ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 1 (2006) С. 88-92

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 1 (2006) P. 88-92

УДК 546.481.24:544.022.384.2

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, О.В. Ткачик

Кристалохімічні моделі амфотерної дії домішки Bi у кристалах PbSe

Кафедра фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76008, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

На основі антиструктури PbSe запропоновано кристалоквазіхімічні формули легованих вісмутом кристалів плюмбум селеніду із надлишком селену PbSE<Se>:Bi і плюмбуму PbSe<Pb>:Bi відповідно. Визначено залежність холлівської концентрації носіїв струму і концентрації дефектів у кристалах PbSE<Se>:Bi від вмісту легуючої домішки вісмуту і надстехіометричного селену. Порівнянням експериментальних даних і результатів квазіхімічних розрахунків встановлено, що компенсація донарної дії вісмуту, розміщеного у катіонній підгратці здійснюється двічі іонізованими вакансіями плюмбуму.

Стаття поступила до редакції 10.06.2005; прийнята до друку 15.11.2005.

Вступ

Плюмбум селенід є базовим матеріалом ядля створення пристроїв інфрачервоного діапазону оптичного спектру [1] і термоелектричних перетворювачів енергії [2]. Він кристалізується у структурі типу NaCl (a = 6,122 Å) і характеризується двосторонньою областю гомогенності із відхиленням від стихіометричного складу до ~0,03 ат. % Pb і Se відповідно. Це зумовлює наявність власних точкових дефектів ~$2\cdot10^{19}$ $см^{-3}$ у катіонній і аніонній підгратках та p- або n-тип провідності відповідно [3].

Дефектний стан напівпровідникового кристалу, у значній мірі, можна змінити легуванням домішками. Вісмут, елемент п'ятої групи Періодичної таблиці із конфігурацією валентних електронів $6s^26p^3$, у кристалах PbSe, залежно від умов легування, проявляє як донарні, так і акцепторні властивості [4,5]. Так, зокрема, при розміщенні атомів вісмуту у катіоній підгратці PbSe, що має місце при надлишку селену, вини володіють донорним ефектом. У зразках PbSe із надлишком плюмбуму вісмут може розміщуватися також і у аніонній підгратці, де він є акцептором [6]. Це і зрозуміло, так як заміщуючи вакансії плюмбуму, у першому випадку, кожний атом вісмуту дає по одному електрону у зону провідності кристалу PbSe (конфігурація валентних електронів Pb – $6s^26p^2$). При заміщенні вакансій селену (конфігурація валентних електронів Se – $5s^25p^4$) вісмут створює дірки у валентній зоні плюмбум селеніду. Зауважимо, що незважаючи на багато численні публікації з даних питань [6,7], ще й досі залишається не з'ясованим механізм утворення домінуючих дефектів, їх динаміка і взаємодія у кристалах PbSe:Bi.

Предметом цієї роботи є розробка кристалоквазіхімічних і квазіхімічних моделей точкових дефектів у легованих вісмутом кристалах PbSe, що узгоджено пояснює наявний експеримент.

I. Кристалоквазіхімічна модель легування

В основу методу покладено накладання кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури основної сполуки [8]. Антиструктурою плюмбум селеніду є галеніт $V''_{Pb}\,V^{\cdot\cdot}_{Se}$, де „\" і „·" - негативний і позитивний заряд, V''_{Pb} і $V^{\cdot\cdot}_{Se}$ – двократнозаряджені негативна вакансія плюмбуму і позитивна вакансія селену [9].

Кристалоквазіхімічний запис n-PbSe буде наступним:

$$V''_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Se} + Pb^{o} \rightarrow Pb^{''}_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Se} \qquad (1)$$

Тут "o" – нульовий заряд, Pb_{Pb} – плюмбум у вузлі кристалічної ґратки, Pb^{o} – нейтральний атом плюмбуму. Суперпозиція кластера (1) із квазіхімічною формулою основної матриці $Pb^{x}_{Pb}Se^{x}_{Se}$ описується згідно:

$$(1-\alpha)Pb^{x}_{Pb}Se^{x}_{Se} + \alpha(Pb^{''}_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Se}) \rightarrow (Pb^{x}_{1-\alpha}Pb^{''}_{\alpha})_{Pb}(Se^{x}_{(1-\alpha)}V^{\cdot\cdot}_{\alpha})_{Se} \rightarrow$$
$$\rightarrow Pb^{x}_{Pb}\left(Se^{x}_{(1-\alpha)}V^{\cdot\cdot}_{\alpha}\right)_{Se} + 2\alpha e, \qquad (2)$$

де α – мольні долі легуючої компоненти, "x" –

нейтральний стан атома, Se_{Se} - селен у вузлах кристалічної ґратки. Згідно (2) стає очевидним, що надлишок плюмбуму призводить до утворення додаткових вакансій селену і збільшення концентрації вільних електронів (2αe), які і спричиняють n-тип провідності матеріалу [3].

