

Л.Р. Павлюк, А.М. Яцура, Г.Д. Матеїк, В.М. Бойчук

## КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНИЙ І ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ДЕФЕКТНОЇ ПІДСИСТЕМИ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ, НАСИЧЕНОГО СВИНЦЕМ І ЛЕГОВАНОГО ТАЛІЄМ.

*Методами кристалоквазіхімії та термодинаміки виконано аналіз процесів дефектоутворення у кристалах  $PbTe <Pb>:Ti$ . Встановлено, що переважаючими дефектами є двозарядні вакансії свинцю донорного типу, міжвузлові однозарядні іони талію акцепторного типу, а також однозарядні донорні комплекси "вакансія свинцю - міжвузловий атом талію".*

### І. Вступ

Телурид свинцю є базовим матеріалом для термоелектричних перетворювачів та пристроїв інфрачервоної техніки [1, 2]. Наявність двосторонньої області гомогенності сполуки дозволяє за рахунок надлишків від стехіометричного складу одержувати матеріал як  $n$ -типу (надлишок металу), так і  $p$ -типу (надлишок халькогену) [3]. Додаткове легування у значній мірі впливає на атомну дефектну підсистему, визначаючи тим самим тип провідності і величину концентрації носіїв заряду [4].

Не дивлячись на достатньо значні публікації з питань що стосуються процесів дефектоутворення у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ , ще до цього часу не вясненні до кінця як переважаючий вид атомних дефектів, їх і їх природа та зарядовий стан [5, 6]. Тому дослідження фізики, хімії та інженерії атомних дефектів залишаються актуальними проблемами матеріалознавства.

Вплив домішки талію на властивості телуриду свинцю вивчався у ряді робіт [4, 6]. Для пояснення одержаних результатів припускають, що домішка талію не обумовлює зміну параметрів зонної структури [4]. У той же час виявлені смуги додаткового поглинання, які відсутні у чистих зразках телуриду свинцю, вказують на те, що існує домішкова смуга з енергією  $E_v = 0,24 \pm 0,06 \text{ eV}$  при 300 К талію у валентній зоні [6]. Крім того, дослідженням явища самокомпенсації у  $PbTe$ , легуваних талієм [6] було встановлено, що у зразках  $p$ -типу існують резонансні рівні у валентній зоні із енергією  $\sim 0,1 \text{ eV}$ , а  $n$ -типу локальні рівні під дном зони провідності з енергією  $\sim 0,1 \text{ eV}$ . Автори [6] також припускають про існування крім одиночних атомних дефектів ще і їх комплексів.

У даній роботі вперше методами кристалоквазіхімії [7] та термодинаміки [4] проаналізовано процеси дефектоутворення у

кристалах телуриду свинцю, легованих талієм за умови їх насичення свинцем.

## II. Кристалоквазіхімічні рівняння процесу легування

Зміст методу полягає у накладанні (суперпозиції) кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури основної сполуки.

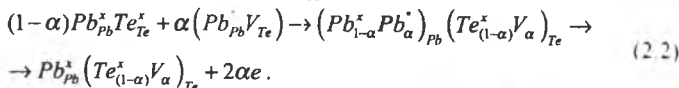
Телурид свинцю кристалізується у структурі типу  $NaCl$  із параметром ґратки  $a = 6,452 \text{ \AA}$  [1]. Ця структура характеризується октаедричним (О) і тетраедричним (Т) оточенням атомів  $Pb$  і  $Te$ . Октаедричні і тетраедричні радіуси атомів складають відповідно  $r_{Opb} = 1,62 \text{ \AA}$ ,  $r_{TpB} = 1,46 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ome} = 1,64 \text{ \AA}$ ,  $r_{Te} = 1,34 \text{ \AA}$  [8]. Крім того структура кухонної солі має октаедричні (ОП) і тетраедричні (ТП) порожнини. ОП – це вакансії  $Te$  у катіонній чи  $Pb$  в аніонній підґратках, ТП – незайняті місця у тетраедричному оточенні  $Pb$  чи  $Te$  відповідно.

