

УДК 535.3, 535.51

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук

Механізми дефектоутворення в кристалах у системі Pb-Bi-Te

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У рамках кристалоквазіхімічного формалізму уточнено моделі точкових дефектів кристалів у системі Pb-Bi-Te з урахуванням амфотерної дії домішки в легуваному бісмуті свинцю телуриді PbTe:Bi та розглянуто механізми утворення твердих розчинів PbTe-BiTe і PbTe-Bi₂Te₃. Розраховано залежності холлівської концентрації та концентрації точкових дефектів від вмісту домішки і початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці.

Ключові слова: свинцю телурид, легування, твердий розчин, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, дефектоутворення.

D.M. Freik, L.V. Turovska, V.M. Boychuk

The Mechanisms of Defect Formation in Crystals in Pb-Bi-Te System

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Within crystalquasichemical formalism the models of point defects of crystals in Pb-Bi-Te system based amphoteric of impurities in bismuth doped lead telluride PbTe:Bi have been specified and mechanisms of PbTe-BiTe and PbTe-Bi₂Te₃ solid solutions have been examined. Dependences of Hall concentration and the concentration of point defects and impurity content on the initial deviation from stoichiometry in the basic matrix have been calculated.

Key words: Lead telluride, doping, solid solution, point defects, crystalquasichemical formulas, defect creation.

Стаття постуила до редакції 10.11.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Свинцю телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній ділянці температур (500–850) К. Важливими чинниками, які визначають робочі характеристики приладових структур, є точкові дефекти базового матеріалу, якими можна суттєво керувати за рахунок легування та утворення твердих розчинів у широкому інтервалі концентрацій [1, 2].

Бісмут належить до числа найважливіших легуючих добавок у PbTe, введення яких дає можливість одержувати концентрації електронів, що забезпечують максимальні значення термоелектричної добротності в кристалах. Введення Bi у PbTe може здійснюватися різними способами. Можна вводити елементарний Bi, сполуку Bi₂Te₃, що конгруентно топиться, добавку BiTe тощо.

Метою даної роботи є аналіза поведінки Бісмуту в системі Pb-Bi-Te та його впливу на дефектну підсистему кристалу.

I. Фізико-хімічні властивості

У низці робіт [3, 4] досліджувалися тверді розчини на основі Pb у потрібній системі Pb-Bi-Te. Згідно [3], у системі Pb-Bi-Te є два квазібінарних розрізи - PbTe-Bi₂Te₃ та PbTe-Bi, діаграми стану яких наведено в роботах [4] й [3] відповідно. У [3] побудовано також діаграму стану неквазібінарної системи PbTe-BiTe. Встановлено, що в PbTe розчиняється не більше 1 мол. % Bi [3] й BiTe [3, 5], а розчинність Bi₂Te₃ в PbTe становить ~5 мол. % [5, 6]. У [7] показано, що в системі PbTe-BiTe за концентрації (0-3) мол. % BiTe механічні, гальваномігнітні та інші властивості змінюються немонотонно, що пов'язувалося з ефектами перколяційного типу й процесами комплексоутворення. Дослідження ділянки гомогенності (ДГ) PbTe у потрібній системі Pb-Bi-Te [6] засвідчило, що введення Bi до ~3 ат. % розширює ДГ, зміщуючи її в бік збільшення вмісту Te, і максимальна довжина ДГ відповідає розрізу PbTe-Bi₂Te₃.

На сьогодні добре відома глибока донорна дія Bi в PbTe. Згідно [8-10], у разі введення Bi у стехіометричній p-PbTe, конверсія типу провідності має місце при вмісті Bi менше 0,1 ат. %, причому частка електрично активних атомів відчутно менша 1, що може свідчити про те, що домішка розподіляється між катйонною і аніонною підгратками [11]. У [5] показано, що легуюча дія Bi більш значна за розрізом PbTe-BiTe, ніж PbTe-Bi₂Te₃. У [12] ці результати інтерпретовано на основі двозонної моделі зони провідності PbTe у припущенні, що існує зменшення енергетичного розщеплення екстремумів під час збільшення вмісту Bi. У [5, 7, 8, 12] встановлено, що у випадку введення BiTe до ~0,1 ат. % Bi кожен атом Bi постачає 1 електрон, а за подальшого збільшення вмісту Bi швидкість росту концентрації носіїв сповільнюється [5, 7, 12].

