

В.М. Бойчук, В.В. Борик

Розрахунок концентрації атомних дефектів твердого розчину n-PbTe-InTe на основі кристалоквазіхімічних рівнянь

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, Україна,
E-mail: fcss@pu.if.ua

Запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння утворення твердих розчинів на основі n- PbTe-InTe для механізмів заміщення індієм вакансій свинцю і його вкорінення в тетраедричні порожнини оточення телуру. Розраховано концентрації дефектів і носіїв заряду від вмісту телуриду індію.

Ключові слова: телурид свинцю, телурид індію, тверді розчини, атомні дефекти, кристалоквазіхімія.

Стаття поступила до редакції 07.08.2003; прийнята до друку 23.05.2004.

I. Вступ

Телурид свинцю є базовим матеріалом для приладових структур, що працюють в інфрачервоній області оптичного спектру, а також у різних термоелектричних пристроях [1-3]. Він кристалізується в структурі типу NaCl, просторова група Fm3m-Oh5 з параметром ґратки $a = 6,452 \text{ \AA}$ і плавиться конгруентно при 1190 К. Природа хімічного зв'язку досить складна і відповідає змішаному іонно-ковалентно-металічному типу. Іонність ґратки визначає значна (на порядок величини) різницю між статичною ϵ_0 і високочастотною ϵ_∞ діелектричними проникностями [2]. Для телуриду свинцю характерне існування двосторонньої області гомогенності і відхилення від стехіометричного складу, що й обумовлює великі значення (10^{18} - 10^{20} см^{-3}) концентрації носіїв струму, і різну провідність. При цьому надлишок свинцю визначає n-тип провідності, а телуру - р-тип [3]. Так, зокрема, максимальне відхилення від стехіометрії в бік свинцю становить 0,006 ат.%, Pb, а – телуру – 0,013 ат.%,

На даний час природа атомних дефектів і їхній зарядовий стан як у самому телуриді свинцю, так і твердих розчинах на його основі до кінця не

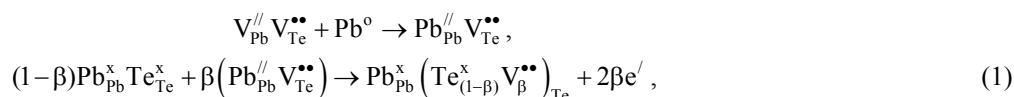
з'ясована [2]. Не існує єдиної думки і про механізм утворення твердих розчинів у системі Pb-In-Te [4, 5].

У даній роботі, запропоновані кристалоквазіхімічні рівняння утворення твердих розчинів PbTe-InTe, на основі яких розраховано концентрацію атомних дефектів і носіїв заряду.

II. Кристалоквазіхімічні рівняння утворення твердих розчинів

В основу методу покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури телуриду свинцю [6]. Антиструктурою телуриду свинцю є галеніт $V_{\text{Pb}}^{\text{II}} V_{\text{Te}}^{\text{II}}$, де $V_{\text{Pb}}^{\text{II}}$ і $V_{\text{Te}}^{\text{II}}$ – двократнозаряджені негативна вакансія свинцю і позитивна вакансія телуру, „'” і „•” – ефективний негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного n- PbTe (надлишок свинцю у границях області гомогенності):



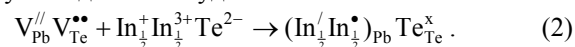
де e' – концентрація електронів, β – мольна доля легуючої домішки.

Таким чином, електронна провідність зумовлена наявністю в аніонній підґратці вакансій V_{Te}^{**} (1).

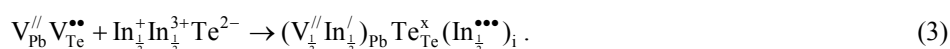
Існуючі моделі, якими намагаються пояснити властивості домішки In, можна умовно розділити на дві групи [5]. В одній з них індій розглядається як домішковий центр з основним станом In^{+2} , а в іншій In є багатозарядним центром зі станами In^{+1} і In^{+3} . Тому з позицій правил валентності хімічну формулу телуриду індію варто представляти як $In^{+2}Te^{-2} \rightarrow In_{\frac{1}{2}}^{+1}In_{\frac{1}{2}}^{+3}Te^{-2}$. Вважається, що енергія

Хаббарда для електронів на домішці In негативна, тому стан In^{+2} є енергетично не вигідним.