Кристалоквазіхімічне представлення надлишку селену, у границях області гомогенності PbSe описується такими рівняннями:

$$Pb^{''}_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Se} + Se^{o} \rightarrow V^{''}_{Pb}Se^{\cdot\cdot}_{Se}, \qquad (3)$$

$$(1-\alpha)Pb^{x}_{Pb}Se^{x}_{Se} + \alpha(Pb^{''}_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Se}) \rightarrow (Pb^{x}_{1-\alpha}V^{''}_{\alpha})_{Pb}Se^{x}_{Se} + 2\alpha h^{\square}.$$

Тут $h^{\square}$ – концентрація дірок. Діркова провідність плюмбум селеніду пов'язана із вакансіями у катіонній підгратці та зростанням концентрації вільних дірок ($2\alpha h^{\square}$).

Легуюча домішка вівсмуту у кристалах PbSe, згідно попереднього міркування, може розміщатися як у катіонній підгратці, заміщуючи вакансії плюмбуму для матеріалу p-типу, так і у аніонній підгратці, заміщуючи вакансії селену у n-типі. Кристалоквазіхімічні формули легуючих компонентів і легування основної матриці будуть незалежними. При заміщенні вакансій у катіонній підгратці PbSe:

$$V^{''}_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Se} + Bi^{o}(Bi^{\square} + e') \rightarrow Bi^{'}_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Se} + e';$$

$$(1-x)\left\{\left[Pb^{x}_{(1-\alpha)}V^{''}_{\alpha}\right]_{Pb}Se^{x}_{Se} + 2\alpha h^{\square}\right\} + x\left(Bi^{'}_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Se} + e'\right) \rightarrow$$

$$\left[Pb^{x}_{(1-\alpha)(1-x)}Bi^{'}_{x}V^{''}_{\alpha(1-x)}\right]_{Pb}\left[Se^{x}_{1-x}V^{\cdot\cdot}_{x}\right]_{Se} + \qquad (4)$$

$$2\alpha(1-x)h^{\square} + xe'.$$

Тут має місце заміщення вакансій у катіонній пілгратці вісмуту, утворення, за принципом Ле-Шательє, вакансій селену, що і приводить до зменшення концентрації дірок ($2\alpha h^{\square} > 2\alpha(1-x)h^{\square}, 0 < \alpha, x < 1$) та зростання концентрації електронів ($n = xe'$).

При заміщенні вакансій в аніонній підгратці PbSe:

$$V^{''}_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Se} + Bi^{o}(Bi^{\square} + h^{\square}) \rightarrow Bi^{''}_{Pb}V^{\square}_{Se} + h^{\square};$$

$$(1-x)\left\{Pb^{x}_{Pb}\left[Se^{x}_{(1-\alpha)}V^{\cdot\cdot}_{\alpha}\right]_{Se} + 2\alpha e'\right\} + x\left(V^{\cdot\cdot}_{Pb}:Bi^{\square}_{Se} + h^{\square}\right) \rightarrow$$

$$\left[Pb^{x}_{(1-x)}V^{''}_{x}\right]_{Pb}\left[Se^{x}_{(1-\alpha)(1-x)}Bi^{\square}_{x}V^{\cdot\cdot}_{\alpha(1-x)}\right]_{Se} + \qquad (5)$$

$$2\alpha(1-x)he' + xh^{\square}.$$

Тут має місце заміщення вісмутом вакансій у аніонній підгратці, утворення, за принципом Ле-Шательє, вакансій плюмбуму, що і пиводить до зменшення концентрації електронів ($2\alpha e' > 2\alpha(1-x)e', 0 < \alpha, x < 1$) та зростання концентрації дірок ($p = xh^{\square}$).

Зауважимо, що у випадку (4), так і (5) має місце лінійне зростання концентрації носіїв (електронів у p-PbSe і дірок у n-PbSe), а також власних точкових дефектів (вакансій селену $V^{\cdot\cdot}_{Se}$) у p-PbSe та вакансій плюмбуму $V^{\cdot\cdot}_{Pb}$ у n-PbSe) із збільшенням вмісту легуючої домішки вісмуту (x). Це, зокрема, слідує із рівнянь електронейтральності для легованих сполук (4), (5). У випадку p-PbSe:Bi (4):

$$x\left[Bi^{'}_{Pb}\right] + 2\alpha(1-x)V^{''}_{Pb} + n = xV^{\cdot\cdot}_{Se}, \qquad (6)$$

де $n = x', p = 2\alpha(1-x)h^{\square}$.

