

Д.М. Фреїк, В.В. Борик, Л.В. Туровська, Л.Д. Юрчишин, М.О. Шевчук

Моделі точкових дефектів і кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів у системі PbTe-InTe

*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@pi.if.ua*

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів n (р)-PbTe-InTe для механізмів заміщення In катіонних вакансій, а також тетрапорожнин щільної упаковки атомів Телуру кристалічної структури плюмбум телуриду з врахуванням диспропорціювання зарядового стану Індію: $\text{In}^{+2} \rightarrow \text{In}^{+1} + \text{In}^{+3}$. Розраховано залежності концентрації дефектів (N) і холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) твердих розчинів від вмісту InTe. На основі порівняння результатів експерименту та розрахунків зроблено висновки про природу і зарядовий стан домінуючих точкових дефектів.

Ключові слова: плюмбум телурид, тверді розчини, точкові дефекти, кристалохімія.

Стаття постуила до редакції 25.10.2007; прийнята до друку 15.02.2008.

Вступ

Тверді розчини PbTe-InTe привертають увагу як з позиції можливої модифікації фізико-хімічних властивостей базового матеріалу, так і з чисто наукового інтересу, пов'язаного із поведінкою Індію, його зарядовим станом [1-13]. Справа в тому, що стан In^{+2} є енергетично не вигідним, так як енергія Хаббарта для електронів від'ємна, тому зміна його зарядового стану здійснюється за рахунок можливих переходів валентних електронів згідно $\text{In}^0(4s^2 4p^1) \rightarrow \text{In}^{+2}(4s^1 4p^0) \rightarrow \text{In}^{+1}(4s^2 4p^0) \rightarrow \text{In}^{+3}(4s^0 4p^0)$ [8,9]. Для випадку заміщення Індієм катіонних позицій у структурі PbTe у зарядовому стані In^{+1} він є акцептором (In_{Pb}'), а у стані In^{+3} – донором ($\text{In}_{\text{Pb}}^\bullet$).

У роботі запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів n (р)-PbTe-InTe, на основі яких визначено вплив легуючої сполуки на зміну виду і концентрації точкових дефектів та типу провідності матеріалу.

I. Фізико-хімічні властивості PbTe-InTe

Плюмбум телурид кристалізується у структуру типу NaCl ($a = 6,461 \text{ \AA}$), характеризується двосто-

ронньою областю гомогенності і n- (при надлишку Pb) або p- (при надлишку Te) типом провідності [1, 2].

Індій монотелурид відноситься до тетрагональної сингонії з періодами ґратки $a = 8,437 \text{ \AA}$, $c = 7,139 \text{ \AA}$, $Z = 8$, пр. гр. I4/mcm. Атоми Індію займають два кристалографічних незалежних положення, розміщуючись шарами перпендикулярно до осі c і відповідно мають два різні координаційні числа. Одні атоми Індію зв'язані з чотирма атомами Телуру, а інші – оточені вісьмома. Отже, структура InTe побудована з томсонівських кубів довкола однозарядних іонів In^{+1} , і із тетрадрів, зайнятих трьохзарядними іонами In^{+3} . Паралельні осі c колонки з томсонівських кубів з загальними квадратними гранями чергуються з колонками із тетрадрів з спільними горизонтальними ребрами. Таке розміщення атомів пояснює сильну анізотропію властивостей, а саме металічну провідність в площині (001) і напівпровідникову вздовж осі c. Формулу сполуки потрібно записувати у вигляді $\text{In}^{+1}(\text{In}^{+3}\text{Te}_2^{-2})$. Аналіз міжатомних відстаней свідчить про наявність іонно-ковалентних зв'язків у подібних структурах. Фаза InTe при високому тиску неупорядкована і належить до структурного типу NaCl. Хоча тут число іонів In^{+1} і In^{+3} однакове. Але можливість легкого переходу з In^{+1} в In^{+3} веде до втрати напівпровідникових властивостей [2].

Діаграма стану PbTe-InTe евтектичного типу з максимальною межею розчинності 35 % InTe (рис. 1). Температура евтектики складає приблизно 909 K і

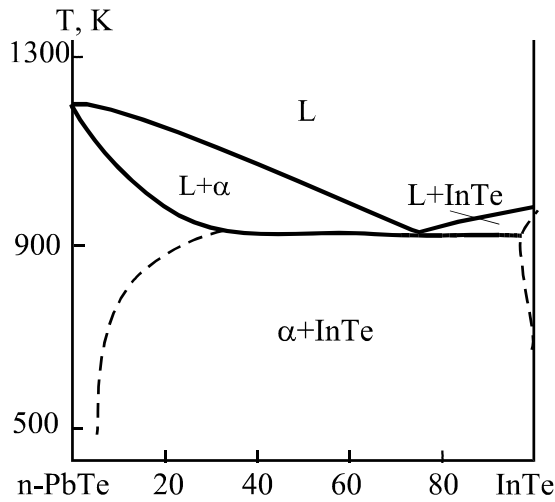


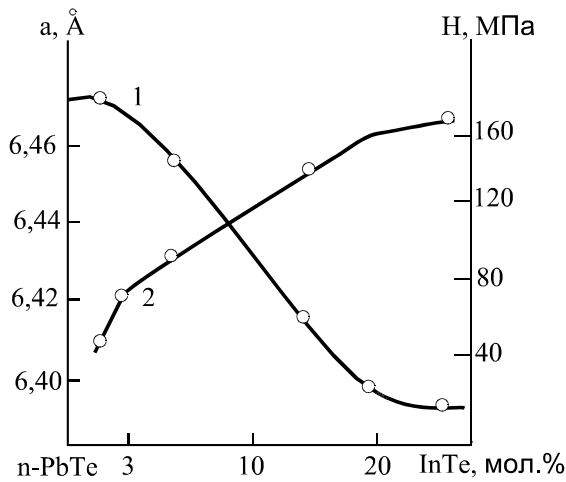
Рис. 1. Фазова T-X-діаграма рівноваги системи PbTe-InTe [14].

відповідає 75 мол. % індій телуриду [14].

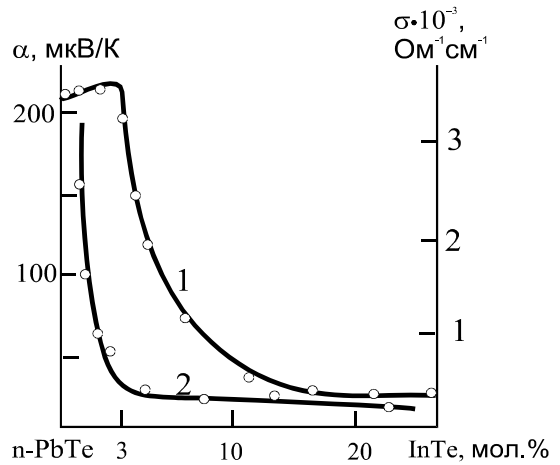
Сплави твердого розчину PbTe-InTe готували прямим сплавленням високочистих елементів (не менше 99,999 % основного) в евакуйованих до

10^{-3} Па кварцових ампулах при ~ 1300 К. Після витримки в розплаві протягом 6-8 год. із застосуванням вібраційного перемішування зразки загартовували в крижаній воді. Синтезовані зразки піддавали наступному відпалу при 920 К на протязі 200 год. Після чого зразки загартовували у крижаній воді [14].