Легування телуриду свинцю телуридом індію може здійснюватися шляхом заповнення вакансій свинцю – октаедричних порожнин щільної упаковки атомів телуру кристалічних ґратки (механізм А). Для цього випадку кристалоквазіхімічний кластер легуючої домішки буде:



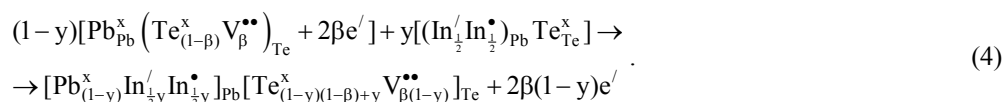
Крім цього, утворення твердого розчину може відбуватися таким способом, що атоми In^{+} займають вакансії свинцю основної матриці ($In^{+} \rightarrow V_{Pb}^{//}$), а трьохзарядні In^{+3} впроваджуються в тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки телуриду свинцю ($In^{3+} \rightarrow In_i^{***}$), що є вільними (механізм В):



Розглянемо суперпозицію легуючих кластерів з основною матрицею n-типу для різних механізмів

утворення твердих розчинів.

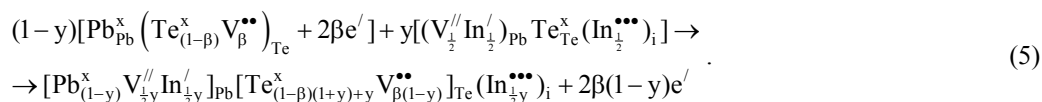
Механізм (А):



Таким чином, при взаємодії легуючого кластера з матеріалом n-типу для цього механізму за рахунок зменшення вакансій в аніонній підґратці маємо зменшення концентрації основних носіїв. Тут дійсно

$$(V_{\beta}^{**})_{Te} > (V_{\beta(1-y)}^{**})_{Te}, \text{ а } 2\beta e' > 2\beta(1-y)e' \quad (y < 1).$$

Механізм (В):



У цьому випадку утворення твердого розчину веде до зменшення концентрації електронів ($2\beta e' > 2\beta(1-y)e'$, $y < 1$), що пов'язано з перерозподілом вакансій між підґратками – катіонної і аніонної. При цьому має місце ще і впровадження міжвузлового індію In_i^{***} в тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру кристалічної структури PbTe.

III. Розрахунок концентрації атомних дефектів

Одержані кристалоквазіхімічні рівняння твердих розчинів (4) і (5) дають можливість розрахувати як концентрацію атомних дефектів у катіонній $[In_y^x]_{Pb}$,

$[V_{\frac{1}{2}y}^{2-}]_{Pb}$, аніонній підґратках $[V_{\beta(1-y)}^{2+}]_{Te}$, так і вкоріненого індію $[In_y^x]_{Pb}$ та вільних носіїв заряду (n, p).

В хімії вигідно використовувати мольні долі – кількість дефектів, які припадають на один моль речовини. Але у зонній моделі концентрацію електронів і дірок природно виражати числом частинок в одиниці об'єму, тобто у вигляді дійсних концентрацій. Враховуючи цю обставину, виразимо концентрацію дефектів (n) через їхні мольні долі (α).

Згідно [7] концентрація частинок бінарної сполуки в 1 см^3 визначається:

$$n = \frac{2\rho N_A}{M} \alpha, \quad (6)$$

де ρ – густина ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$), $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, M – молярна маса ($\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Враховуючи, що густину можна визначити через

параметр елементарної комірки (а) [8] як

$$\rho = \frac{MZ}{N_A} \frac{1}{a^3}, \quad (7)$$

де Z – число структурних одиниць (молекул) в елементарній комірці ($Z=4$). Для n остаточно отримаємо:

$$n = \frac{2Z}{a^3} \alpha. \quad (8)$$

Результати розрахунків наведено в табл. 1, 2 та рис. 1-3. Зауважимо, що у нашому випадку α – це коефіцієнти в рівняннях (4) і (5) біля відповідних дефектів та вільних носіїв заряду.

