

Концентрационный коллапс в слоистых кристаллах семейства $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2 \dots$)

© М.А. Коржув

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

E-mail: korzhuev@imet.ac.ru

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 12 января 2017 г.)

Обсуждаются причины „концентрационного коллапса“ — резкого увеличения равновесной концентрации носителей заряда $n, p = 1 \cdot 10^{19} \rightarrow (2-5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при переходе от бинарных сплавов типа GeTe и Bi_2Te_3 к тройным сплавам семейства $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2 \dots$). Явление связывается с позиционным разупорядочением гетеровалентных катионов ($\text{Ge}^{+2}, \text{Sn}^{+2}, \text{Pb}^{+2} \leftrightarrow \text{Bi}^{+3}, \text{Sb}^{+3}$) в катионной подрешетке тройных сплавов. При разупорядочении изовалентных катионов ($\text{Bi}^{+3} \leftrightarrow \text{Sb}^{+3}$) либо анионов ($\text{Te}^{-2} \leftrightarrow \text{Se}^{-2}$) явление не наблюдается.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44654.40

При исследовании тройных сплавов (ТС) семейства $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2 \dots$) было обнаружено, что при переходе $\text{BC} \rightarrow \text{TC}$ (здесь BC — бинарные сплавы) наблюдается „концентрационный коллапс“ (КК) — резкое увеличение концентрации носителей заряда (электронов n , дырок p) на 1–1.5 порядка, $n, p = 1 \cdot 10^{19} \rightarrow (2-5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (стрелки на рис. 1) [1–5].¹ Целью настоящей работы было выяснить причины явления КК, возникающего в сплавах семейства $[(\text{Ge},\text{Sn},\text{Pb})(\text{Te},\text{Se})]_m[(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2 \dots$) при переходе $\text{BC} \rightarrow \text{TC}$.

Переход $\text{BC} \rightarrow \text{TC}$. На рис. 2 приведены зависимости концентрации носителей заряда n, p от параметров собственной наноиdentичности $\bar{\xi}_1$ и ξ_2 ТС. Здесь $\xi_1 = 1-3 \text{ нм}$ — толщина слоевых пакетов, $\xi_2 = c = 2-18 \text{ нм}$ — период сверхструктуры вдоль тригональной оси кристаллов, $\bar{\xi}_1$ — средневзвешенное значение ξ_1 , используемое далее для мультислойных ТС. Штриховыми линиями на рис. 1 и 2 показаны соответствующие характеристики сплавов Bi_2Te_3 ($\xi_1 = 1 \text{ нм}$, $\xi_2 = 3 \text{ нм}$), пунктирными линиями — статистические линейные тренды исследуемых зависимостей. Численные значения соответствующих трендов приведены в таблице.

Из рис. 1 и 2 видно, что КК развивается при переходе $\text{BC} \rightarrow \text{TC}$ в области составов, соответствующих $0 < v = n/(n+m) < 1$. При этом параметры $\bar{\xi}_1$ и ξ_2 ТС отклоняются от соответствующих параметров Bi_2Te_3 в ту либо другую сторону (стрелки на рис. 2, *a* и *b*). Изменения ξ_1 и $\bar{\xi}_1$ при переходе $\text{BC} \rightarrow \text{TC}$ связаны с изменением слойности пакетов, образующих сверхструктуры (например, $s5 \rightarrow s7$ для $\text{Ge}_8\text{Bi}_2\text{Te}_{11}$, $s5 \rightarrow s9$ для $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$, $s5 \rightarrow s5 + s7$ для GeSb_4Te_7 , $s5 \rightarrow s5 + s2$ для $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ и т.п. [1–4]). В свою очередь, изме-