У випадку n-PbSe:Bi (5):

$$2x\left[V^{''}_{Pb}\right] + n = x\left[Bi^{\square}_{Pb}\right] + 2\alpha(1-x)V^{\cdot\cdot}_{Se} + p, \qquad (7)$$

де $n = 2\alpha(1-x)e', p = xh^{\square}$.

Реально у легованих вісмутом кристалах плюмбум селеніду реалізується одночасне заміщення домішкою як катіонних так і аніонних вакансій, доля яких визначається термодинамічними умовами синтезу [6,7].

Таблиця

Квазіхімічні рівняння утворення точкових дефектів і їх константи рівноваги K_i у кристалах PbSe<Se>:Bi

I	$Se^{S} = Se_{Se} + V^{2-}_{Pb} + 2h^{+}$	$K_{Se} = \frac{\left[V^{2-}_{Pb}\right]\cdot p^2}{\left[Se^{S}\right]}$
II	$"0" = V^{o}_{Se} + V^{o}_{Pb}$	$K_{Sh} = \left[V^{o}_{Se}\right]\cdot\left[V^{o}_{Pb}\right]$
III	$V^{o}_{Pb} = V^{2-}_{Pb} + 2h^{+}$	$K^{'}_{b} = \frac{\left[V^{2-}_{Pb}\right]\cdot p^2}{\left[V^{o}_{Pb}\right]}$
IV	$V^{o}_{Se} = V^{2+}_{Se} + 2e^{-}$	$K^{'}_{a} = \frac{\left[V^{2+}_{Se}\right]\cdot n^2}{\left[V^{o}_{Se}\right]}$
V	$"0" = e^{-} + h^{+}$	$K_{i} = n\cdot p$
VI	$Bi^{+}_{Pb} + V^{o}_{Se} + e^{-} = Bi^{-}_{Se} + V^{o}_{Pb} + h^{+}$	$K_{Bi} = \frac{\left[V^{o}_{Pb}\right]\cdot\left[Bi^{-}_{Se}\right]\cdot p}{\left[V^{o}_{Se}\right]\cdot\left[Bi^{+}_{Pb}\right]\cdot n}$

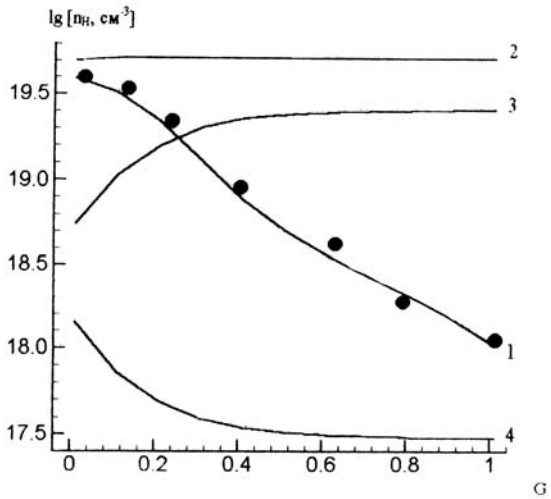

Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму і дефектів у кристалах PbSe<Se>:Bi від G(G=N_{Se}/N_{Bi}). Концентрація вісмуту N_{Bi}=0,3 ат. %: n_H – 1, $\left[Bi^{+}_{Pb}\right]$ – 2, $\left[V^{2-}_{Pb}\right]$ – 3, $\left[V^{2+}_{Se}\right]$ – 4, • – експеримент.

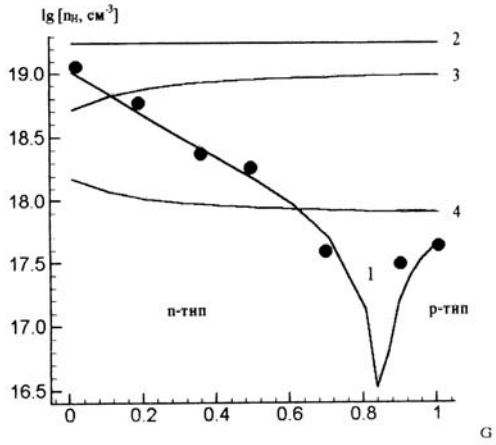

Рис. 2. Залежність концентрації носіїв струму і дефектів у кристалах PbSe<Se>:Bi від G(G=N_{Se}/N_{Bi}). Концентрація вісмуту N_{Bi}=0,1 ат. %: n_H – 1, $\left[Bi^{+}_{Pb}\right]$ – 2, $\left[V^{2-}_{Pb}\right]$ – 3, $\left[V^{2+}_{Se}\right]$ – 4, • – експеримент.