Для телуриду свинцю антиструктурою є галеніт  $V_{Pb}^*V_{Te}$ . При надлишку свинцю антиструктура стехіометричного  $PbTe$  утворює кластер із катіонними вакансіями  $V_{Te}$



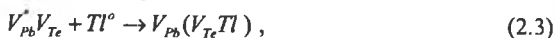
Тут “ $*$ ” – негативний заряд, “ $^0$ ” – позитивний заряд, “ $^{\circ}$ ” – нульовий заряд,  $V_{Pb}, V_{Te}$  – вакансії свинцю і телуру відповідно,  $Pb_{Pb}$  – свинець у вузлі кристалічної ґратки,  $Pb^0$  – нейтральний атом свинцю.

Суперпозиція отриманого кластера (2.1) із квазіхімічною формулою основної матриці  $Pb_{Pb}^*Te_{Te}^*$  описується згідно:



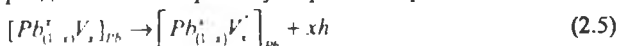
Тут  $\alpha$  мольні долі легуючої компоненти, “ $*$ ” – нейтральний стан атома. Згідно (2.2) стає очевидним, що надлишок свинцю призводить до утворення додаткових вакансій телуру ( $(V_{\alpha})_{Te}$ ) і вільних електронів ( $2\alpha e$ ) які і спричиняють  $n$ -тип провідності матеріалу.

Компенсуючу дію вакансіям телуру при легуванні талієм може чинити і кластер: “вакансія свинцю – міжвузловий атом талію”. При утворенні цих комплексів маємо :



$$(1-x)\{Pb_{Pb}^x [Te_{(1-\alpha)}^x V_{\alpha}]_{Te} + 2\alpha e\} + x\{V_{Pb}(V_{Te} Tl)\} \rightarrow \\ \rightarrow [Pb_{(1-x)}^x V_x]_{Pb} [Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}]_{Te} (V_{Te} Tl)_x + 2\alpha(1-x)e, \quad (2.4)$$

Квазіхімічний стан катіонної підградки із однозарядними вакансіями свинцю є неприродним, тому має місце наступна їх компенсація із приєднанням електрона і утворенням дірок  $h$ :



### III. Термодинаміка дефектів у легованих кристалах

Рівноважна концентрація вакансій телуру  $[V_{Te}]$  та комплексів, які утворені однією вакансією та одним атомом талію  $[V_{Te} \cdot Tl']$  у кристалічній ґратці  $PbTe$  можна визначити із мінімуму термодинамічного потенціалу за умови достатнього вмісту надлишкового свинцю [4]. Термодинамічний потенціал  $\Phi$  такої системи чисельно дорівнює:

$$\Phi = \Delta H_{Te} [V_{Te}] + \Delta H_k [V_{Te} \cdot Tl'] - T \cdot S + \Phi_e. \quad (3.1)$$

Тут  $\Delta H_{Te}$ ,  $\Delta H_k$  – ентальпії утворення вакансії телуру і комплексу відповідно,  $[V_{Te}]$ ,  $[V_{Te} \cdot Tl']$  – концентрації вакансій телуру і комплексів відповідно,  $S$  – конфігураційна ентропія. Ентропія системи залежить від термодинамічної імовірності  $W$ , згідно  $S = k_0 \ln W$ . Термодинамічна імовірність дефектного кристалу ( $W$ ) рівна добутку імовірностей дефектних підсистем вакансій ( $W_V$ ) і комплексів ( $W_k$ ).  $W = W_V \cdot W_k$ . Тоді  $S = k_0 \ln W_V W_k = k_0 \ln W_V + k_0 \ln W_k$ . Так, як [4]

$$W_V = \left[ \frac{N!}{[V_{Te}]! (N - [V_{Te}])!} \right], \\ W_k = \left[ \frac{Z^{[V_{Te} \cdot Tl']} \cdot N_{Tl}!}{[V_{Te} \cdot Tl']! (N_{Tl} - [V_{Te} \cdot Tl'])!} \right],$$