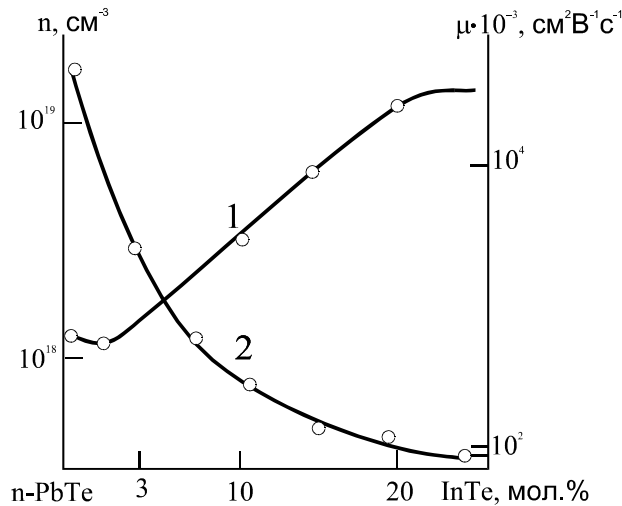
Результати вимірювань властивостей твердих розчинів представлені на рис. 2. Встановлено, що в межах до 20 мол. % InTe сплави гомогенні, при цьому параметр ґратки зменшується (рис. 2, а – крива 1). На кривих концентраційної залежності мікротвердості (рис. 2, а – крива 2) і коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 2, б – крива 1) спостерігається два перегини: поблизу концентрацій ~ 3 і 20 мол. % InTe. Постійні значення параметра ґратки, коефіцієнта термо-е.р.с. і мікротвердості після 20 мол. % InTe, а також результати фазового аналізу підтверджують існування двофазної області. До 3 мол. % InTe коефіцієнт термо-е.р.с. дещо зростає, що вказує на незначну акцепторну дію індій телуриду при невеликій концентрації InTe. Зменшення коефіцієнта термо-е.р.с. сплавів складу 3-20 мол. % InTe (рис. 2, б – крива 1) обумовлено зростанням концентрації електронів (рис. 2, в – крива 1). Зменшення питомої електропровідності, що



а)



б)



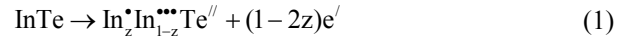
в)

Рис. 2. Концентраційні залежності а – параметра ґратки (а-1), мікротвердості (H-2); б – коефіцієнта термо-е.р.с. (α -1), питомої електропровідності (σ -2); в – концентрації (n-1) і рухливості (μ -2) носіїв струму для сплавів системи PbTe-InTe [14].

спостерігається, в області складів до 3 мол. % InTe (рис. 2, б – крива 2) можна пояснити збільшенням внеску домішкового розсіювання, що і призводить до зменшення рухливості носіїв струму (рис. 2, в – крива 2). Постійне значення питомої електропровідності для складів 3-20 мол. % InTe (рис. 2, б – крива 2) забезпечено протилежною зміною концентрації і рухливості носіїв струму (рис. 2, в).

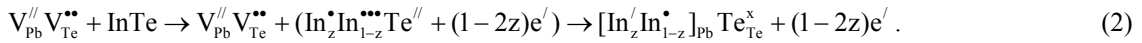
II. Кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів PbTe-InTe

Основними механізмами утворення твердих розчинів PbTe-InTe за умови диспропорціонування зарядового стану Індію у сполучі InTe згідно



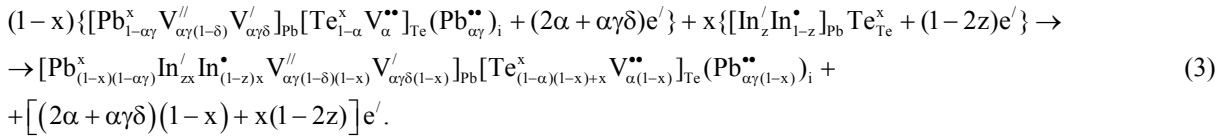
можуть бути заповнення вакансій у катіонній підґратці для p-PbTe чи добудовування підґратки Плюмбуму у n-PbTe (In'_{Pb} , $\text{In}^{\bullet}_{\text{Pb}}$) (механізм А) і заміщення In^{+1} катіонних вакансій (In'_{Pb}) із одночасним вкоріненням In^{+3} у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Телуру кристалічної ґратки PbTe ($\text{In}^{\bullet\bullet}$) (механізм В). Розглянемо більш детально кристалоквазіхімічні формули для цих механізмів утворення твердих розчинів.

2.1. Механізм А. За умови диспропорціонування зарядового стану Індію в сполучі InTe за схемою (1) кристалоквазіхімічний кластер легуючої сполуки буде:



Тут z – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану Індію.

Тоді для n-PbTe-InTe отримаємо кристалоквазіхімічну формулу:



Тут x – атомна частка InTe, α – відхилення від стехіометрії на бік Pb, γ – коефіцієнт диспропорціонування Плюмбуму, δ – коефіцієнт диспропорціонування вакансій у катіонній підґратці, Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x – атоми Плюмбуму і Телуру у вузлах кристалічної ґратки; $\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}$, $\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}$ – негативні одно- і двозарядні вакансії Плюмбуму; $\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}$ – позитивні двоза-

рядні міжвузлові атоми Плюмбуму; In'_{Pb} , $\text{In}^{\bullet}_{\text{Pb}}$ – од-нозаряджені негативно і позитивно атоми Індію у катіонних вузлах кристалічної ґратки PbTe; e^{\prime} – електрон.

Рівняння електронейтральності для випадку (3) буде:

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

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

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

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

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

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, де Z – число структурних одиниць в елементарній комірниці, a – параметр ґратки. Аналогічно для p-PbTe-InTe:

$$(1-x)\left\{\left[\text{Pb}_{1-\beta}^{\times}\text{V}_{\beta(1-\delta)}^{\prime\prime}\text{V}_{\beta\delta}^{\prime}\right]_{\text{Pb}}\left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^{\times}\text{V}_{\beta\gamma}^{\bullet\bullet}\right]_{\text{Te}}\left(\text{Te}_{\beta\gamma}^{\times}\right)_i+(2\beta(1-\gamma)-\beta\delta)h^{\bullet}\right\}+x\left\{\left[\text{In}_z^{\prime}\text{In}_{1-z}^{\bullet}\right]_{\text{Pb}}\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}+(1-2z)e^{\prime}\right\}\rightarrow$$

$$\rightarrow\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^{\times}\text{In}_{zx}^{\prime}\text{In}_{(1-z)x}^{\bullet}\text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime}\text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime}\right]_{\text{Pb}}\left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^{\times}\text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet}\right]_{\text{Te}}\left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^{\times}\right)_i+$$

$$+[(2\beta(1-\gamma)-\beta\delta)(1-x)]h^{\bullet}+x(1-2z)e^{\prime}.$$
 (6)

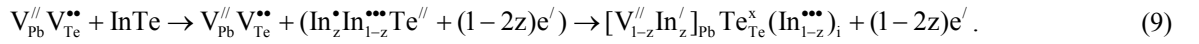
Тут h^{\bullet} – дірка, β – відхилення від стехіометрії на бік Te-луру, $\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}$ – Телур у міжвузлі. Рівняння електронейтральності згідно (6) буде:

$$q_n n + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] + q_{\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}} [\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}] = q_p p + q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}} [\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] + q_{\text{In}_{\text{Pb}}^{\bullet}} [\text{In}_{\text{Pb}}^{\bullet}],$$
 (7)