II. Квазіхімічна модель легування

Спектр точкових дефектів у легованих Bi і збагачених селеном кристалах PbSe<Se>Bi при температурі гомогенізуючого відпалу T=923 K згідно [10], можна описати системою квазіхімічних рівнянь, поданих у таблиці. Тут реакція (I) описує перехід селену із твердої (5) вільної фази у кристалі PbSe у вузли кристалічної гратки Se_{Se} з утворенням вакансій плюмбуму V^{2-}_{Pb}. Реакції (II) – (IV) відповідальні за рівновагу дефектів Шотткі V^{o}_{Se}, V^{o}_{Pb} (II) та їх іонізацію V^{2-}_{Pb}, V^{2-}_{Se} (III, IV) відповідно. Реакція (V) визначає власну провідність. За амфотерну дію домішки вісмуту Bi^{+}_{Pb}, Bi^{-}_{Se} відповідає рівняння (VI). Рівняння повної електронейтральності, для розглянутих домінуючих дефектів, запишеться як:

$$n+2\left[V^{2-}_{Pb}\right]+\left[Bi^{-}_{Se}\right]=p+2\left[V^{2-}_{Se}\right]+\left[Bi^{+}_{Pb}\right]. \qquad (8)$$

Система рівнянь (I) – (VI) (таблиця), а також (8), за умови, що виконується закон збереження кількості речовини – концентрації домішки

$$N_{Bi}=\left[Bi^{-}_{Se}\right]+\left[Bi^{+}_{Pb}\right] \qquad (9)$$

та надлишкового селену

$$N_{Se}=\left[Se^{s}\right]+\left[V^{2-}_{Pb}\right] \qquad (10)$$

дають можливість визначити концентрацію окремих дефектів:

$$\left[V^{2-}_{Pb}\right]=\frac{N_{Se}}{1+\frac{p^2}{K_{Se}}}; \qquad (11)$$

$$\left[V^{2+}_{Se}\right]=\frac{K'_a K'_b K_{Sh}\left(1+\frac{p^2}{K_{Se}}\right)}{K_i^2 N_{Se}}; \qquad (12)$$

$$\left[V^{o}_{Se}\right]=\frac{K_{Sh}K'_b\left(1+\frac{p^2}{K_{Se}}\right)}{N_{Se}p^2}; \qquad (13)$$

$$\left[V^{2+}_{Pb}\right]=\frac{K'_b\left(1+\frac{p^2}{K_{Se}}\right)}{N_{Se}p^2}; \qquad (14)$$

$$\left[Bi^{+}_{Pb}\right]=\frac{N_{Bi}}{K_{Sh}K_i+p^2}; \qquad (15)$$

$$\left[Bi^{-}_{Se}\right]=\left(1-\frac{1}{K_{Sh}K_i+p^2}\right)N_{Bi}. \qquad (16)$$

Концентрацію носіїв струму (n, p) знайдемо, підставивши у рівняння повної електронейтральності (8) вирази для концентрації дефектів (11) – (16). Холлівську концентрацію (n_H) носіїв струму, яку визначають на експерименті, можна розрахувати як

$$n_H=n-p=n(1-K_i/n^2). \qquad (17)$$

Результати розрахунків концентрації точкових дефектів і холлівської концентрації носіїв струму n_H, згідно виразів (11) – (17), для легованих кристалів PbSe<Se>:Bi наведено на рисунку 1, 2. Видно, що за умови сталого значення концентрації легуючої домішки N_{Bi}, збільшення надстехіометричного селену (більші значення $G = N_{Se}/N_{Bi}$ на рис. 1,2) обумовлює зростання концентрації вакансій свинцю $\left[V^{2-}_{Pb}\right]$, які компенсують донирну дію вісмуту Bi^{+}_{Pb}. Повна самокомпенсація цих дефектів здійснюється за умови

$2\left[V^{2-}_{Pb}\right]=\left[Bi^{+}_{Pb}\right]$, або згідно (11) і (15):

$$\frac{2N_{Se}}{1+\frac{p^2}{K_{Se}}}=\frac{N_{Bi}}{K_{Sh}K_i+p^2}. \qquad (18)$$

З аналізу залежностей (рис. 1,2 – криві 3) видно, що вміст надстехіометричного селену, при якому настає повна самокомпенсація дефектів V^{2-}_{Pb} і Bi^{+}_{Pb}

(насичення на $\left[V_{Pb}^{2-}\right] = f(N_{Se} / N_{Bi})$) визначається концентрацією легуючої домішки Bi. Так якщо для $N_{Bi} = 0{,}3$ ат. % $N_{Se} = 0{,}15$ ат. % (рис. 1 – крива 3), то для $N_{Bi} = 0{,}1$ ат. % $N_{Se} = 0{,}02$ ат. % (рис. 2 – крива 3).