Холлівська концентрація визначається як різниця концентрацій електронів (n) і дірок (p)

$$n_H = n - p.$$

0,0023	При добуванні індієм катіонної підґратки (механізм А) рівняння електронейтральності згідно (4) має вигляд:	1
--------	--	---

$$\frac{1}{2} y (\ln_{\text{pb}}^{\bullet}) + \frac{1}{2} (1-y) (V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}) = \frac{1}{2} y (\ln_{\text{pb}}^{\prime}) + n, \quad (10)$$

де $n = 2\beta(1 - \gamma)e^3$

$$T_{\text{eff}} n_H = \frac{1}{2} y (\ln p_b) + \beta (1-y) \left(\frac{V_{\text{Te}}}{2} y (\ln p_b) \right)$$

Для механізму В відповідно:

Рис. 2. Розраховані значення коефіцієнта ефективності системи n-PbTe-InTe для механізму заміщення при надлишку свинцю β , 0,002; 1-0,006, 2-0,004, 3-0,002.

$$\frac{3}{2}y(\text{In}_i^{\bullet\bullet\bullet}) + 2\beta(1-y)(\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}) = \frac{2}{2}y(\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}) + \frac{1}{2}y(\text{In}_{\text{Pb}}^{\prime}) + n, \quad (12)$$

де $n = 2\beta(1 - y)e'$.

$$\text{Тоді } n_H = \frac{3}{2} y(\text{In}_i^{\bullet\bullet\bullet}) + 2\beta(1-y)(V_{Te}^{\bullet\bullet}) - \frac{2}{2} y(V_{pb}^{//}) + \frac{1}{2} y(\text{In}_{pb}^{'}) .$$

IV. Аналіз результатів дослідження

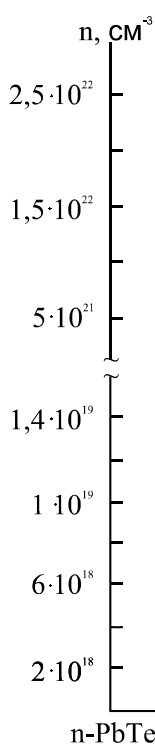
З аналізу залежностей вільних носіїв n і холлівської концентрації n_H у системі n -PbTe-InTe від вмісту InTe для обох механізмів (заміщення індієм свинцю (4) і вкорінення In^{+3} у тетраедричні центри дефектів та носіїв заряду для механізму заміщення

Таблица 1

носіїв, % струму, ат(%)	структури	PbTe (5))	суде, що їх значення одного	порядку (табл. 1, 2). При цьому відповідальними за $n_{\text{н}}$	10 ²¹ , см ⁻³	10 ²¹ , см ⁻³	10 ¹⁸ , см ⁻³	10 ¹⁸ , см ⁻³
0,006	(9)	2	аніонний підґратун, 1,19	концентрація яких	13,96	із	13,96	
катіонної підґратки	5		збільшенням вмісту InTe зменшується (рис. 1)		13,67	–	13,67	
нейтральності згідно	7		крива 3, рис. 3-крива 6). Зауважимо, що		13,32	при	13,32	
	10		механізми заміщення ефективності кінонних вакансій		12,93		12,93	
$y(\text{In}_{\text{pb}}) + n_{\text{н}}$	(10)	15	$[\text{V}_{\text{Te}}^{+2}]$ зростає із збільшенням напруги	ометрії внаслідок	12,39		12,39	
	20		(β) і зменшується із зростанням вмісту домішки PbTe		11,64		11,64	
0,004		2	у твердому розчині (рис. 2). Розбавлене значення		9,31		9,31	
$y(\text{V}_{\text{Te}}^{+2}) + y(\text{In}_{\text{pb}})$		5	холлівської концентрації носіїв струму при 9,05		9,05		9,05	
0,10	15	7	також зменшується (рис. 1 – крива 4). Відзначені		8,88		8,88	
	10		залежності є характерними для різних значень		8,63		8,63	
значення коефіцієнта	15		надструктурного свинцю (табл. 1).		8,19		8,19	
e-InTe для механізму	20				7,76		7,76	
що β, ат(%)	1-0,006, 2-2				4,66		4,66	
	5				4,53		4,53	
	7				4,44		4,44	
	10				4,31		4,31	
	15				4,10		4,10	
	20				3,88		3,88	

Таблица 2

Розраховані концентрації дефектів та носіїв заряду твердого розчину $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ для механізму В



