

Д.М. Фреїк, О.В. Ткачик, Л.Й. Межиловська

Кристалохімічний зміст домішки вісмуту у п्लюмбум телуриді

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для нестехіометричних кристалів п्लюмбум телуриду р-РbTe і n-РbTe легуваних вісмутом. Досліджено залежність холлівської концентрації носіїв струму у легуваних кристалах насичених телуром РbTe(Те):Ві. Показано, що вісмут, займаючи катіонні вакансії V_{Pb}^+ веде до зменшення концентрації дірок і перехід матеріалу до n-типу.

Ключові слова: п्लюмбум телурид, легування, вісмут, точкові дефекти, кристалохімія.

Стаття поступила до редакції 05.10.2005; прийнята до друку 15.15.2006

I. Вступ

Плюмбум телурид є базовим матеріалом для створення термоелектронних перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектру [1,2]. Він кристалізується у структуру типу NaCl з параметром ґратки $a=6,452 \text{ \AA}$, яка характеризується октаєдричним оточенням атомів (рис. 1, а) і тетраєдричними порожнинами (ТП) – незайняті місця

в оточенні Рb чи Те (рис. 1, б). РbTe має двосторонню область гомогенності із відхиленням від стехіометричного складу як на боці металу (n-тип), так і на боці халькогену (р-тип) [3]. Згідно даних [4] максимальна протяжність області гомогенності від 49,994 до 50,013 ат. % Те відмічена при 1048 К.

Із літературних джерел [5] відомо, що домішки V групи Періодичної таблиці (Sb, Bi) по різному впливають на енергетичний спектр електронів у РbX (X=S, Se, Te) [6], що пов'язують із амфотерними властивостями. Так, зокрема, автори [5] вказують, що при зміні стехіометричного складу РbTe атоми вісмуту переходять із підґратки п्लюмбуму у

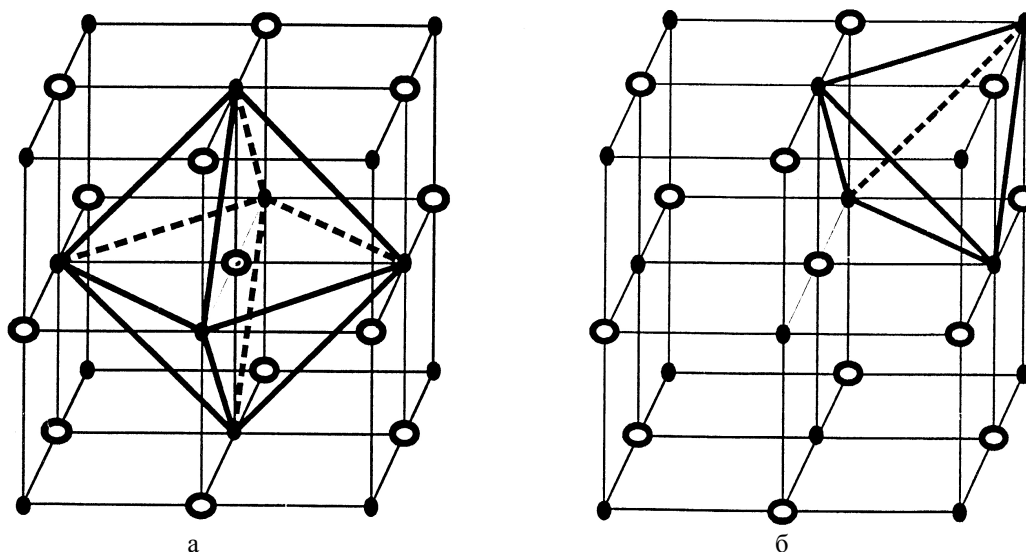


Рис. 1. Кристалічна структура моно п्लюмбум телуриду з октаєдричним оточенням (а) і тетраєдричними (б) порожнинами: • – атоми Рb; ○ – атоми Те.

підгратку телуру. Вісмут, заміщуючи свинець у його телуру.