Крім того при слабому легуванні $N_{Bi} \leq 0{,}1$ ат. % збільшення вмісту нестехіометричного селену у кристалах PbSe<Se>:Bi зумовлює зменшення концентрації електронів, іверсію типу провідності з n- на p-тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 2 – крива 1). Концентрація вакансій селену $\left[V_{Se}^{2+}\right]$ на порядок менша за концентрацію домінуючих дефектів $\left[Bi_{Pb}^{+}\right]$ і $\left[V_{Pb}^{2-}\right]$ (рис. 1,2 – крива 4). Що стосується електрично нейтральних дефектів V_{Pb}^{o}, V_{Se}^{o}, а також вісмуту у аніоній підгратці Bi_{Se}^{-}, то їх концентрація незначна (10^{14} – 10^{15}) см$^{-3}$ і не може суттєво вплинути на загальний баланс носіїв струму.

Висновки

1. Використовуючи антиструктуру $V_{Pb}^{''}V_{Se}^{\bullet\bullet}$ для PbSe запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння легованих вісмутом кристалів з надлишком селену і вісмуту відповідно.
2. Показано, що амфотерна дія Bi у p-PbSe пов'язана із заміщенням легуючою домішкою катіонних вакансій і утворенням вільних електронів, а у n=PbSe – аніонних вакансій і утворенням дідок.
3. Методами квазіхімічних рівнянь описано утворення рівноважних точкових дефектів у кристалах PbSe<Se>:Bi.
4. Встановлено, що донорна дія вісмуту Bi_{Pb}^{+} компенсується зарядженими вакансіями плюмбуму V_{Pb}^{2-}.
5. Доказано, що вміст надстехіометричного селену у кристалах PbSe<Se>:Bi, що відповідає повній самокомпенсації дефектів зростає із збільшенням концентрації вісмуту.

Робота частково фінансується департаментом науково-технологічного розвитку ДФФД МОН України (проект №10.02/030, державний реєстраційний номер 0105U007494).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри;
Чобанюк В.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри, проректор університету;
Ткачик О.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$.* Наука, М. 194с. (1975).
[2] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник.* Наукова думка, К. 676с. (1979).
[3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопив, М.О. Галущак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$.* Плай. Івано-Франківськ. 164с. (2000).
[4] В.Н. Кайданов, Ю.Н. Равич. Глубокые и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ // *Успехи физических наук.* **145**(1), сс. 51-86 (1985).
[5] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти і електричні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // *Український фізичний журнал,* **36**(11), сс. 1691-1713 (1991).
[6] С.А. Немов, Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков, П.А. Осипов, В.И. Прошин. Особенности электрической компенсации пирмеси висмута в PbSe // *Физика и техника полупроводников,* **32**(7), сс. 775-777 (1998).
[7] С.А. Немов, П.А. Осипов. Примеси Bi в PbSe // *Физика и техника полупроводников,* **35**(6), сс. 731-733 (2001).
[8] С.С. Лисняк. Кристалохимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганичиские материалы,* **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).
[9] С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галущак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // *Фіхика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 131-134 (2000).
[10] F.A. Kroger. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam (1964) Рус. Пер.: Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов. Наука. М. 654 с. (1969).

D.M. Freik, V.M. Chobanyuk, O.V. Tkachyk

Crystal-Chemical Models of Amphoter Action of the Bi Admixture in the PbSe Crystals

Department of physics and solid chemistry Precarpathian national university of name of Vasiliy Stefanyk
201, Galitska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

On the basis of the PbSe antistructure the crystal-quasichemical formulas of the crystals of lead selenide alloyed by bismuth are offered that riched by selenium PbSE<Se>:Bi and by lead PbSe<Pb>:Bi accordingly. Dependence of Hall of charge carrier concentration and defects concentration in PbSE<Se>:Bi crystals from contain of alloying admixture of bismuth and sub-stoicheometry to selenium are obtaine. It is set by comparison of experimental information and results of quasi-chemical calculations, that compensation of donor action of the bismuth that placed in kationic sublattice is carried out by the twice ionized vacancies of lead.