оді

$$S_V = k_0 \ln \left[ \frac{N!}{[V_{Te}]! (N - [V_{Te}])!} \right], \\ S_k = k_0 \ln \left[ \frac{Z^{[V_{Te} \cdot Tl']} \cdot N_{Tl}!}{[V_{Te} \cdot Tl']! (N_{Tl} - [V_{Te} \cdot Tl'])!} \right] \quad (3.2)$$

Тут де  $N$  – число елементарних комірок в  $1 \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{Tl}$  – концентрація талію в зразку,  $Z$  – число вузлів біля домішки, де може

утворитися вакансія. Використовуючи формулу Стірлінга, що  $\ln N! = N \ln N - N$ , при  $\frac{[V_{Te}^-]}{N} \ll 1$  та  $\frac{[V_{Te}^- \cdot Tl'_i]}{N_{Tl}} \ll 1$ , тоді співвідношення (3.2) приймуть вигляд:

$$S_v = k_0 [V_{Te}^-] \left( 1 + \ln \frac{N}{[V_{Te}^-]} \right),$$

$$S_k = k_0 [Tl'_i] \cdot \ln \frac{N_{Tl}}{N_{Tl} - [V_{Te}^- \cdot Tl'_i]} + k_0 [V_{Te}^- \cdot Tl'_i] \ln \frac{Z \cdot (N_{Tl} - [V_{Te}^- \cdot Tl'_i])}{[V_{Te}^- \cdot Tl'_i]} \quad (3.3)$$

Тут  $\Phi_e$  – термодинамічний потенціал електронів.

Знайдемо мінімум термодинамічного потенціалу (3.1) із врахуванням значення ентропії (3.3):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial [V_{Te}^-]} = 0, \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial [V_{Te}^- \cdot Tl'_i]} = 0. \quad (3.5)$$

Беручи до уваги, що  $\frac{\partial \Phi_e}{\partial (n-p)} = \mu$ , де  $\mu$  – хімічний потенціал електронів і  $\frac{\partial (n-p)}{\partial [V_{Te}^-]} = 2$  (вакансії телуру двократно заряджені) та  $\frac{\partial (n-p)}{\partial [V_{Te}^- \cdot Tl'_i]} = 1$  (комплекси однократно заряджені), на основі (3.3 – 3.5) отримаємо:

$$\Delta H_{Te} - k_0 T \ln \frac{N}{[V_{Te}^-]} + 2\mu = 0, \quad (3.6)$$

$$\Delta H_k - k_0 T \cdot \ln \frac{Z \cdot ([Tl'_i] - [V_{Te}^- \cdot Tl'_i])}{[V_{Te}^- \cdot Tl'_i]} + \mu = 0, \quad (3.7)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (-\Delta H_{Te} + k_0 T \ln \frac{N}{[V_{Te}^-]}), \quad (3.8)$$

$$[V_{Te}^- \cdot Tl'_i] = \frac{Z N_{Tl} [V_{Te}^-] e^{\Delta\varphi}}{N \cdot (1 + Z \cdot e^{\Delta\varphi} [V_{Te}^-]/N)}. \quad (3.9)$$

де  $\Delta\varphi = \Delta H_{Te} - \Delta H_k$  – енергія зв'язку комплексу.