нения ξ_2 при переходе $\text{BC} \rightarrow \text{TC}$ определяются как изменением параметра ξ_1 пакетов, так и симметрией получаемых сверхструктур. Например, $\xi_2 = \xi_1$ для сплава $\text{Ge}_5\text{Bi}_2\text{Te}_8$ (пространственная группа симметрии $P\bar{3}m_1$), образуемого пакетами $s9$, или $\xi_2 = 3\xi_1$ для сплава $\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$ ($R\bar{3}m$), образуемого пакетами $s11$, и т.п. Во всех случаях при переходе $\text{BC} \rightarrow \text{TC}$ средняя равновесная концентрация носителей заряда возрастала скачком, $n, p = 1 \cdot 10^{19} \rightarrow 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а затем слабо менялась в зависимости от состава (от v) ТС (пунктирная линия на рис. 1). Исключение составляют сплавы германия, испытывающие конверсию типа проводимости при $v \approx 0.5$. В целом для ТС величина $n(p)$ слегка убывала с ростом v и монотонно возрастала с ростом ξ_1 ($\bar{\xi}_1$) и ξ_2 (пунктирные линии на рис. 1 и 2).

Принцип Ле-Шателье–Брауна. Наблюдавшиеся зависимости $n(p)$ (рис. 1 и 2, таблица) могут быть связаны с действием термодинамического принципа Ле-Шателье–Брауна [6]. Известно, что переход $\text{BC} \rightarrow \text{TC}$, сопровождающийся увеличением ξ_1 ($\bar{\xi}_1$), ξ_2 , дестабилизирует кристаллическую решетку слоистых кристаллов [1–3,7]. Поэтому система увеличивает число собственных заряженных точечных дефектов (доноров либо акцепторов), повышая тем самым концентрацию носителей заряда n, p в образцах. В результате роста n, p возрастает вклад „металлической“ компоненты химической связи, стабилизирующей ТС [8]. При этом скачкообразный характер увеличения n, p в ТС (рис. 1 и 2) можно связать с особенностями фазового перехода „порядок–беспорядок“ (I рода) [1–3].

Статистические линейные тренды зависимостей $n(p) = f(v, \bar{\xi}_1, \xi_2)$ в ТС

Характеристики образцов	$\Delta n(p)/\Delta v, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\Delta n(p)/\Delta \bar{\xi}_1, 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{нм}$	$\Delta n(p)/\Delta \xi_2, 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{нм}$
$\Delta n(p)/\Delta(v, \bar{\xi}_1, \xi_2)$	–2	15	2.2

¹ Концентрация электронов (дырок) и тип проводимости образцов n, p определялись из величины коэффициента Холла $R = A/[(n, p)e]$ (здесь $A \sim 1$ — холловский фактор, e — элементарный заряд) и знака термоэдс α , измеренных на поликристаллических образцах при комнатной температуре [1–3].

Переход „порядок–беспорядок“ в ТС. Отличительной чертой ТС является позиционное разупорядочение их подрешеток [9,10]. Применительно к исследо-

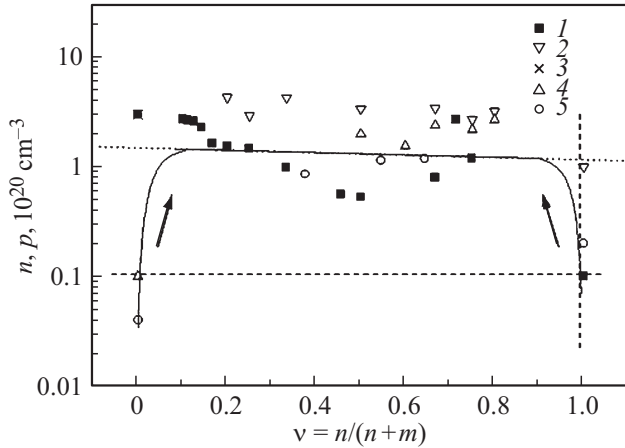


Рис. 1. Зависимость концентрации носителей заряда n, p от состава ТС. 1 — $(\text{GeTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$; 2 — $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$; 3 — $(\text{SnTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$; 4 — $(\text{PbTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$; 5 — $(\text{PbSe})_m(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_n$. Тип проводимости: p — 1 (при $\nu = n/(n+m) < 0.5$), 2, 3; n — 1 (при $\nu = n/(n+m) > 0.5$), 4, 5. $T = 300$ К.