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

Холлівська концентрація у цьому випадку:
 $n_H = [A((2\beta(1-\gamma)-\beta\delta)(1-x)-(1-2z)x)]$. (8)

2.2. Механізм В. При заміщенні In^{+1} катіонних вакансій $\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}$ і вкорінення In^{+3} у тетраедричні порожнини $\text{In}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ легуючий кластер запишеться таким чином:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для n-PbTe-InTe:

$$(1-x)\left\{\left[\text{Pb}_{1-\alpha\gamma}^{\times}\text{V}_{\alpha\gamma(1-\delta)}^{\prime\prime}\text{V}_{\alpha\gamma\delta}^{\prime}\right]_{\text{Pb}}\left[\text{Te}_{1-\alpha}^{\times}\text{V}_{\alpha}^{\bullet\bullet}\right]_{\text{Te}}\left(\text{Pb}_{\alpha\gamma}^{\bullet\bullet}\right)_i+(2\alpha+\alpha\gamma\delta)e^{\prime}\right\}+x\left\{\left[\text{V}_{1-z}^{\prime\prime}\text{In}_z^{\prime}\right]_{\text{Pb}}\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}\left(\text{In}_{1-z}^{\bullet\bullet\bullet}\right)_i+(1-2z)e^{\prime}\right\}\rightarrow$$

$$\rightarrow\left[\text{Pb}_{(1-\alpha\gamma)(1-x)}^{\times}\text{V}_{\alpha\gamma(1-\delta)(1-x)+x(1-z)}^{\prime\prime}\text{V}_{\alpha\gamma\delta(1-x)}^{\prime}\text{In}_{zx}^{\prime}\right]_{\text{Pb}}\left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^{\times}\text{V}_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet}\right]_{\text{Te}}\left(\text{Pb}_{\alpha\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet}\right)_i\left(\text{In}_{(1-z)x}^{\bullet\bullet\bullet}\right)_i+$$

$$+[(2\alpha+\alpha\gamma\delta)(1-x)+x(1-2z)]e^{\prime}.$$
 (10)

Рівняння електронейтральності для (10):

$$q_n n + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] + q_{\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}} [\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}] = q_p p + q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}} [\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] + q_{\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}} [\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}] + q_{\text{In}_i^{\bullet\bullet\bullet}} [\text{In}_i^{\bullet\bullet\bullet}],$$
 (11)

де $p = 0$, $n = A((2\alpha+\alpha\gamma\delta)(1-x)+(1-2z)x)$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = A(\alpha\gamma(1-\delta)(1-x)+(1-z)x)$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\alpha\gamma\delta(1-x)$, $[\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}] = Azx$, $[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] = A\alpha(1-x)$, $[\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}] = A\alpha\gamma(1-x)$, $[\text{In}_i^{\bullet\bullet\bullet}] = A(1-z)x$;
 $q_n = q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} = q_p = q_{\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}} = 1$, $q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} = q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}} = q_{\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}} = 2$, $q_{\text{In}_i^{\bullet\bullet\bullet}} = 3$.

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

Аналогічно для p-PbTe-InTe:

$$(1-x)\left\{\left[\text{Pb}_{1-\beta}^{\times}\text{V}_{\beta(1-\delta)}^{\prime\prime}\text{V}_{\beta\delta}^{\prime}\right]_{\text{Pb}}\left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^{\times}\text{V}_{\beta\gamma}^{\bullet\bullet}\right]_{\text{Te}}\left(\text{Te}_{\beta\gamma}^{\times}\right)_i+(2\beta(1-\gamma)-\beta\delta)h^{\bullet}\right\}+x\left\{\left[\text{V}_{1-z}^{\prime\prime}\text{In}_z^{\prime}\right]_{\text{Pb}}\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}\left(\text{In}_{1-z}^{\bullet\bullet\bullet}\right)_i+(1-2z)e^{\prime}\right\}\rightarrow$$

$$\rightarrow\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^{\times}\text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)+(1-z)x}^{\prime\prime}\text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime}\text{In}_{zx}^{\prime}\right]_{\text{Pb}}\left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^{\times}\text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet}\right]_{\text{Te}}\left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^{\times}\right)_i\left(\text{In}_{(1-z)x}^{\bullet\bullet\bullet}\right)_i+$$

$$+[(2\beta(1-\gamma)-\beta\delta)(1-x)]h^{\bullet}+(1-2z)xe^{\prime}.$$
 (13)

Рівняння електронейтральності для випадку (13):

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

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

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

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

III. Результати розрахунків та їх аналіз

Отримані кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів для різних механізмів їх утворення n-PbTe-InTe (3), p-PbTe-InTe (6) – механізм А, та n-PbTe-InTe (10), p-PbTe-InTe (13) – механізм В дають можливість розрахувати залежності концентрації точкових дефектів (N) та холлівську концентрацію носіїв заряду (n_H) від вмісту легуючої сполуки InTe. Результати цих розрахунків наведено на рис. 3-11. Відразу слід відзначити, що характер впливу легуючої сполуки InTe на зміну концентрації точкових дефектів і холлівської концентрації твердого розчину PbTe-InTe суттєво залежить від величини диспропорціонування зарядового стану Індію (z). Так, зокрема, якщо при $0,0 < z < 0,5$ ($[In^{+3}] > [In^{+1}]$) виявляється донорна дія (рис. 3, 7), то при $0,5 < z < 1,0$ ($[In^{+1}] > [In^{+3}]$) – акцепторна (рис. 5, 9). Зауважимо, що це має місце як при реалізації механізму А (рис. 3, 5), так і механізму В (рис. 7, 9).

Проаналізуємо домінуючі точкові дефекти для різних механізмів утворення твердих розчинів.

3.1. Механізм А. При диспропорціуванні зарядового стану Індію у співвідношенні $[In^{+3}] > [In^{+1}]$ ($z < 0,5$) при вмісті InTe до 0,10 ат % в твердих розчинах p-PbTe-InTe (рис. 3, а) домінують акцепторні центри, пов'язані із однозарядними In_{Pb}' та двозарядними V_{Pb}'' (рис. 3, а – криві 2, 4), парціальний коефіцієнт компенсації яких є значним (рис. 4, а – крива 2). За умови вмісту InTe більше 0,10 ат. % переважають вже донорні дефекти, пов'язані із In^{+3} , які у кристалічній ґратці PbTe презентуються як In_{Pb}^{\bullet} (рис. 3, а – крива 1), парціальний коефіцієнт компенсації якого при цьому зростає (рис. 4, а – крива 1). Таким чином, зміна співвідношень між точковими дефектами In_{Pb}^{\bullet} , In_{Pb}' , V_{Pb}'' обумовлює донорний вплив: зменшення концентрації дірок, конверсії типу провідності з р- на n-тип і подальше зростання концентрації електронів (рис. 3, а – крива 3). При переважанні $[In^{+1}]$ над $[In^{+3}]$ ($z > 0,5$) для p-PbTe-InTe реалізується акцепторна дія із зростання вмісту InTe – концентрація дірок збільшується (рис. 5, а – крива 3) за рахунок домінування In_{Pb}' та V_{Pb}'' (рис. 6, а – крива 1).

