

# 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  $\text{GeTe}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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  $\text{BC}$  — 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].<sup>1</sup> 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 наноиентичности  $\bar{\xi}_1$  и  $\xi_2$  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  $\xi_1$ , используемое далее для мультислойных ТС. Штриховыми линиями на рис. 1 и 2 показаны соответствующие характеристики сплавов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\xi_1 = 1 \text{ нм}$ ,  $\xi_2 = 3 \text{ нм}$ ), 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  $\xi_2$  ТС отклоняются от соответствующих параметров  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в ту либо другую сторону (стрелки на рис. 2, *a* и *b*). Изменения  $\xi_1$  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  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ ,  $s5 \rightarrow s5 + s2$  для  $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$  и т.п. [1–4]). В свою очередь, изме-

нения  $\xi_2$  при переходе  $\text{BC} \rightarrow \text{TC}$  определяются как изменением параметра  $\xi_1$  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  $\xi_1$  ( $\bar{\xi}_1$ ) и  $\xi_2$  (пунктирные линии на рис. 1 и 2).

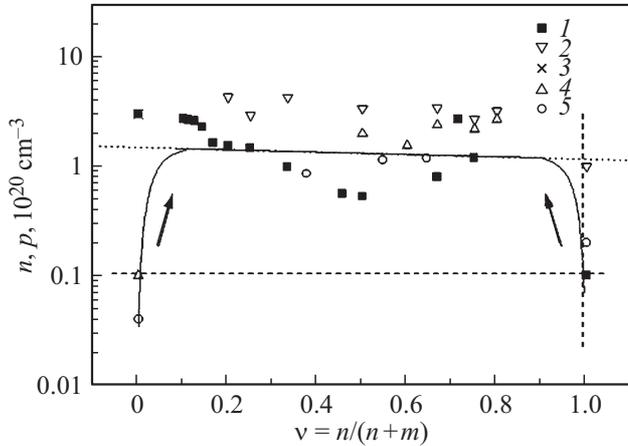
**Принцип Ле-Шателье–Брауна.** Наблюдавшиеся зависимости  $n(p)$  (рис. 1 и 2, таблица) могут быть связаны с действием термодинамического принципа Ле-Шателье–Брауна [6]. Известно, что переход  $\text{BC} \rightarrow \text{TC}$ , сопровождающийся увеличением  $\xi_1$  ( $\bar{\xi}_1$ ),  $\xi_2$ , дестабилизирует 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

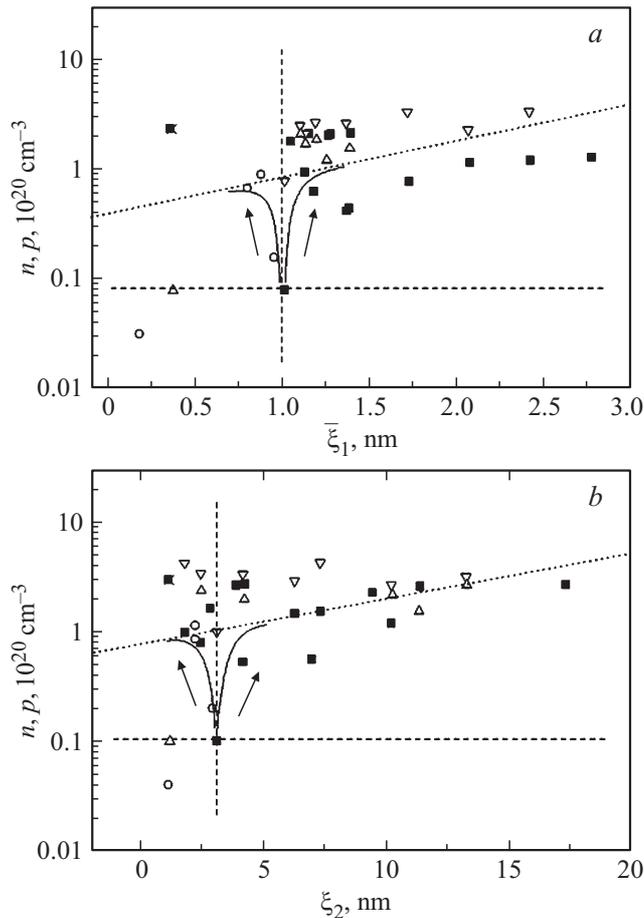
Характеристики образцов	$\Delta n(p)/\Delta v, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\Delta n(p)/\Delta \bar{\xi}_1, 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{нм}$	$\Delta n(p)/\Delta \xi_2, 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{нм}$
$\Delta n(p)/\Delta(v, \bar{\xi}_1, \xi_2)$	–2	15	2.2