Залежність коефіцієнта Холла легованих Бісмутом кристалів пльумбум телуриду PbTe:Bi від складу представлена на рис. 1а [13]. Вихідний PbTe має р-тип провідності, але вже при ~0,1 ат. % Bi знак R_H змінюється на протилежний. Аналогічний характер має поведінка коефіцієнта термо-е.р.с. (α) від вмісту домішки (рис. 1б) [13].

Термоелектричні властивості твердого розчину PbTe-BiTe та визначення параметра ґратки представлено в роботі [7]. Із результатів [7] витікає, що при введенні BiTe параметр ґратки зменшується (рис. 2). Легування p-PbTe призводить до інверсії провідності з р- на n-тип вже при 0,25 мол. % BiTe (рис. 3а, крива 1). Концентрація електронів при цьому досягає $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Максимальне значення коефіцієнта термоелектричної потужності $\alpha^2 \sigma$ ($\sim 37 \text{ мкВт}/(\text{см} \cdot \text{K}^2)$) за кімнатної температури мають склади 0,25 мол. % BiTe (рис. 3б, крива 4), яке перевищує значення для нелегованих кристалів PbTe [7].

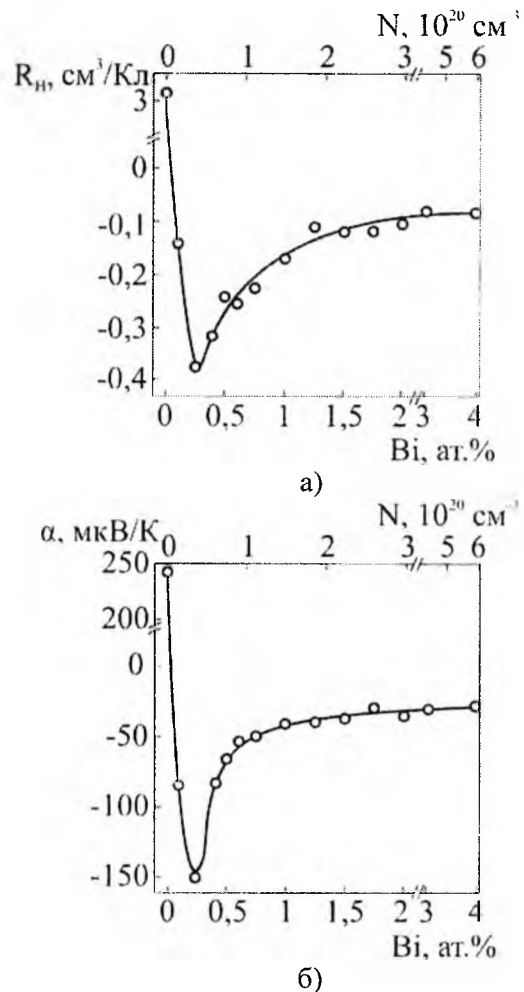


Рис. 1. Залежності коефіцієнта Холла (а) і коефіцієнта термо-е.р.с. (б) кристалів PbTe:Bi від вмісту Бісмуту [13].

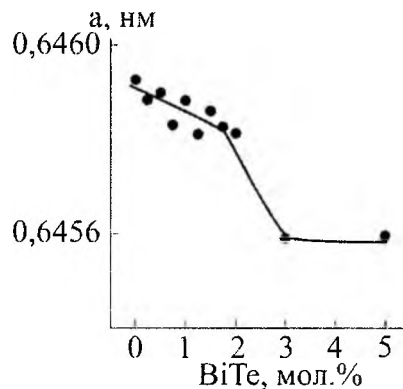


Рис. 2. Концентраційна залежність параметра елементарної ґратки (а) від вмісту BiTe у твердому розчині PbTe-BiTe.