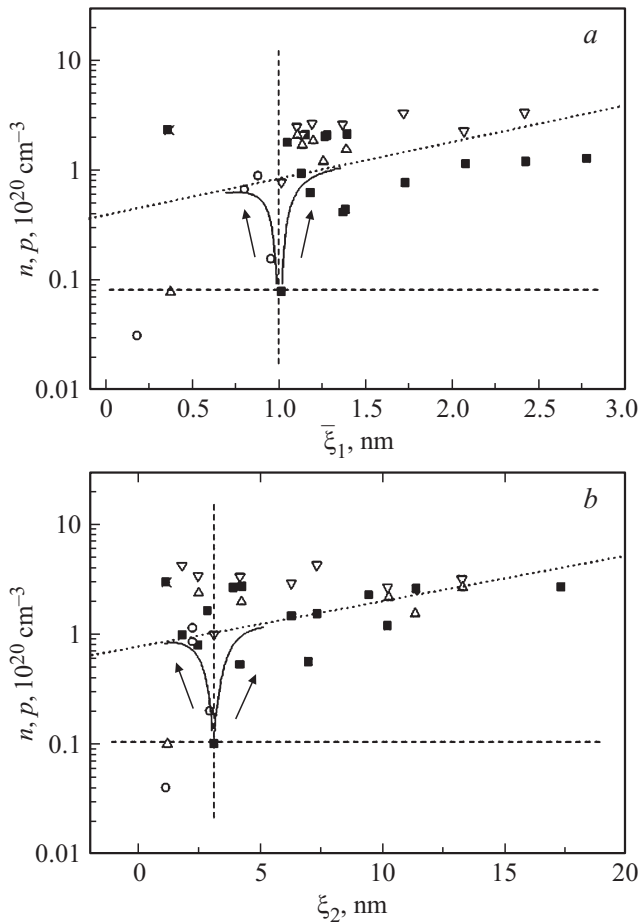


Рис. 2. Зависимости концентрации носителей заряда n, p от параметров ξ_1 (a) и ξ_2 (b) ТС различного состава. Обозначения: см. рис. 1.

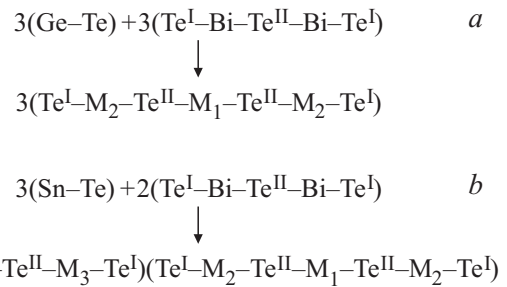


Рис. 3. Схемы образования СКС в результате фазового перехода „порядок–беспорядок“ в сплавах GeBi_2Te_4 ($M_1 \approx 2M_2 \approx 50$ ат% Ge + 50 ат% Bi) [1] (a) и SnBi_4Te_7 ($M_1 \approx 2M_3 \approx 20$ ат% Sn + 80 ат% Bi) [11](b).

ванному семейству ТС (рис. 1) было найдено, что при формировании сверхструктуры ТС атомы металлов разупорядочиваются по всем возможным катионным позициям, образуя пакеты со смешанными катионными слоями (СКС) [1–3]. СКС наблюдали рентгеновскими методами в пакетах $s7$ (GeBi_2Te_4 , GeSb_2Te_4 , SnBi_2Te_4) [1,11] и $s11$ ($\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$) [3], а также в сверхструктурах со смешанными слоями ($s5 + s7$) (GeBi_4Te_7 [1], SnBi_4Te_7 [1,11]), ($s2 + s5$) ($\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Te}_{14}$ [2]), где процесс разупорядочения охватывает также пакеты $s5$, ранее устойчивые в Bi_2Te_3 [1]. Схемы образования СКС в сплавах GeBi_2Te_4 (слоистость элементарной ячейки 7–7–7) и SnBi_4Te_7 (слоистость элементарной ячейки 5–7) приведены на рис. 3. Концентрации различных металлов в СКС сплавов (рис. 3) указаны по данным [1–3,11].