За умови достатнього вмісту надлишкового свинцю, що відповідає області гомогенності  $PbTe$  на боці металу, і повної іонізації легуючої домішки талію  $N_{Ti} = [Ti_i'] + [V_{Te} \cdot Ti_i']$  рівняння електронейтральності прийме вигляд:

$$[N_i'] + n = p + 2 [V_{Te}] + 2 [V_{Te} \cdot Ti_i'] \quad (3.10)$$

Тут концентрація електронів  $n$  і дірок  $p$  у випадку класичної статистики дорівнюють:

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_g + \mu}{k_0T}\right) \text{ і } n = N_c \exp\left(\frac{\mu}{k_0T}\right) \quad (3.11)$$

$$N_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m_e^* \cdot kT}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2}, \quad N_v = N_{v1} + N_{v2} \cdot e^{-\Delta E_g / kT}, \quad E_g \text{ — ширина}$$

забороненої зони,

$N_{v1}$  і  $N_{v2}$  — густини станів в зонах легких і важких дірок відповідно,  $\Delta E_g$  — експериментальна ширина між валентними зонами легких і важких дірок. Концентрація талію  $[Ti_i']^*$ , яке відповідає реалізації термодинамічного  $n$ - $p$ -переходу  $(n-p) = 0$  у відсутності комплексів  $[Ti_i']^* = 2 [V_{Te}]$  можна визначити таким чином. На основі  $n = p$  із врахуванням (3.11) маємо

$$N_v \exp\left(-\frac{E_g + \mu}{k_0T}\right) = N_c \exp\left(\frac{\mu}{k_0T}\right)$$

$$\exp\left(\frac{2\mu}{k_0T}\right) = \frac{N_v}{N_c} \exp\left(-\frac{E_g}{k_0T}\right)$$

Після спрощення і врахування (3.8):

$$\exp\left(-\frac{\Delta H_{Te}}{k_0T} + \ln \frac{N}{[V_{Te}]}\right) = \frac{N_v}{N_c} \exp\left(-\frac{E_g}{k_0T}\right)$$

$$\frac{N}{[V_{Te}]} = \frac{N_v}{N_c} \exp\left(-\frac{E_g}{k_0T} + \frac{\Delta H_{Te}}{k_0T}\right)$$

випуско отримаємо

$$[V_{Te}] = N \frac{N_c}{N_v} \exp\left(\frac{E_g}{k_0T} - \frac{\Delta H_{Te}}{k_0T}\right) \quad (3.12)$$

$$[Ti_i']^* = 2 \cdot [V_{Te}] = 2 \cdot N \cdot \frac{N_c}{N_v} \exp\left(\frac{E_g}{k_0T} - \frac{\Delta H_{Te}}{k_0T}\right) \quad (3.13)$$

Беручи до уваги, що власна провідність

$$n_i = (p - n)^{1/2} = \sqrt{N_i N_r} \exp\left(-\frac{E_s}{2k_0 T}\right),$$

на основі (3.13) отримаємо для холлівської концентрації вираз:

$$n_H = p - n = n_i \cdot \left( \sqrt{\frac{2 \cdot [V_{Te}^-]}{[Tl_i']^*}} - \sqrt{2 \cdot [V_{Te}^-]} \right) \quad (3.14)$$

Вводячи параметр комплексоутворення

$$\beta = \frac{1}{N} \cdot Z \cdot e^{\Delta\varphi} \cdot [Tl_i']^*, \quad (3.15)$$

(3.9) перепишеться у такому вигляді

$$[V_{Te}^- \cdot Tl_i'] = \frac{N_{\pi}}{\left(1 + \frac{[Tl_i']^*}{[V_{Te}^-] \cdot \beta}\right)} \quad (3.9')$$

В кінцевому результаті, врахувавши вирази (3.15) – (3.9') рівняння електронейтральності (3.10) буде мати вигляд:

$$n_i \cdot \left( \sqrt{\frac{2 \cdot [V_{Te}^-]}{[Tl_i']^*}} - \sqrt{2 \cdot [V_{Te}^-]} \right) = N_{\pi} - 2 \cdot [V_{Te}^-] - 2 \cdot \frac{N_{\pi}}{\left(1 + \frac{[Tl_i']^*}{[V_{Te}^-] \cdot \beta}\right)} \quad (3.10')$$