Що стосується особливостей твердих розчинів p-PbTe-InTe, то слід відзначити наступне. При $z < 0,5$ ($[In^{+3}] > [In^{+1}]$) домінують точкові дефекти донорно-

го типу In_{Pb}^{\bullet} та V_{Te}'' (рис. 3, б – крива 1), які обумовлюють зростання концентрації електронів із збільшенням вмісту InTe (рис. 3, б – крива 3). При $z > 0,5$ ($[In^{+1}] > [In^{+3}]$) має місце акцепторна дія спектра точкових дефектів – концентрація електронів спадає, настає конверсія провідності з n- на р-тип і зростання концентрації дірок із збільшення вмісту InTe (рис. 5, б – крива 3). У цьому випадку має місце зростання концентрації однозаряджених негативних In_{Pb}' (рис. 6, б – крива 1).

Зауважимо, що концентрації точкових дефектів V_{Pb}' , V_{Te}'' та Pb_i'' є значно меншими від домінуючих і суттєво не впливають на зміну холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) і тип провідності (рис. 3, 5).

3.2. Механізм В. Для цього механізму утворення твердих розчинів має місце якісно аналогічна картина зміни точкових дефектів (рис. 7, 9), як і у попередньому випадку (рис. 3, 5). Відмінність стосується тільки заміни точкових дефектів In^{+3} (In_{Pb}^{\bullet}) на In^{+1} (In_i''). При цьому донорна дія міжвузлового Індію In_i'' є більш значною, що і обумовлює зміну типу провідності для твердих розчинів p-PbTe-InTe (рис. 7, а – крива 4), або ж зростання концентрації електронів для n-PbTe-InTe (рис. 7, б – крива 4) при $z < 0,5$. За умови $z > 0,5$, навпаки, домінують In^{+1} (In_{Pb}'), що є причиною зростання концентрації дірок у твердих розчинах p-PbTe-InTe (рис. 9, а – крива 4), чи зміна типу провідності у n-PbTe-InTe (рис. 9, б – крива 4). Ці міркування повністю підтверджуються і значеннями парціальних коефіцієнтів компенсації (рис. 8, 10).

3.3. Реалізація термодинамічного р-n-переходу. Умови формування матеріалу n- чи р-типу провідності твердого розчину PbTe-InTe визначається спектром точкових дефектів, які у свою чергу залежать як від типу провідності базової сполуки, так і від вмісту InTe, а також величини диспропорціонування зарядового стану Індію (рис. 11, а). Так, зокрема, збагачення матеріалу на Телур зміщує реалізацію р-n-переходу у p-PbTe-InTe для механізму А на бік збільшення величини диспропорціонування зарядового стану Індію (z), тобто до переважання In^{+3} (In_{Pb}^{\bullet}) над In^{+1} (In_{Pb}') (рис. 11, а). При цьому зростає також і вміст легуючої сполуки (рис. 11, б). Зростання ж величини диспропорціонування z також веде до збільшення вмісту InTe у твердому розчині, що відповідає умовам переходу матеріалу р-типу у електронний (рис. 11, в).

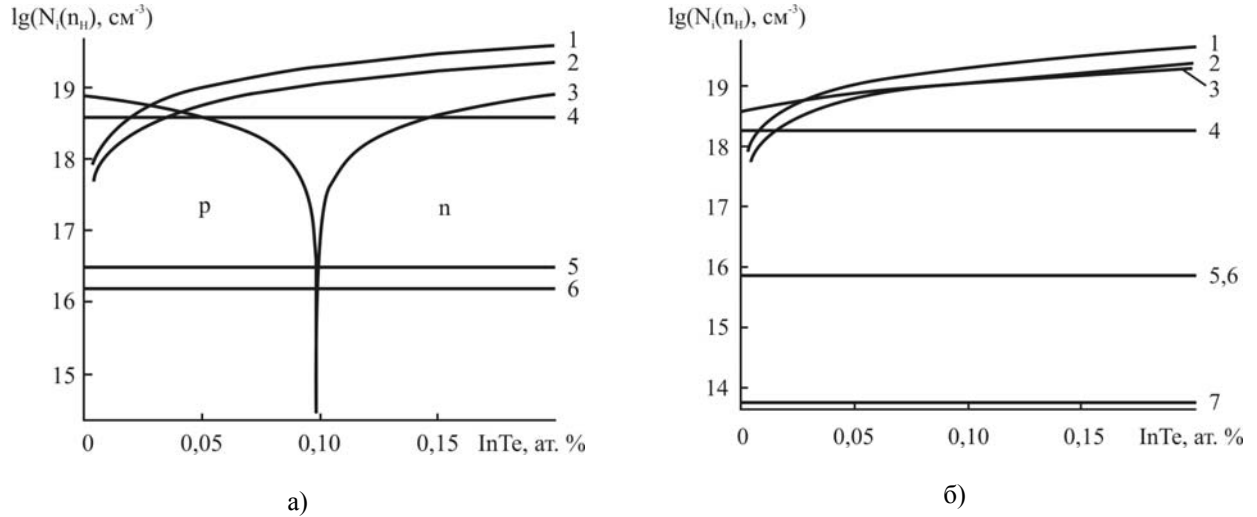


Рис. 3. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду ($3 - n_H$) та концентрації дефектів N_i твердого розчину PbTe-InTe для механізму А (заміщення катіонних вакансій) для: **а** – p-PbTe (1 – $[In_{Pb}^{\bullet}]$, 2 – $[In'_{Pb}]$, 4 – $[V''_{Pb}]$, 5 – $[V'_{Pb}]$, 6 – $[V_{Te}^{**}]$) при $\beta = 0,013$ ат. %, $z = 37$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %; **б** – n-PbTe (1 – $[In_{Pb}^{\bullet}]$, 2 – $[In'_{Pb}]$, 4 – $[V_{Te}^{**}]$, 5 – $[Pb_i^{**}]$, 6 – $[V''_{Pb}]$, 7 – $[V'_{Pb}]$) при $\alpha = 0,006$ ат. %, $z = 37$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. % від вмісту InTe.