На рис. 4 показані залежності термоелектричних параметрів для n-PbTe-Bi₂Te₃ від вмісту Bi₂Te₃ [14]. Як видно з рис. 4, питомий електричний опір (рис. 4, крива 1) спадає, а концентрація носіїв (рис. 4, крива 2) твердого розчину зростає зі збільшенням вмісту Bi₂Te₃. Холлівська рухливість має максимум при 0,3 мол. % Bi₂Te₃ (рис. 4, крива 3). Аналізуючи значення коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 4, крива 4) у залежності від складу,

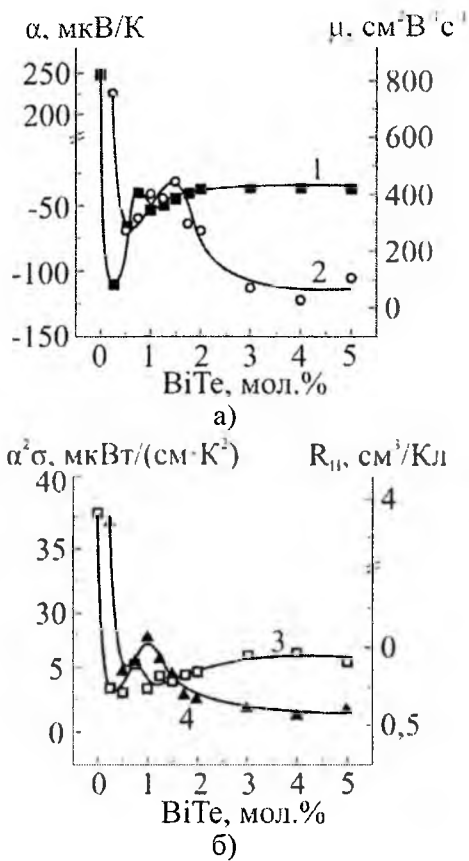


Рис. 3. Залежності коефіцієнта термо-е.р.с. α (1), рухливості носіїв заряду μ (2), коефіцієнта Холла R_H (3) і коефіцієнта термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ (4) від вмісту Bi_2Te_3 у твердому розчині $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ за кімнатної температури.

можна зробити висновок, що всі зразки мають n-тип провідності. Коефіцієнт термо-е.р.с. за абсолютною величиною підтримується майже постійним при вмісті Bi_2Te_3 менше 0,3 мол. % і має різкий максимум для 0,3 мол. % Bi_2Te_3 (рис. 4, крива 4). При цьому загальна теплопровідність χ зберігається майже сталою ($\chi = 2,3 \text{ ВтК}^{-1}\text{м}^{-1}$) і є набагато меншою, ніж у PbTe , легovanого іншими домішками [14]. Зі збільшенням частки Bi_2Te_3 ґраткова теплопровідність $\chi_{\text{ґр}}$ лінійно зменшується, а електронна $\chi_{\text{ел}}$ - лінійно зростає [14]. Термоелектрична добротність Z (рис. 4, крива 5) твердо-

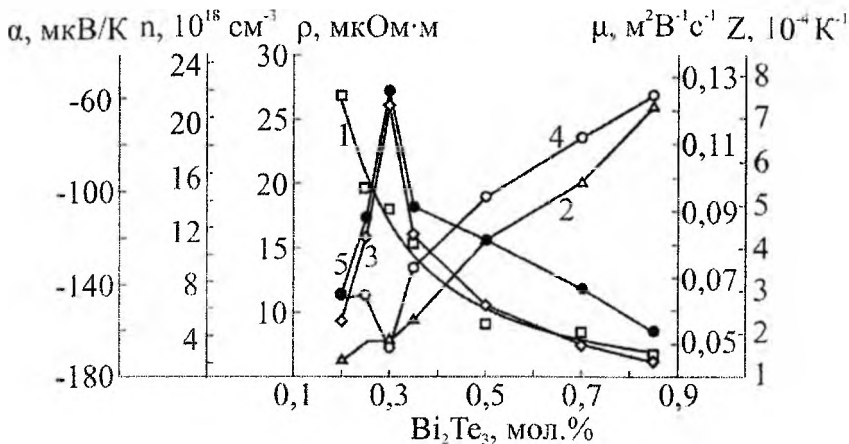


Рис. 4. Залежності термоелектричних параметрів твердих розчинів $\text{p-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ від вмісту Bi_2Te_3 : 1 – питомий опір ρ ; 2 – концентрація носіїв n ; 3 – холлівська рухливість μ ; 4 – коефіцієнт термо-е.р.с. α ; 5 – термоелектрична добротність Z .