Отриманий вираз (3.10') дає можливість обчислити холлівську концентрацію носіїв струму ( $n-p$ ) згідно (3.14) і (3.15), яка визначається на експерименті, за умови відомих значень  $\beta$  і  $[Tl_i']^*$ . Для їх визначення у рівнянні (3.10') перейдемо до відносних величин:

$$\bar{n}_a = \frac{N_{\pi}}{[Tl_i']^*}, \quad \bar{p} = \frac{p - n}{n_i}, \quad \delta = \frac{n_i}{[Tl_i']^*}.$$

Тоді рівняння електронейтральності (3.10') шляхом перетворень перепишеться у такому вигляді:

$$\bar{n}_a = (F(\bar{p}) + \bar{p}\delta) \frac{2 + \beta \cdot F(\bar{p})}{2 - \beta \cdot F(\bar{p})} \quad (3.10'')$$

де

$$F(\bar{p}) = \left( \frac{\bar{p}}{2} + \sqrt{\frac{\bar{p}^2}{4} + 1} \right)^2 \quad (3.16)$$

З (3.10'') можна отримати  $[Tl_i']^{**}$  – яке відповідає реалізації термодинамічного  $n-p$ -переходу ( $n-p = 0$ ) з комплексами, що визначається на експерименті:

$$[Tl'_i]^{**} = \frac{[Tl'_i]}{1 - 2\beta / (\beta + 2)}. \quad (3.17)$$

При  $\frac{\beta \cdot N_{\pi}}{[Tl'_i]} \gg 1$ , що відповідає значній концентрації талію у

плавку, з (3.10'') отримаємо вираз для холлівської концентрації, яка визначається із початку насичення свинцем легованого талієм сульфиду свинцю:

$$n_{\pi} = n - p = n_i \cdot \sqrt{\frac{2}{\beta}} - n_i \cdot \sqrt{\frac{\beta}{2}}, \quad (3.14')$$

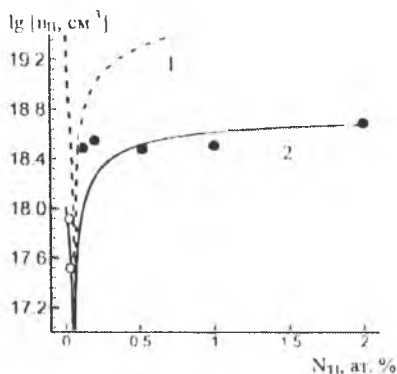
де  $\beta$  виступає підгоночним параметром, який можна визначити з експерименту,  $n_i$  – власна концентрація носіїв, при  $920 \text{ K}$   $n_i = 7,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [1].

#### IV. Обговорення результатів

На основі проведеного комплексного аналізу дефектної підсистеми кристалів  $PbTe$ , збагачених свинцем і легованих талієм – кристалоквазіхімічного і термодинамічного, а також експериментальних даних [6], можна визначити значення як констант рівноваги утворення дефектів, їх ентальпій, так і мати повний кількісний опис поведінки досліджуваної системи, з позицій порушення їх електричними параметрами.

Так, зокрема, із співвідношення (3.14') – опису рівноважного стану дефектів, одержаного термодинамічними підходами, і даних холлівської залежності концентрації носіїв струму від вмісту талію у плавку  $PbTe \langle Pb \rangle : Tl$  (рисунок), методом найменших квадратів знайдено значення параметра комплексоутворення ( $\beta = 1,2$ ). У подальшому, із виразу (3.15), що пов'язує параметр  $\beta$  і  $\Delta\phi$  – енергія зв'язку комплексу, за відомих значень  $N = 1,47 \cdot 10^{22}$  і  $Z = 12$  [9], знаходимо, що  $\Delta\phi = 0,46 \text{ eV}$ .