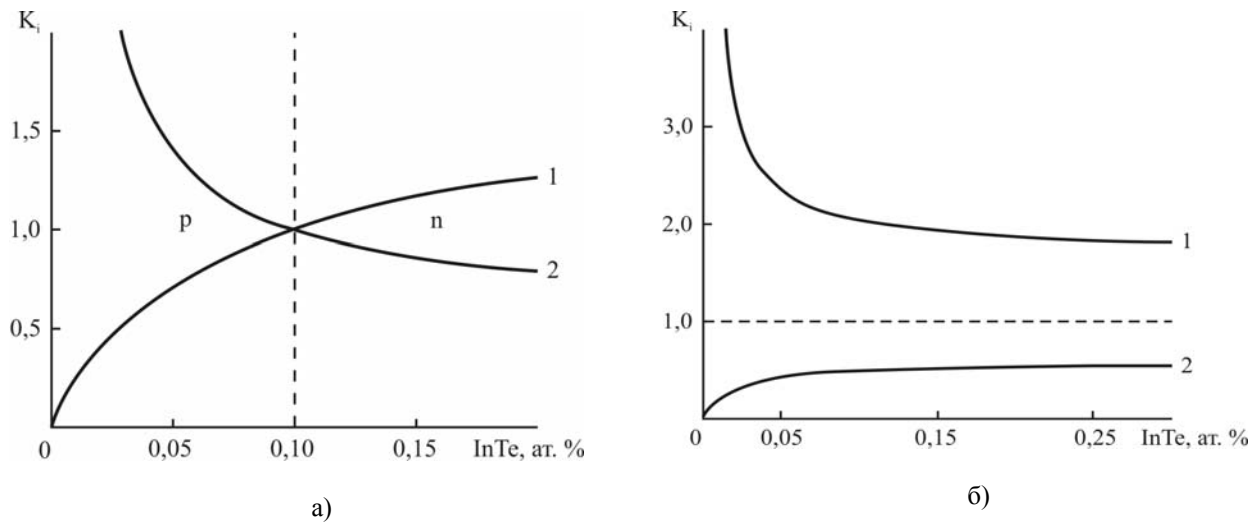


Рис. 4. Розраховані значення парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_i твердого розчину PbTe-InTe для: механізму А для: **а** – p-PbTe ($1 - K_p = \frac{[In_{Pb}^{\bullet}]}{2[V''_{Pb}] + [V'_{Pb}] + [In'_{Pb}]}$, $2 - K_n = \frac{[In'_{Pb}] + 2[V_{Pb}']}{[In_{Pb}^{\bullet}] + 2[V_{Te}^{**}]}$) $\beta = 0,013$ ат. %, $z = 37$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %; **б** – n-PbTe ($1 - K_p = \frac{[In_{Pb}^{\bullet}] + 2[V_{Te}^{**}]}{2[V'_{Pb}] + [V''_{Pb}] + [In'_{Pb}]}$, $2 - K_n = \frac{[In_{Pb}^{\bullet}]}{[In_{Pb}^{\bullet}] + 2[V_{Te}^{**}] + 2[Pb_i^{**}]}$) в залежності від вмісту легуючої домішки (InTe) при $\alpha = 0,006$ ат. %, $z = 37$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %.

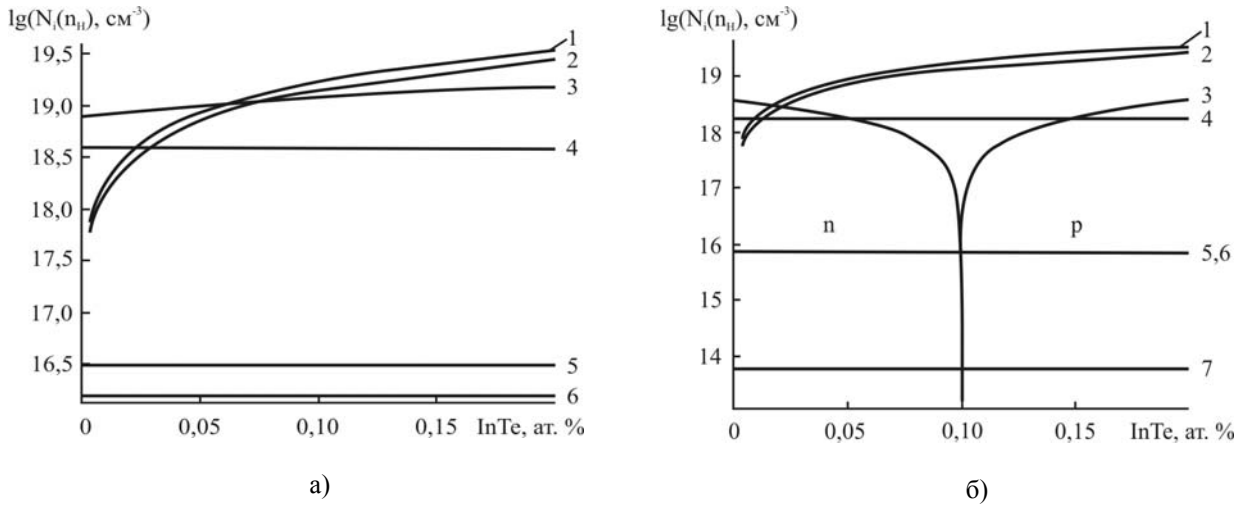


Рис. 5. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду ($3 - n_H$) та концентрації дефектів N_i твердого розчину PbTe-InTe для механізму А (заміщення катіонних вакансій) для: **а** – p-PbTe (1 – $[In'_{Pb}]$, 2 – $[In^{\bullet}_{Pb}]$, 4 – $[V''_{Pb}]$, 5 – $[V'_{Pb}]$, 6 – $[V^{\bullet\bullet}_{Te}]$) при $\beta = 0,013$ ат. %, $z = 56$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %; **б** – n-PbTe (1 – $[In'_{Pb}]$, 2 – $[In^{\bullet}_{Pb}]$, 4 – $[V^{\bullet\bullet}_{Te}]$, 5 – $[Pb_i^{\bullet\bullet}]$, 6 – $[V''_{Pb}]$, 7 – $[V'_{Pb}]$) при $\alpha = 0,006$ ат. %, $z = 56$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. % від вмісту InTe.

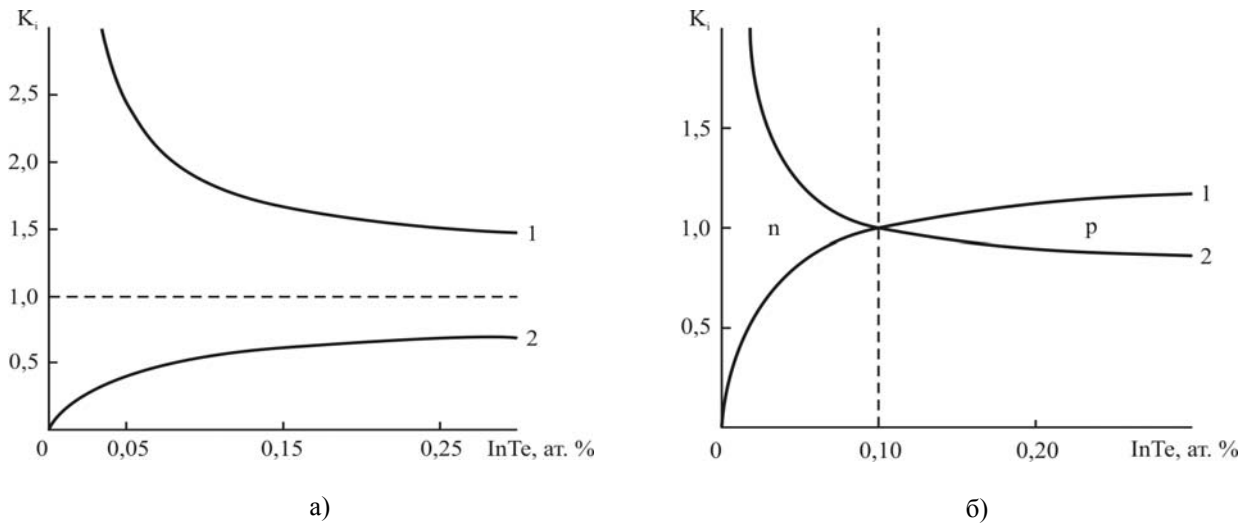


Рис. 6. Розраховані значення парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_i твердого розчину PbTe-InTe для механізму А для: **а** – p-PbTe ($1 - K_n = \frac{[In'_{Pb}] + 2[V''_{Pb}]}{[In^{\bullet}_{Pb}] + 2[V^{\bullet\bullet}_{Te}]}$, $2 - K_p = \frac{[In^{\bullet}_{Pb}]}{2[V''_{Pb}] + [V'_{Pb}] + [In'_{Pb}]}$) $\beta = 0,013$ ат. %, $z = 56$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %; **б** – n-PbTe ($1 - K_n = \frac{[In'_{Pb}]}{[In^{\bullet}_{Pb}] + 2[V^{\bullet\bullet}_{Te}] + 2[Pb_i^{\bullet\bullet}]}$, $2 - K_p = \frac{[In^{\bullet}_{Pb}] + 2[V^{\bullet\bullet}_{Te}]}{2[V''_{Pb}] + [V'_{Pb}] + [In'_{Pb}]}$) в залежності від вмісту легуючої домішки (InTe) при $\alpha = 0,006$ ат. %, $z = 56$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %.