Таблиця

Електронна структура та радіуси Pb, Te і Bi

Елементи	Pb	Te	Bi
$r, \text{Å}$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	$4d^{10}5s^25p^4$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
атомний	1,81	1,42	1,63
ковалентні	1,47	1,36	1,64
іонні	1,26(2+)	2,11(2-)	1,20 (+3), 0,74 (+5), 2,13 (-3)

підгратці, є донором і дає один електрон у зону провідності на атом домішки. При цьому реалізується його іонізація із стану $Bi^0(6s^26p^3)$ в $Bi^{3+}(6s^26p^0)+3e^-$. Тобто утворюється один вільний додатковий електрон відносно підгратки Pb^{2+} , так як у структурі $PbTe$ домішка знаходиться у стані $Bi^0 \rightarrow Bi_{Pb}^+ + e^-$. У підгратці телуру вісмут іонізується $Bi^0(6s^26p^3) \rightarrow Bi^3(6s^26p^0)+3h^+$ є акцептором і при цьому утвориться одна додаткова дірка відносно підгратки Te^{2-} , так як у структурі $PbTe$ домішка знаходиться у стані $Bi^0 \rightarrow Bi_{Te}^- + h^+$.

Перехід $Bi_{Pb}^{3+} \rightarrow Bi_{Te}^{3-}$ здійснюється утворенням вакансії на місті атомів домішки у підгратці п्लомбуму, при цьому зникають чотири електрони із зони провідності. Надлишкового телуру у зразках обумовлює зменшення ймовірності переходу $Bi_{Pb}^{3+} \rightarrow Bi_{Te}^{3-}$, що і приводить до кластерезованого росту електронів провідності (рис. 2).

У користь висунутої ідеї служить і значення радіусів іонів (таблиця. 1): $r_{Pb^{2+}} = 1,26 \text{ Å}$ і $r_{Bi^{3+}} = 1,20 \text{ Å}$ та $r_{Te^{2-}} = 2,11 \text{ Å}$ і $r_{Bi^{3-}} = 2,13 \text{ Å}$.

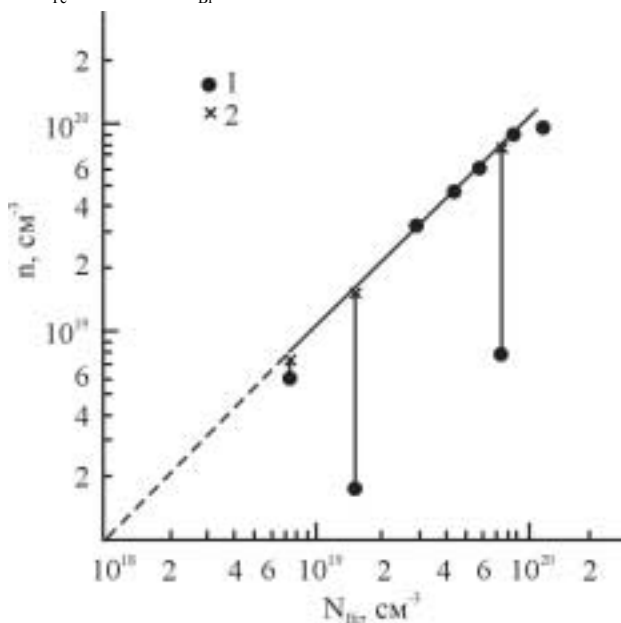


Рис. 2. Залежність холлівської концентрації електронів n від вмісту вісмуту (N_{Bi}) у зразках $PbTe:<Bi>$ при температурі 77 К [5]. 1 – зразки стехіометричного складу; 2 – зразки із надлишком

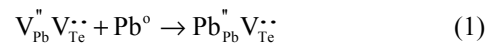
Таким чином, при переході даної частини атомів Bi у підгратку телуру енергія гратки змінюється не значно, а вільна енергія кристалу суттєво знижується за рахунок зменшення концентрації вільних носіїв заряду. У цьому випадку має місце домішкова самокомпенсація донорної дії.

II. Кристалоквазіхімічні формули бездомішкового і легованого $PbTe$

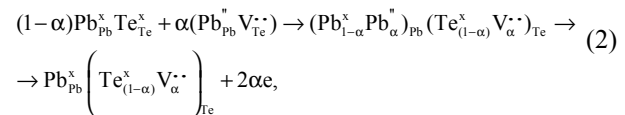
В основу методу покладено накладання кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури основної сполуки [7]. Антиструктурою п्लомбум телуриду є галеніт

$V_{Pb}'' V_{Te}^{\bullet\bullet}$, де „ $\bullet\bullet$ ” і „ $''$ ” - негативний і позитивний заряд, V_{Pb}'' і $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ – двократнозаряджені негативна вакансія п्लомбуму і позитивна вакансія телуру.