Із рисунка, видно, що в області незначного легування талієм (до 0,1 ат. %) залежність холлівської концентрації носіїв струму від вмісту талію добре описується спрощеною моделлю процесів дефектоутворення без утворення комплексів (рисунок – крива 1). При глибокому легуванні необхідно враховувати утворення комплексів  $[V_{Te} \cdot Tl'_i]$  (рисунок – крива 2). Це і не дивно, так як утворення



**Рисунок.** Залежності концентрації носіїв струму від концентрації талію, у кристалах  $\text{PbTe:Pt}$ , гранично насичених  $\text{Pb}$  при  $T = 920 \text{ K}$ .  
 1 – крива за моделлю утворення двократнозаряджених вакансій телуру  $[V_{\text{Te}}^-]$  міжвузлових атомів талію  $[\text{Pt}'_i]$ ; 2 – крива за моделлю утворення  $[V_{\text{Te}}^-]$ ,  $[\text{Pt}'_i]$  комплексів  $[V_{\text{Te}}^- \cdot \text{Pt}'_i]$ ;  $\circ$  –  $n$ -тип,  $\bullet$  –  $p$ -тип.

комплексів можливе тільки при певній концентрації талію у зразках, що забезпечує їх "об'єднання" із вакансіями телуру.

## V. Висновки

1. Запропоновані кристалоквазіхімічні рівняння, що описують дефектну підсистему у кристалах  $n\text{-PbTe}$ , легованих талієм. Показано, що основними дефектами є двозарядні вакансії телуру ( $V_{\text{Te}}^-$ ), які компенсуються утворенням комплексів "вакансія телуру міжвузловий талій"  $[V_{\text{Te}}^- \cdot \text{Pt}'_i]$ .

2. На основі мінімізації термодинамічного потенціалу Гіббса дефектного кристалу  $n\text{-PbTe}$  із комплексами, розраховано залежність рівноважної концентрації носіїв струму від вмісту легуючої домішки.

3. Апроксимацією експериментальних даних теоретичною залежністю концентрації носіїв струму від вмісту легуючої домішки



визначено, енергію зв'язку комплексу та коефіцієнт комплексоутворення.

*The crystalloquasichemistry and thermodynamics methods the analysis of defect formation processes in crystals  $PbTe <Pb>:Tl$  is made. The prevailing of defects are the two-charge Lead vacancies of donor type, interstitial one-charge Tellurium atoms of acceptor type, and also one-charge donor complexes "Lead vacancy - Tellurium interstitial atom" is established.*

- [1] Шперун В.М., Фреїк Д.М., Запужляк Р.І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. - Івано-Франківськ: Плай. - 2000. - 250 с.
- [2] Фреїк Д.М., Раренко І.М.. Напівпровідникові матеріали і прилади. ІЧ-техніки. - Чернівці: Чернівецький університет. - 1980. - 96с.
- [3] Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д.. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ . - Івано-Франківськ: Плай. - 1999. - 164 с.
- [4] Кайданов В.Н., Немов С.А., Равич Ю.Н. Самокомпенсация електрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  // Физика и техника полупроводников. - 1994. - т. 28. - № 1. - сс. 369-393.
- [5] Заячук Д.М., Шендеровський В.А. Власні дефекти і електронні процеси в  $A^{IV}B^{VI}$  // Український фізичний журнал. - 1991. - т.36. - № 11. - сс. 1691-1713.
- [6] Житинская М.К., Кайданов В.Н., Немов С.А., Афанасьева Л.А. Особенности явления самокомпенсации в  $PbTe <Pb_{\text{дб}}>:Tl$  // Физика и технология полупроводников. - 1988. - т. 22. - № 11. - сс. 2043-2045.
- [7] Лісняк С.С., Фреїк Д.М., Галушак М.О., Прокопів В.В., Іванишин І.М., Іврик В.В. Кристаллоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. - 2000. - т. 1. - № 1. - сс. 131-133.
- [8] Семилетов С.А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография. - 1976. - т. 21. - № 4. - сс. 752-758.
- [9] Быгинский Л.И., Кайданов В.Н., Макинко В.И., Мельник Р.Б., Немов С.А.. Самокомпенсация донорного действия висмута в телуриде свинца // Физика и техника полупроводников. - 1984. - т. 18. - № 3. - сс. 484-492.