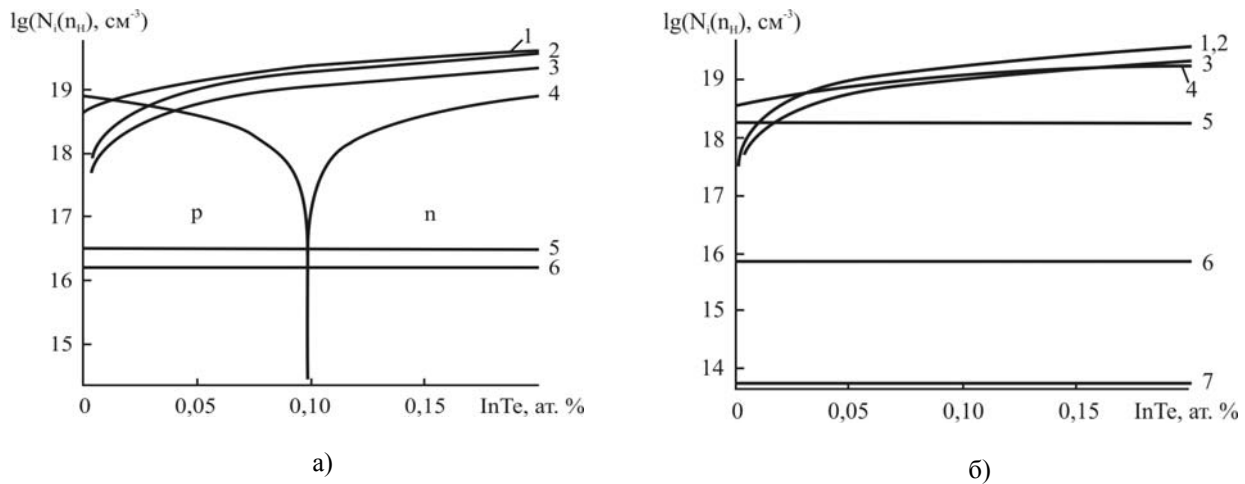


Рис. 7. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду ($4 - n_H$) та концентрації дефектів N_i твердого розчину PbTe-InTe для механізму В (вкорінення In_i^{***} в міжвузля) для: **а** – p-PbTe ($1 - [V_{Pb}^{//}]$, $2 - [In_i^{***}]$, $3 - [In_{Pb}^{\prime}]$, $5 - [V_{Pb}^{\prime}]$, $6 - [V_{Te}^{**}]$) при $\beta = 0,013$ ат. %, $z = 37$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %; **б** – n-PbTe ($1 - [V_{Pb}^{//}]$, $2 - [In_i^{***}]$, $3 - [In_{Pb}^{\prime}]$, $5 - [V_{Te}^{**}]$, $6 - [Pb_i^{**}]$, $7 - [V_{Pb}^{\prime}]$) при $\alpha = 0,006$ ат. %, $z = 37$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. % від вмісту InTe.

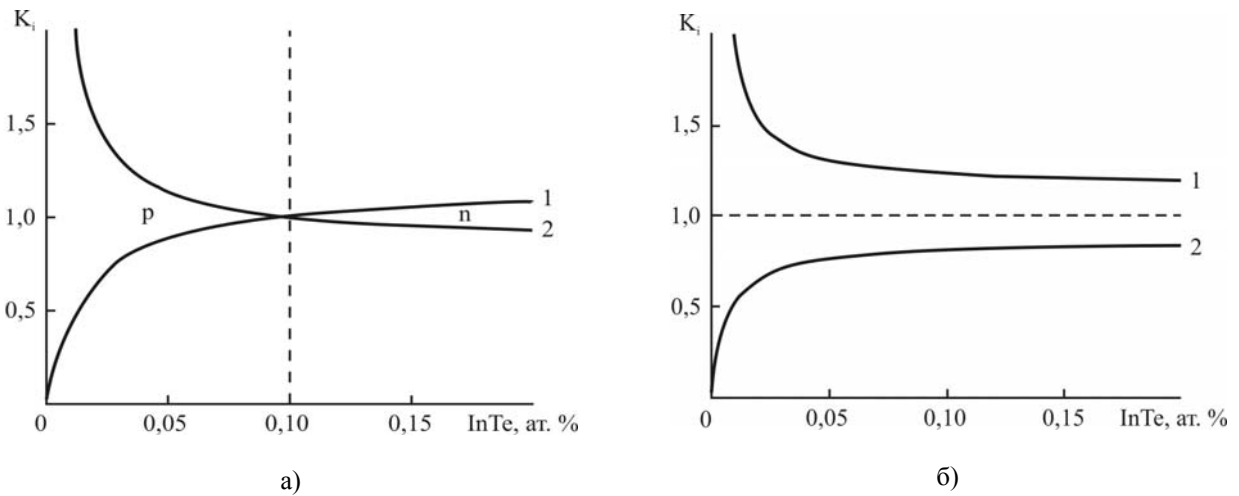


Рис. 8. Розраховані значення парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_i твердого розчину PbTe-InTe для механізму В для: **а** – p-PbTe ($1 - K_p = \frac{3[In_i^{***}]}{2[V_{Pb}^{//}] + [V_{Pb}^{\prime}] + [In_{Pb}^{\prime}]}$, $2 - K_n = \frac{[In_{Pb}^{\prime}] + 2[V_{Pb}^{\prime}]}{3[In_i^{***}] + 2[V_{Te}^{**}]}$) $\beta = 0,013$ ат. %, $z = 37$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %; **б** – n-PbTe ($1 - K_p = \frac{3[In_i^{***}] + 2[V_{Te}^{**}]}{2[V_{Pb}^{//}] + [V_{Pb}^{\prime}] + [In_{Pb}^{\prime}]}$, $2 - K_n = \frac{[In_{Pb}^{\prime}] + 2[V_{Pb}^{\prime}]}{3[In_i^{***}] + 2[V_{Te}^{**}] + 2[Pb_i^{**}]}$) в залежності від вмісту легуючої домішки (InTe) при $\alpha = 0,006$ ат. %, $z = 37$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %.