Кристалоквазіхімічний запис n - $PbTe$ буде наступним:

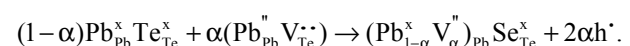
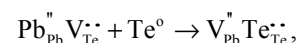


Тут „ 0 ” – нульовий заряд, Pb_{Pb} – п्लомбум у вузлі кристалічної гратки, Pb^0 – нейтральний атом п्लомбуму. Суперпозиція кластера (1) із квазіхімічною формулою основної матриці $Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x$ описується згідно:



де α – мольні долі легуючої компоненти, „ x ” – нейтральний стан атома, Te_{Te} - телур у вузлах кристалічної гратки. Згідно (2) стає очевидним, що надлишок п्लомбуму призводить до утворення додаткових вакансій телуру і збільшення концентрації вільних електронів ($2\alpha e$), які і спричиняють n -тип провідності матеріалу [3].

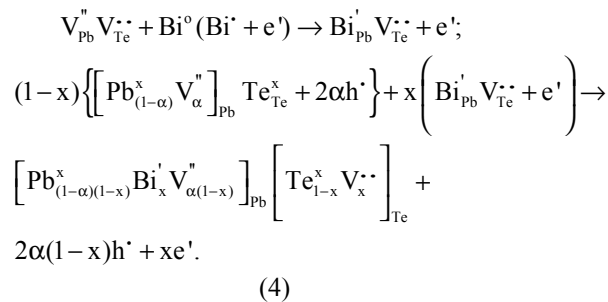
Кристалоквазіхімічне представлення надлишку телуру, у границях області гомогенності $PbTe$, описується такими формулами:



(3)

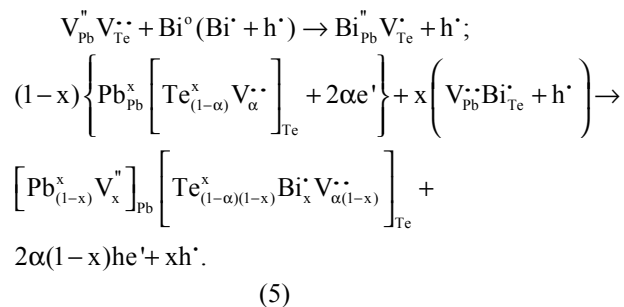
Тут h' – концентрація дірок. Діркова провідність п्लомбум телуриду пов'язана із вакансіями у катіонній підгратці та зростанням концентрації вільних дірок ($2\alpha h'$).

Легуюча домішка вісмуту у кристалах PbTe, згідно попереднього міркування, може розміщатися як у катіонній підгратці, заміщуючи вакансії п्लомбуму для матеріалу р-типу, так і у аніонній підгратці, заміщуючи вакансії телуру у n-типі. Кристалоквазіхімічні формули легуючих компонентів і легування основної матриці будуть незалежними. При заміщенні вакансій у катіонній підгратці PbTe:



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

При заміщенні вакансій в аніонній підгратці PbTe:



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

Зауважимо, що у випадку (4), так і (5) має місце лінійне зростання концентрації носіїв (електронів у р-PbTe і дірок у n- PbTe), а також власних точкових дефектів (вакансій телуру $V_{Te}^{\bullet\bullet}$) у р-PbTe та вакансій п्लомбуму V_{Pb}'' у n-PbTe) із збільшенням вмісту легуючої домішки вісмуту (x). Це, зокрема, слідує із рівнянь електронейтральності для легованих сполук (4), (5). У випадку р-PbTe:Bi (4):

$$x \left[Bi'_{Pb} \right] + 2\alpha(1-x)V_{Pb}'' + n = xV_{Te}^{\bullet\bullet}, \quad (6)$$

де $n = x'$, $p = 2\alpha(1-x)h'$.

У випадку n- PbTe:Bi (5):

$$2x \left[V_{Pb}'' \right] + n = x \left[Bi'_{Pb} \right] + 2\alpha(1-x)V_{Te}^{\bullet\bullet} + p, \quad (7)$$

де $n = 2\alpha(1-x)e'$, $p = xh'$.