β , ат.%	x, ат.%	In_{Pb}^+ , $\cdot 10^{21}, \text{cm}^{-3}$	In_i^{+3} , $\cdot 10^{21}, \text{cm}^{-3}$	$\text{V}_{\text{Te}}^{+2}$, $\cdot 10^{18}, \text{cm}^{-3}$	$\text{V}_{\text{Pb}}^{+2}$, $\cdot 10^{21}, \text{cm}^{-3}$	n , $\cdot 10^{18}, \text{cm}^{-3}$	$\cdot 10^{18}, \text{cm}^{-3}$
0,006	2	1,19	1,19	6,98	1,19	13,96	
	5	2,98	2,98	6,79	2,98	13,67	
	7	4,18	4,18	6,66	4,18	13,32	
	10	5,99	5,99	6,47	5,99	12,93	
	15	9,04	9,04	6,15	9,04	12,39	
	20	12,13	12,13	5,82	12,13	11,64	
0,004	2	1,19	1,19	4,66	1,19	9,31	
	5	2,98	2,98	4,53	2,98	9,05	
	7	4,18	4,18	4,44	4,18	8,88	
	10	5,99	5,99	4,31	5,99	8,63	
	15	9,04	9,04	4,10	9,04	8,19	
	20	12,13	12,13	3,88	12,13	7,76	
0,002	2	1,19	1,19	2,33	1,19	4,66	
	5	2,98	2,98	2,26	2,98	4,53	
	7	4,18	4,18	2,22	4,18	4,44	
5	7	10	10	15	20	30	
	10	5,99	5,99	2,16	5,99	4,31	
	15	9,04	9,04	2,05	9,04	4,10	
значення концентрації дефектів N _i і холлівської концентрації носіїв струму (n _i)							
	20	12,13	12,13	1,94	12,13	3,88	

Рис. 1. Розраховані значення концентрації дефектів N_i і відповідної концентрації носіїв струму (n_i) системи n-PbTe-InTe при надстехіометрії свинцю $\beta=0,006$ ат. % Pb для механізму заміщення. N_i , см⁻³: $\text{In}_{\text{Pb}}^{+}$, 2- $\text{In}_{\text{Pb}}^{+3}$, 3 -n, 4- n_{H} , 5- $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$.

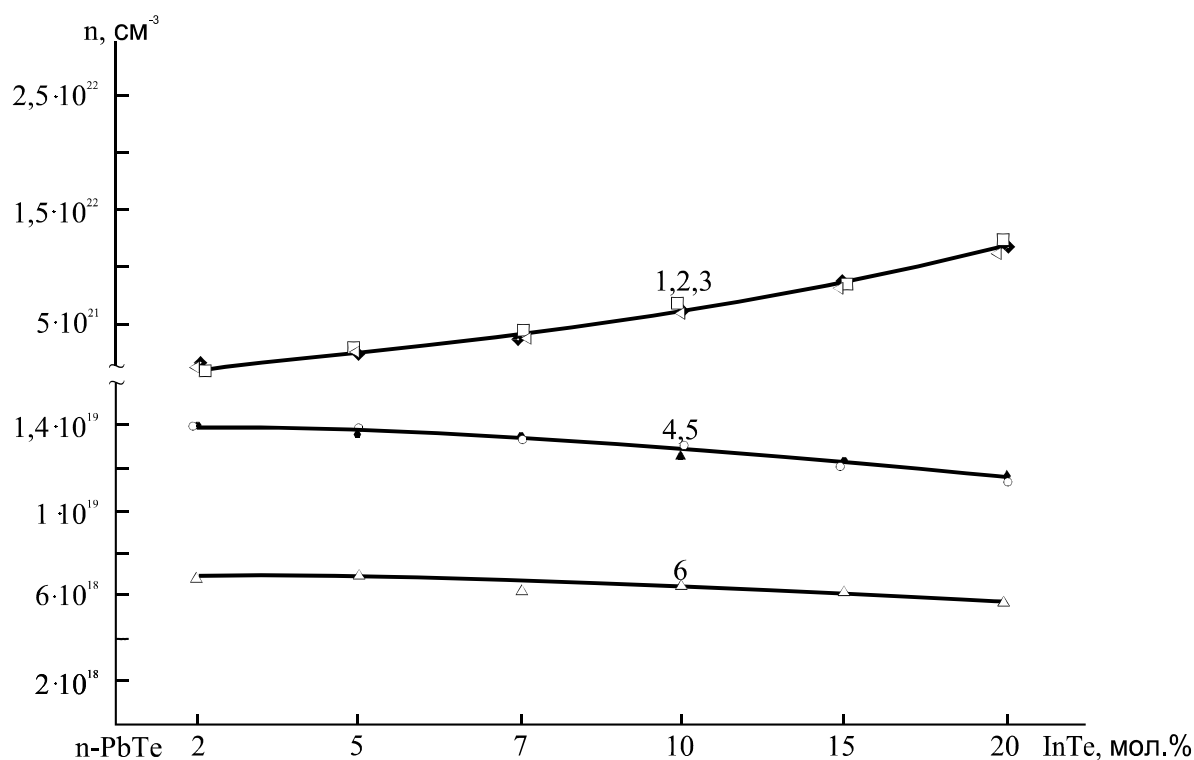


Рис. 3. Розраховані значення концентрації дефектів N_i і холлівської концентрації носіїв струму (n_H) системи n-PbTe-InTe при надстехіометрії свинцю $\beta=0,006$ ат. % Pb для механізму вкорінення. N_i , см^{-3} : 1- V_{Pb}^{2-} , 2- $\text{In}_{\text{Pb}}^{+}$, 3- In_i^{3+} , 4- n , 5- n_H , 6- V_{Te}^{2+} .