Известно, однако, что при изовалентном замещении атомов металлов $\text{Bi} \leftrightarrow \text{Sb}$ (либо халькогенов $\text{Te} \leftrightarrow \text{Se}$) в сплавах типа Bi_2Te_3 СКС также образуются, однако явление КК не наблюдается ($n, p \approx \text{const}$) (сплавы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$; $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ и др.) [5,10]. Поэтому развитие КК в семейства ТС $[(\text{Ge,Sn,Pb})(\text{Te,Se})]_m[(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) (рис. 1 и 2) можно связать с участием в процессах разупорядочения в ТС металлов с различной валентностью (Ge^{+2} , Sn^{+2} , Pb^{+2} , Bi^{+3} , Sb^{+3}).

Точечные дефекты и механизмы „самолегирования“ ТС. Известно, что БС типа $(\text{Ge,Sn,Pb})(\text{Te,Se})$ кристаллизуются с отклонением от стехиометрии в сторону халькогена и имеют p -тип проводимости в результате „самолегирования“ материала за счет дефектов акцепторного типа — дважды ионизованных вакансий $[V''_{\text{Ge,Sn,Pb}}]$ [10]. В свою очередь, БС типа $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ кристаллизуются с отклонением от стехиометрии в сторону металла. Отклонение от стехиометрии возрастает в ряду $n\text{-Bi}_2\text{Se}_3 \rightarrow n,p\text{-Bi}_2\text{Te}_3 \rightarrow p\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ и сопровождается конверсией типа проводимости ($n \rightarrow p$) [10]. При этом тип проводимости сплавов $n\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ обычно связывается с донорным действием вакансий селена $[V''_{\text{Se}}]$, а переход $n \rightarrow p$ в сплавах Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 — с возрастающей ролью антиструктурных дефектов $[\text{Bi}'_{\text{Te}}]$ и $[\text{Sb}'_{\text{Se}}]$, обладающих акцепторным действием. При пере-

ходе БС → ТС процессы дефектообразования в образцах существенно усложняются, при этом уравнение электронейтральности имеет вид [3]

$$n + [(Bi,Sb)'_{Te,Se}] + [(Ge,Sn,Pb)'_{Bi,Sb}] + 2[V''_{Ge,Sn,Pb}] + 3[V'''_{Bi,Sb}] = p + [(Bi,Sb)^*_{Ge,Sn,Pb}] + [(Te,Se)^*_{Bi,Sb}] + 2[V^{**}_{Te,Se}]. \quad (1)$$

Здесь $[(Ge,Sn,Pb)'_{Bi,Sb}]$ и $[(Bi,Sb)^*_{Ge,Sn,Pb}]$ — дефекты замещения, возникающие при разупорядочении катионной решетки, $[(Bi,Sb)'_{Te,Se}]$ и $[(Te,Se)^*_{Bi,Sb}]$ — антиструктурные дефекты, $[V''_{Ge,Sn,Pb}]$, $[V'''_{Bi,Sb}]$ и $[V^{**}_{Te,Se}]$ — вакансии металлов и халькогенов. Индексы (') и (*) в выражении (1) показывают кратность собственных отрицательных и положительных зарядов дефектов.

Согласно выражению (1), тип проводимости ТС определяется совместным действием акцепторных и донорных дефектов. Для сплавов p -(GeTe) $_m$ (Bi $_2$ Te $_3$) $_n$ ($v < 0.5$) основными заряженными дефектами являются $[V''_{Ge}]$ и $[Bi'_{Te}]$, для сплавов p -(GeTe) $_m$ (Bi $_2$ Te $_3$) $_n$ ($v > 0.5$) — $[Te^*_{Bi}]$, $[Bi^*_{Ge}]$ и $[V^{**}_{Te}]$. Для сплавов p -(GeTe) $_m$ (Sb $_2$ Te $_3$) $_n$ — это $[V''_{Ge}]$, $[Sb'_{Te}]$ и $[Sb^*_{Ge}]$; для сплавов p -(SnTe) $_m$ (Bi $_2$ Te $_3$) $_n$ — $[V''_{Ge}]$, $[Bi'_{Te}]$. Для сплавов n -(PbTe) $_m$ (Bi $_2$ Te $_3$) $_n$ — это $[V^{**}_{Te}]$, $[Te^*_{Bi}]$ и, возможно, $[Bi^*_{Pb}]$; наконец, для сплавов n -(PbSe) $_m$ (Bi $_2$ Se $_3$) $_n$ — это $[V^{**}_{Se}]$, $[Bi^*_{Pb}]$ [1]. Во всех случаях при переходе БС → ТС число дефектов в образцах возрастает. Согласно оценке, при полном разупорядочении СКС концентрация дефектов замещения металлов IV и V групп в катионной подрешетке может достигать $C \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что объясняет существенное уменьшение решеточной теплопроводности κ_{ph} образцов ТС [1–3]. При этом доля заряженных нестехиометрических дефектов возрастает до величины $C' \sim n, p \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($C' \sim 0.1C$), что объясняет явление КК, наблюдавшееся в ТС (рис. 1 и 2).