Реально у легованих вісмутом кристалах п्लомбум телуриду реалізується одночасне заміщення домішкою як катіонних так і аніонних вакансій, доля яких визначається термодинамічними умовами синтезу.

III. Експеримент і його аналіз

Зразки п्लомбум телуриду із вісмутом PbTe:Bi виготовлялися згідно [5] металокерамічним методом і піддавалися гомогенізаційному відпалу при температурі 920 K на протязі 100 год із наступним загартуванням. З метою максимального насичення легованих зразків халькогеном у шихту додавали надлишковий телур PbTe<Te>:Bi.

Встановлено, що до 0,2 ат. % Bi введенням надлишкового телуру вдається перекомпенсувати легуючу дію вісмуту і зразки мають діркову провідність (рис. 3). При більшому вмісті вісмуту всі зразки мають електронну провідність з концентрацією електронів (n) яка менша на два порядки величини від введеного вісмуту (рис. 3).

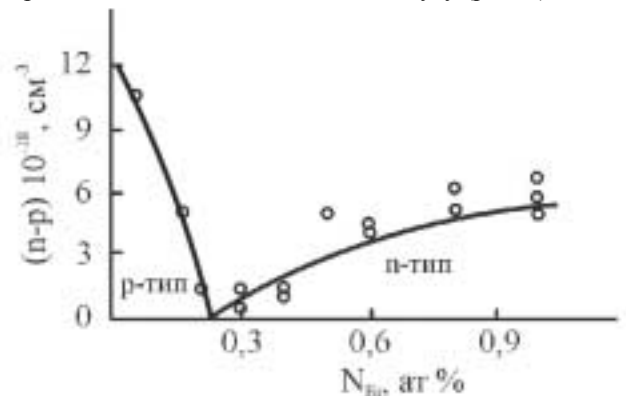


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму від вмісту вісмуту (N_{Bi}) в зразках PbTe<Te>:Bi.

Отримані експериментальні результати добре можна пояснити наступним чином. Насичений телуром PbTe згідно (3) характеризується вакансіями у катіонній підгратці які при малій концентрації вісмуту лише частково заміщені легуючою домішкою згідно (4) і матеріал характеризується дірковою провідністю (рис. 3). При загальній долі вісмуту (більше 2 ат. % Bi) має місце повністю заповнення катіонних вакансій, що обумовлює зменшення концентрації дірок, конверсію типу провідності із р- на n- тип і наступне зростання концентрації

електронів, що і підтверджується на експерименті (рис. 3).

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для бездомішкового нестехіометричного плюмбум телуриду n- і p-типу провідності, а також легованого вісмутом.
2. Зроблено кристалохімічний аналіз ролі вісмуту у легованих кристалах плюмбум телуриду насичених телуrom $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{Bi}$.
3. Встановлено, що за умови насичення телуrom

вісмут у кристалах $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{Bi}$ займає вакансії у катіонній підгратці, обумовлює зменшення концентрації дірок, конверсію провідності з p- на n-тип і подальший ріст концентрації електронів.

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

- [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. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плай. Івано-Франківськ. 164с. (2000).
- [4] R.F. Vrebrick, A.I. Strayss. Partial pressures in equilibrium with group IV tellurides // *J. Chem. Phys.*, **41**(1), pp. 197-205 (1964).
- [5] Л.Н. Бытенський, В.И. Кайданов, В.П. Максенко, Р.Б. Мельник, С.А. Пемов. Самокомпенсация донорного действия висмута в теллуриде свинца // *Физика и техника полупроводников*. **18**(3), сс. 489-492 (1984).
- [6] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ // *Физика и техника полупроводников*. **28**(3), сс. 369-392 (1994).
- [7] С.С. Лисняк. Кристалоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*. **32**(2), сс. 1913-1917 (1992).

D.M. Freik, O.V. Tkachyk, L.Yo. Mezhylovska

The Crystal Chemistry of Bismuth Admixture at Lead Telluride

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

It is proposed the crystal-quasi-chemical equation for non-stoichiometry lead telluride crystals (p-PbTe and n-PbTe), that doped by bismuth. The dependence of Hall concentration of charge carriers in doping crystals $\text{PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{Bi}$, reached by tellurium is investigated. It is shown, that bismuth Bi_{pb}^+ in cationic vacancy to lead to the decrease of hall concentration, and n-type transition of material.