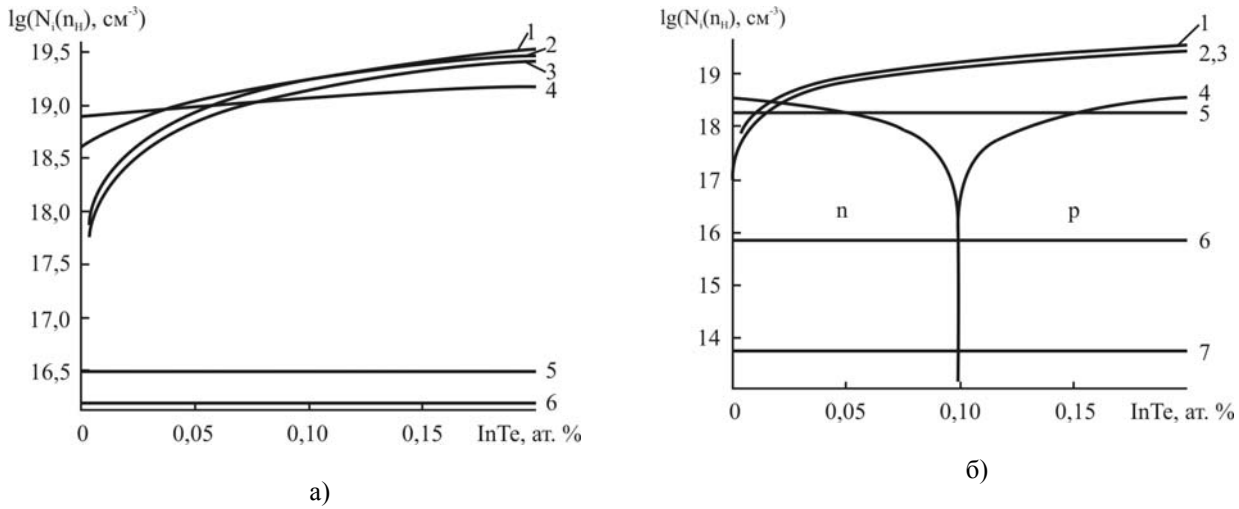


Рис. 9. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду ($4 - n_H$) та концентрації дефектів N_i твердого розчину PbTe-InTe для механізму В (вкорінення In_i^{***} в міжвузля) для: **а** – p-PbTe (1 – $[In'_{Pb}]$, 2 – $[V''_{Pb}]$, 3 – $[In_i^{***}]$, 5 – $[V'_{Pb}]$, 6 – $[V_{Te}^{**}]$) при $\beta = 0,013$ ат. %, $z = 56$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %; **б** – n-PbTe (1 – $[In'_{Pb}]$, 2 – $[V''_{Pb}]$, 3 – $[In_i^{***}]$, 5 – $[V_{Te}^{**}]$, 6 – $[Pb_i^{**}]$, 7 – $[V'_{Pb}]$) при $\alpha = 0,006$ ат. %, $z = 56$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. % від вмісту InTe.

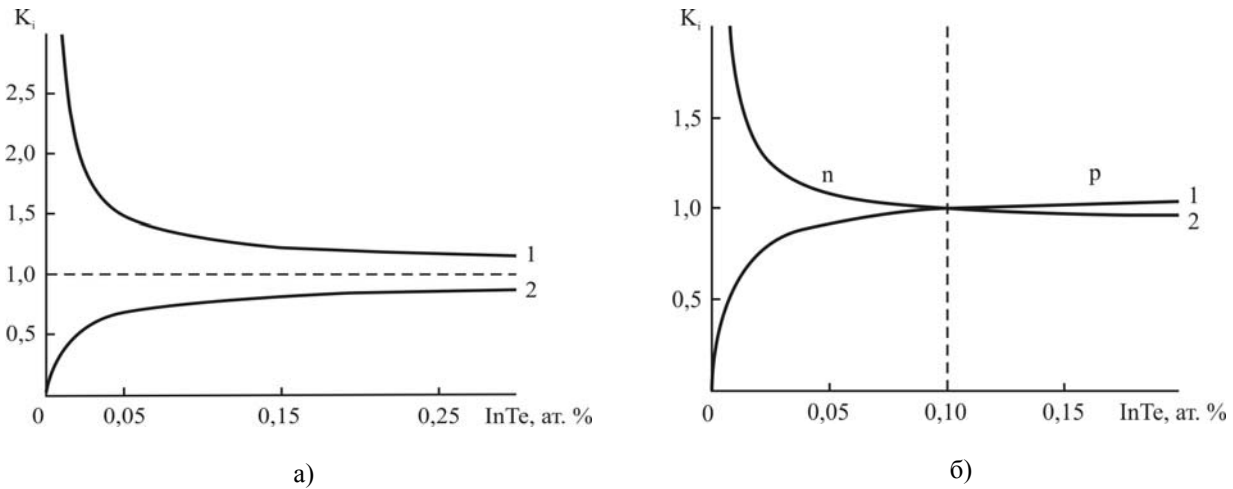
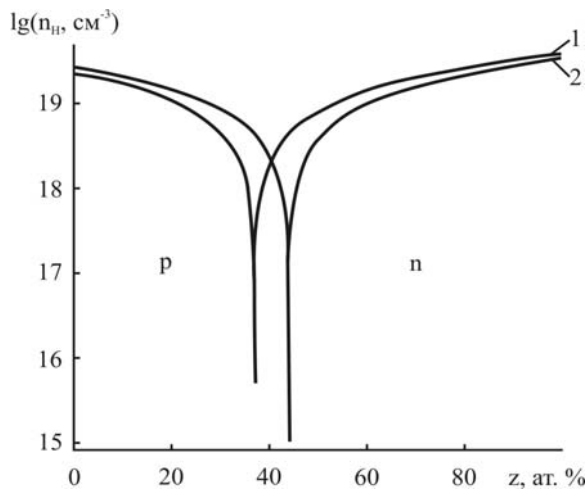
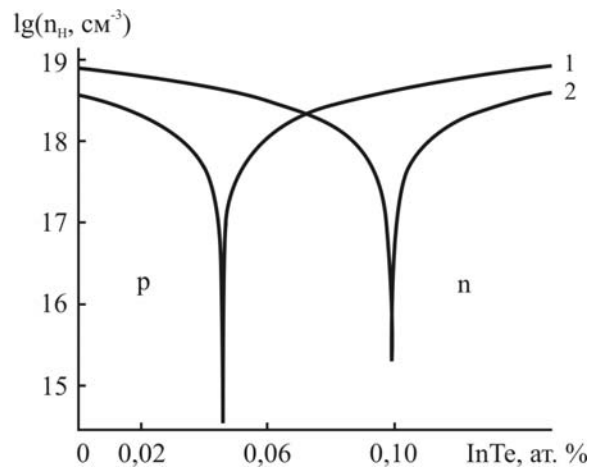


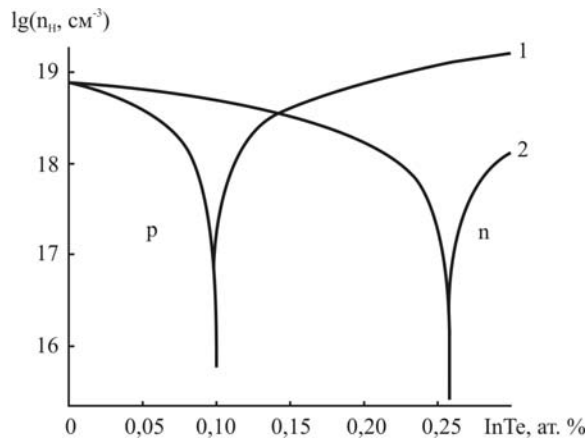
Рис. 10. Розраховані значення парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_i твердого розчину PbTe-InTe для механізму В для: **а** – p-PbTe (1 – $K_n = \frac{[In'_{Pb}] + 2[V''_{Pb}]}{3[In_i^{***}] + 2[V_{Te}^{**}]}$, 2 – $K_p = \frac{3[In_i^{***}]}{2[V'_{Pb}] + [V_{Pb}] + [In'_{Pb}]}$) при $\beta = 0,013$ ат. %, $z = 56$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %; **б** – n-PbTe (1 – $K_n = \frac{[In'_{Pb}] + 2[V''_{Pb}]}{3[In_i^{***}] + 2[V_{Te}^{**}] + 2[Pb_i^{**}]}$, 2 – $K_p = \frac{3[In_i^{***}] + 2[V_{Te}^{**}]}{2[V'_{Pb}] + [V_{Pb}] + [In'_{Pb}]}$) в залежності від вмісту легуючої домішки (InTe) при $\alpha = 0,006$ ат. %, $z = 56$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %.