Таким образом, показано, что при переходе БС → ТС в сплавах семейства $[(Ge,Sn,Pb)(Te,Se)]_m[(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2 \dots$) наблюдается „концентрационный коллапс“ — резкое увеличение равновесной концентрации носителей заряда $n, p = 1 \cdot 10^{19} \rightarrow (2-5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, связанное с позиционным разупорядочением гетеровалянтных катионов ($Ge^{+2}, Sn^{+2}, Pb^{+2} \leftrightarrow Bi^{+3}, Sb^{+3}$) в катионной подрешетке ТС.

Список литературы

- [1] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов, Е.С. Авилов, М.А. Кретова, В.С. Земсков. Неорг. матер., **36** (3), 302 (2000); Неорг. матер., **36** (8), 928 (2000); Неорг. матер., **37** (4), 421 (2001); Неорг. матер. **40** (5), 451 (2004).
- [2] В.С. Земсков, Л.Е. Шелимова, П.П. Константинов, Е.С. Авилов, М.А. Кретова. Персп. матер., № 3, 5 (2011); Персп. матер., № 5, 5 (2012).
- [3] L.E. Shelimova, O.G. Karpinsky, M.A. Kretova, E.S. Avilov, J.-P. Fleurial. J. Alloys Comp., **243**, 194 (1996); J. Alloys Comp., **265**, 170 (1998); J. Alloys Comp., **329**, 50 (2001).
- [4] Е.С. Авилов, М.А. Коржув, М.А. Кретова, А.Б. Михайлова. Персп. матер., № 12, 15 (2015).
- [5] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi $_2$ Te $_3$ (М., Наука, 1972) с. 147.
- [6] И.П. Базаров. Термодинамика (М., Физматгиз, 1961) с. 159.
- [7] А.И. Потекаев, С.В. Дмитриев, В.В. Кулагина, И.И. Намумов, О.И. Великохатный, С.В. Еремеев. Слабоустойчивые длиннопериодические структуры в металлических системах (М., Флинта, 2011) с. 7.
- [8] М.А. Коржув. ФТТ, **38**, 883 (1996).
- [9] Г.А. Бордовский. Соросовский образовательный журн., № 4, 106 (1996).
- [10] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе (М., Наука, 1975).
- [11] В.А. Kuropatwa, H.Z. Kleinke. Anorg. Alleg. Chem., **638** (15), 2640 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Collapse of carrier density in layered crystals of the family $[(Ge,Sn,Pb)(Te,Se)]_m[(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2 \dots$)

M.A. Korzhuev

Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russia

Abstract The reasons for the „collapse of carrier density“ — a sharp increase in the equilibrium carrier density $n, p = 1 \cdot 10^{19} \rightarrow (2-5) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, occurring in the transition from binary GeTe and Bi $_2$ Te $_3$ type alloys into ternary alloys of the family $[(Ge,Sn,Pb)(Te,Se)]_m[(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2 \dots$) are discussed. The phenomenon is associated with positional disordering of variously charged cations ($Ge^{+2}, Sn^{+2}, Pb^{+2} \leftrightarrow Bi^{+3}, Sb^{+3}$) in the cation sublattice of ternary alloys. The phenomenon is not observed when disordering similarly charged cations ($Bi^{+3} \leftrightarrow Sb^{+3}$), or anions ($Te^{-2} \leftrightarrow Se^{-2}$) occurred.