Для складного легування – заміщення індієм свинцю In^{+1} в октаедричних порожнинах і вкорінення $[\text{N}_m]/[\text{N}_a]$

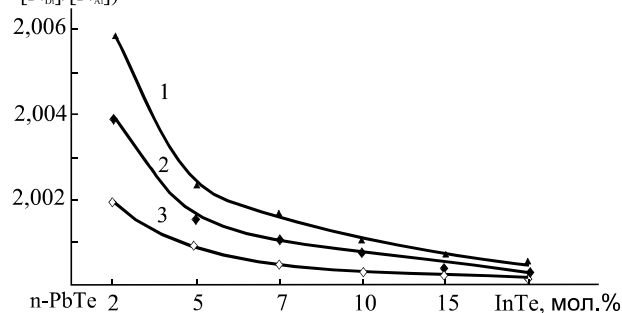


Рис. 4. Розраховані значення коефіцієнта ефективності системи n-PbTe-InTe для механізму вкорінення при надлишку свинцю β , ат. %: 1-0,006, 2-0,004, 3-0,002.

In^{+3} в тетрапорожнини щільної упаковки атомів телуру кристалічної структури основної матриці (механізм В) – реалізується більший спектр атомних дефектів (5) (табл. 2). Слід відзначити що їх зміна від вмісту InTe аналогічна як і при механізмі заміщення (рис. 3). Так, зокрема, відсутні вільні дірки, а концентрація вакансій телуру V_{Te}^{2+} із збільшенням телуриду індію спадає (рис. 3 – крива 6). Це підтверджується і характером зміни інтегральних коефіцієнтів компенсації (рис. 4). Зауважимо, що

величина компенсації донорних центрів із ростом відхилення від стехіометрії зростає (рис. 5 – криві 1 і 3).

При зростанні концентрацій акцепторних вакансій свинцю (рис. 3 – крива 1), холлівська концентрація носіїв струму зменшується (рис. 3 – крива 5).

V. Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння твердих розчинів n-PbTe-InTe для механізмів заміщення індієм свинцю і його вкоріненням в тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру структури PbTe.

2. Приведені вирази для переходу від мольних долей до концентрації для кристалічної структури типу NaCl.

3. На основі кристалоквазіхімічних рівнянь виконано розрахунок концентрації атомних дефектів, вільних носіїв і холлівської концентрації у твердих розчинах n-PbTe-InTe для різних механізмів їх утворення.

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

Борик В.В. – провідний інженер-патентознавець Фізико-хімічного інституту.

- [1] Ю.И. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнов, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS, Наука, Москва (1968).
- [2] Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів в сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плай, Івано-Франківськ (1999).
- [3] В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ (2000).
- [4] Е.И. Рогачева, Г.В. Горне, Н.М. Панасенко, Фазовое взаимодействие и природа твердых растворов в системе PbTe-InTe // *Неорган. материалы*. **15**(8), сс. 1366-1369 (1979).
- [5] И.А. Драбкин, М.А. Квантов, В.В. Компаниец, Ю.П. Костиков, Зарядовые состояния In в PbTe // *Физика и техника полупроводников*. **15**(7), сс. 1276-1277 (1981).
- [6] С.С. Лісняк, Д.М. Фрейк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, И.М. Иванышин, В.В. Борик, Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенидах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. **1**(1), сс. 131-133 (2000).
- [7] Ф. Крєгер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. 554 с. (1972).
- [8] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*. Высшая школа, М., 528 с. (1982).

V.M. Boychuk, V.V. Boryk

Calculation of the Atomic Defect Concentration of n-PbTe-InTe Solid Solutions by Crystal-Quasichemical Equations

'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

The crystal-quasichemical equations of solid solution formation, bases on n-PbTe-InTe for substitution mechanisms by indium of lead vacancy and its implantation on tetrahedral spaces of tellurium circle are proposed. Are calculated both the defect and charge carrier concentrations against the indium telluride composition.