<sup>1</sup> 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  $\alpha$ , измеренных на поликристаллических образцах при комнатной температуре [1–3].

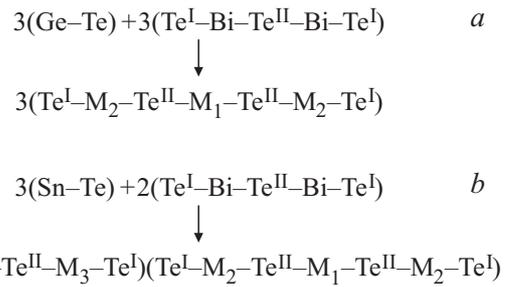
**Переход „порядок–беспорядок“ в ТС.** Отличительной чертой ТС является позиционное разупорядочение их подрешеток [9,10]. Применительно к исследо-



**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  $v = n/(n+m) < 0.5$ ), 2, 3;  $n$  — 1 (при  $v = n/(n+m) > 0.5$ ), 4, 5.  $T = 300$  К.



**Рис. 2.** Зависимости концентрации носителей заряда  $n, p$  от параметров  $\xi_1$  (a) и  $\xi_2$  (b) ТС различного состава. Обозначения: см. рис. 1.



**Рис. 3.** Схемы образования СКС в результате фазового перехода „порядок–беспорядок“ в сплавах  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  ( $M_1 \approx 2M_2 \approx 50$  ат% Ge + 50 ат% Bi) [1] (a) и  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  ( $M_1 \approx 2M_3 \approx 20$  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  $s7$  ( $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ ) [1,11] и  $s11$  ( $\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$ ) [3], а также в сверхструктурах со смешанными слоями ( $s5 + s7$ ) ( $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  [1],  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  [1,11]), ( $s2 + s5$ ) ( $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Te}_{14}$  [2]), где процесс разупорядочения охватывает также пакеты  $s5$ , ранее устойчивые в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [1]. Схемы образования СКС в сплавах  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  (слоистость элементарной ячейки 7–7–7) и  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  (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 изovalентном замещении атомов металлов  $\text{Bi} \leftrightarrow \text{Sb}$  (либо халькогенов  $\text{Te} \leftrightarrow \text{Se}$ ) в сплавах типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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 ( $\text{Ge}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$ ).

**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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  — 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<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) $_n$  ( $v < 0.5$ ) основными заряженными дефектами являются  $[V''_{Ge}]$  и  $[Bi'_{Te}]$ , для сплавов  $p$ -(GeTe) $_m$ (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) $_n$  ( $v > 0.5$ ) —  $[Te^*_{Bi}]$ ,  $[Bi^*_{Ge}]$  и  $[V^{**}_{Te}]$ . Для сплавов  $p$ -(GeTe) $_m$ (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) $_n$  — это  $[V''_{Ge}]$ ,  $[Sb'_{Te}]$  и  $[Sb^*_{Ge}]$ ; для сплавов  $p$ -(SnTe) $_m$ (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) $_n$  —  $[V''_{Ge}]$ ,  $[Bi'_{Te}]$ . Для сплавов  $n$ -(PbTe) $_m$ (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) $_n$  — это  $[V^{**}_{Te}]$ ,  $[Te^*_{Bi}]$  и, возможно,  $[Bi^*_{Pb}]$ ; наконец, для сплавов  $n$ -(PbSe) $_m$ (Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) $_n$  — 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  $\kappa_{ph}$  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<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (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<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 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.