го розчину $\text{p-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ спочатку різко збільшується, а потім зменшується з ростом вмісту Bi_2Te_3 і має чітко виражений максимум при 0,3 мол. % Bi_2Te_3 , який за кімнатної температури складає $7,63 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Ці значення у кілька разів більші, ніж значення для зразків PbTe , легovanних PbI_2 [15, 16]. Для стопу $\text{p-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ [17] коефіцієнт термо-е.р.с. змінивши знак при $\sim 0,1$ мол. % Bi_2Te_3 , зростає за абсолютною величиною і при $\sim 0,5$ мол. % Bi_2Te_3 досягає максимуму, потім знижується до величини $\sim 45 \text{ мВ/К}$ при $\sim (2-3)$ мол. % Bi_2Te_3 , після чого практично не змінюється (рис. 5, крива 1). Характер залежності α від складу і значення коефіцієнта термо-е.р.с. досить добре узгоджуються з даними [5, 6, 18-20]. При збільшенні вмісту Bi_2Te_3 до ~ 3 мол. % спостерігається зростання концентрації носіїв струму, після чого вона практично не змінюється (рис. 5, крива 2). На залежності мікротвердості від складу відзначається зростання H зі збільшенням вмісту Bi_2Te_3 в PbTe за рахунок блокування руху дислокацій атомами домішки (рис. 5, крива 3). При концентраціях домішки вище 5 мол. % Bi_2Te_3 мікротвердість не змінюється від складу, що говорить про досягнення межі розчинності, що добре відповідає [6].

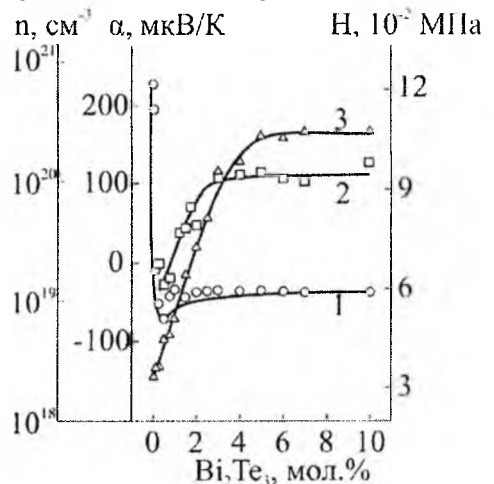
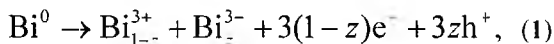


Рис. 5. Залежності термоелектричних параметрів твердих розчинів $\text{p-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ від вмісту Bi_2Te_3 : 1 – коефіцієнт термо-е.р.с. α ; 2 – концентрація носіїв n ; 3 – мікротвердість H .

II. Кристалоквазіхімічне моделювання

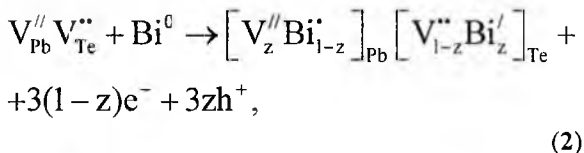
В основі кристалоквазіхімічного підходу лежить поняття антиструктури [21], яка для плумбум телуриду має вигляд $V_{Pb}'' V_{Te}''$, де V_{Pb}'' і V_{Te}'' – двозарядні вакансії Плумбуму і Телуру відповідно; „ \prime ” і „ $\prime\prime$ ” – негативний і позитивний заряди відповідно. Кристалоквазіхімічна формула твердого розчину записується як суперпозиція легуючого кластера, утвореного на основі антиструктури основної матриці, і формули базової сполуки.

2.1. Леговані кристали PbTe:Bi. У легованих кристалах PbTe:Bi Бісмут, замішуючи Плумбум у його підгратці, йонізується зі стану $Bi^0(6s^2 6p^3)$ у стан $Bi^{3+}(6s^2 6p^0) + 3e^-$. Відносно підгратки Pb^{2+} домішка знаходиться у стані $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^{+}$, де вона є донором. У підгратці Телуру Бісмут йонізується $Bi^0(6s^2 6p^3) \rightarrow Bi_{Te}^{3-}(6s^2 6p^6) + 3h^+$ і є акцептором, при цьому відносно підгратки Te^{2-} домішка знаходиться у стані $Bi^{3-} \rightarrow Bi_{Te}^-$. Той факт, що Бісмут може займати як позиції Плумбуму, так і позиції Телуру в кристалічній структурі PbTe, можна описати диспропорціонуванням його зарядового стану:



де z – величина диспропорціонування зарядового стану Bi. Співвідношення між Bi^{3+} та Bi^{3-} визначатиме донорну чи акцепторну дію домішки.