а)



б)



в)

Рис. 11. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) твердого розчину p-PbTe-InTe для легування за механізмом А від а – величини диспропорціонування зарядового стану Індію (z) для різних значень початкового відхилення від стехіометрії Te (β , ат. %): 0,013 (1), 0,006 (2) при $x = 0.1$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %; б – вмісту InTe для різних значень початкового відхилення від стехіометрії Te (β , ат. %): 0,006 (1), 0,013 (2) при $z = 37$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %; в – вмісту InTe для різних значень величини диспропорціонування зарядового стану Індію (z , ат. %): 37 (1), 45 (2) при $\beta = 0,013$ ат. %, $\delta = 0,8$ ат. %, $\gamma = 0,4$ ат. %.

IV. Дискусія

Зменшення параметра ґратки із збільшенням вмісту InTe у твердому розчині PbTe-InTe (рис. 2, а – крива 1) вказує на те, що можливим механізмом його утворення є заміщення Індієм катіонних вузлів кристалічної ґратки p-PbTe або ж добудова катіонної підґратки у n-PbTe (механізм А). Іонні радіуси Індію ($r_{In^{+1}}^0 = 1,30 \text{ \AA}$, $r_{In^{+2}}^0 = 1,27 \text{ \AA}$, $r_{In^{+3}}^0 = 0,92 \text{ \AA}$) порівнянні або менші за іонний радіус Плюмбуму ($r_{Pb^{+2}}^0 = 1,26 \text{ \AA}$). При цьому спостережуване зменшення концентрації носіїв для n-PbTe-InTe із зростанням вмісту InTe (рис. 2, в – крива 1) на початкових етапах легування можливе за умови значного диспропорціонування зарядового стану Індію, тобто переважання In^{+1} (In_{Pb}^{\bullet}) над In^{+3} (In_{Pb}^{\bullet}) ($z < 0,5$), який є ефективним донором (рис. 3, б – крива 1).

$K_{In_{Pb}^{\bullet}}$ (рис. 6, б – крива 1) і зменшення величини $K_{(In_{Pb}^{\bullet} + V_{Te}^{\bullet})}$ (рис. 6, б – крива 2) має місце компенсація електронів дірками, що і обумовлює початкове зменшення концентрації електронів у кристалах, забезпечення умов формування матеріалу із дірковою провідністю (рис. 5, б). Зауважимо, що відсутність цих змін на експериментальних кривих (рис. 2, в – крива 2) можна пов'язати із неконтрольованими значеннями у синтезованих сплавах відхилення від стехіометричного складу основної матриці, а також величини диспропорціонування зарядового стану Індію у твердому розчині.

Спостережуване ж подальше зростання холлівської концентрації носіїв струму у n-PbTe із збільшенням вмісту InTe (рис. 2, в – крива 1) пов'язане з переважанням зарядового стану In^{+3} (In_{Pb}^{\bullet}) над In^{+1} (In_{Pb}^{\bullet}) ($z > 0,5$), який є ефективним донором (рис. 3, б – крива 1).

Висновки

1. Запропоновані кристалохімічні моделі точкових дефектів у кристалах твердих розчинів n (p)-PbTe-InTe за умови диспропорціювання зарядового стану Індію.

2. Виведено кристалоквазіхімічні формули для різних механізмів утворення твердих розчинів n (p)-PbTe-InTe: заміщення Індієм Плюмбуму (механізм А) та одночасне заміщення і вкорінення Індію (механізм В).

3. Розраховано залежності концентрації дефектів (N) та холлівської концентрації (n_H) від вмісту InTe, величини z та початкового типу провідності матеріалу основної матриці.

4. Визначено умови (хімічний склад, домінуючі точкові дефекти), що визначають формування матеріалу n- або p-типу провідності.

5. Встановлено, що у системі n-PbTe-InTe при малих концентраціях InTe має місце заміщення Інді-

єм Плюмбуму при переважанні концентрації In^{+1} (In'_{Pb}) над In^{+3} (In^*_{Pb}) ($z > 0,5$). Значний вміст InTe (більше 3 мол. %) обумовлює зміну у переважанні концентрації Індію із зарядовим станом In^{+3} (In^*_{Pb}) ($z < 0,5$).

Робота виконується в рамках кафедрального проекту (реєстраційний номер 0107U006768).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Борик В.В. – інженер-патентознавець;

Туровська Л.В. – студент;

Юрчишин Л.Д. – пошукувач;

Шевчук М.О. – аспірант.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *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 Te 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. Кванжов, В.В. Компаниец, Ю.П. Костиков Зарядовое состояние In в PbTe // *Физика и техника полупроводников*, **15** (7), сс. 1276-1277 (1982).
- [10] D.M. Freik, V.M. Boychuk, L.I. Mezhylovsjka. Atomic defects and physical-chemical properties of PbTe-InTe solid solutions // *Semiconductor Physic Quantum electronics. Optoelectronics*, **6** (4), pp. 454-457 (2003).
- [11] 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).
- [12] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегуювання // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8** (2), сс. 366-373 (2007).
- [13] Фреїк Д.М., Туровська Л.В., Борик В.В., Дикун Н.І.. Кристалохімічний механізм диспропорціювання зарядового стану домішки Індію у легуваних кристалах плюмбум телуриду p-PbTe<Te>:In і n-PbTe<Pb>:In // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8** (3), сс. 573-582 (2007).
- [14] Е.Н. Рогачева, Г.В. Горне, Н.М. Панасенко. Фазовое взаимодействие и природа твердых растворов в системе PbTe-InTe // *Неорганические материалы*, **15** (8), сс. 1366-1369 (1979).

D.M. Freik, V.V. Boryk, L.V. Turovska, L.D. Yurchyshyn, M.O. Shevchuk

Models of Point Defects and Crystal-Chemical Mechanism of Formation of Solid Solution in PbTe-InTe System

*Physical-Chemical Institute;
Physical-Technical Faculty; Chair of Physics and Chemistry of Solid State
at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

Cristal-quasichemical formulas of n (p)-PbTe-InTe solid solution for mechanism of filling of cationic vacancies and also taking root in the tetrahedral hollows of the dense packing of Tellurium atoms of crystal structure of PbTe by In taking into account the disproportion of charge state $\text{In}^{+2} \rightarrow \text{In}^{+1} + \text{In}^{+3}$ are offered. Dependences of concentrations of point defects (N) and Holl's concentrations (n_H) of transmitters of current of solid solutions from maintenance of InTe are calculated. On the basis of comparison of results of the experiment and calculations the conclusion about character and charge state of prevailing atomic defects are made.