(1), сс. 185-187 (1979).
- [7] В.И. Кайданов, С.А. Немов. Влияние примеси таллия на рассеяние дырок в теллуриде свинца // *ФТП*, **15**(3), сс. 542-550 (1981).
- [8] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич, А.М. Зайцев. Влияние резонансных состояний на эффект Холла и электропроводность в PbTe при одновременном легировании таллием и натрием // *ФТП*, **17**(9), сс. 1613-1617 (1983).
- [9] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, С.А. Немов. Энергетический спектр твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, легированных примесью таллия // *ФТП*, **17**(11), сс. 1948-1952 (1983).
- [10] И.А. Черник, С.Н. Лыков. Объемная сверхпроводимость в легированном PbTe // *Письма ЖЭТФ*, **7**(2), сс. 94-96 (1981).
- [11] И.А. Черник, С.Н. Лыков, Н.И. Гречко. О природе сверхпроводящего состояния PbTe , легированного таллием. // *ФТП*, **24**(10), сс. 2931-2937 (1982).
- [12] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур. Влияние дополнительного легирования акцепторной примесью на сверхпроводящий переход $\text{PbTe} \langle \text{Pb} \rangle$ // *Письма ЖЭТФ*, **35**(12), сс. 517-519 (1982).
- [13] С.А. Немов, Д.В. Шамшур, М.Л. Шубников. Влияние гидростатического сжатия и состава на сверхпроводящий переход легированного теллурида свинца. – В кн.: Матер. 5 Всесоюз. симп. «Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы», Львов, сс. 185-186 (1983).
- [14] П.П. Константинов, С.Н. Лыков, Ю.И. Равич, И.А. Черник. Исследование примесных состояний в теллуриде свинца, легированном элементами III группы, методом измерения низкотемпературной теплоемкости // *ФТП*, **24**(12), сс. 3530-3533 (1982).
- [15] А.Н. Вейс, С.А. Немов. Исследование коэффициента поглощения теллурида свинца, легированного таллием. // *ФТП*, **13**(12), сс. 2384-2388 (1979).
- [16] Л.Г. Берг, З.М. Латынов. Разрез $\text{PbTe}-\text{Pb}$ в системе $\text{Pb}-\text{Te}-\text{Pb}$ // *Неорган. матер.* **6**(10), сс. 1804-1806 (1970).
- [17] М.К. Жыгинская, М.К. Кайданов, С.А. Немов, Л.А. Афанасьева. Особенности явления самокомпенсации в $\text{PbTe} \langle \text{Pb} \rangle$, $\text{Pb}_{\text{изб.}} \rangle$ // *ФТП*, **22**(11), сс. 2043-2045 (1988).
- [18] *Твердые растворы в полупроводниковых системах*. Справочник. АН СРСР, М. 197 с. (1978).
- [19] 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).
- [20] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, **21**(4), сс. 752-758 (1976).

Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Г.Д. Матеїк

D.M. Freik, V.M. Boychuk, G.D. Mateik

Physical-Chemical Properties and Atomic Defects on Lead Telluride Crystals, Doped by Thallium

*‘Vasyl Stefanyk’ Prekarpathian University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

On the basis of analysis of „composition-properties” dependence in the system PbTe-Tl are offered the possible crystal-quasichemical mechanisms of defects formation: filling by thallium of tellurium vacancies (anti-structural defects); inculcation the thallium; formation of „vacancy of tellurium – interlattice atom of thallium” complex.