Таким чином, легуючий кластер для домішки бісмуту матиме наступний вигляд:

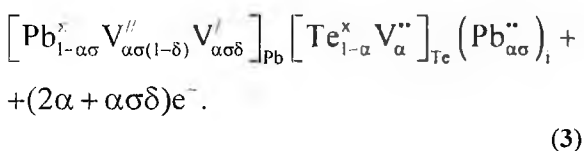


де e^- – електрон;

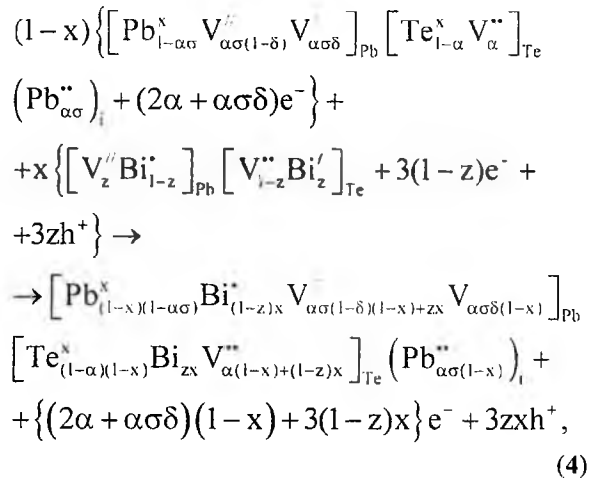
h^+ – дірки;

„ x ” – нейтральний заряд.

Кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катйонній підгратці (одно- і двозарядні вакансії Плумбуму V_{Pb}^{\prime} , V_{Pb}''), згідно [22], має вигляд:



Її суперпозиція з легуючим кластером (2) представить кристалоквазіхімічну формулу n-PbTe:Bi так:



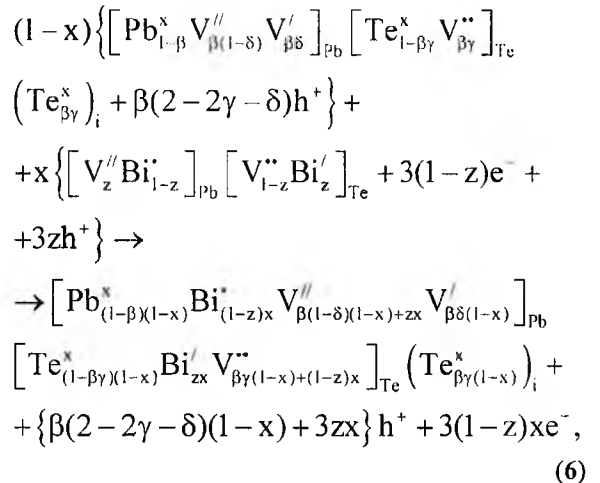
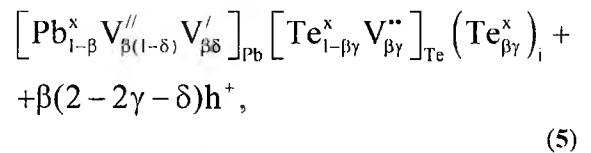
де x – атомна частка Bi;

α – величина вихідного відхилення від стехіометрії на боці Pb;

δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій Плумбуму;

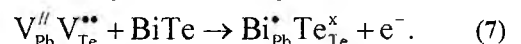
σ – частка міжвузлових атомів Плумбуму.

Аналогічним чином запишемо для p-PbTe:Bi:



де β – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Te.

2.2. Тверді розчини PbTe-BiTe. Введення домішки BiTe в PbTe повинно викликати утворення дефектів заміщення Bi_{Pb} , які дають один електрон у зону провідності [23]. Також не можна відкидати можливість розміщення атомів Bi в тетраедричних порожнинах компактної упаковки атомів Te, проте останнє припущення суперечить даним [7] щодо зменшення параметра ґратки зі збільшенням вмісту домішки (рис. 2). З урахуванням заміщення атомами Bi позицій Pb (Bi_{Pb}^+) формула для легуючого кластера матиме вигляд:



Тоді кристалоквазіхімічна формула n-PbTe-BiTe як суперпозиція легуючого кластера (7) з кристалоквазіхімічною формулою n-PbTe (3) має вигляд:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x \text{Bi}_x^{\cdot\cdot} \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}^{\prime\prime} \right)_i + \{ (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x \} e^- \quad (8)$$

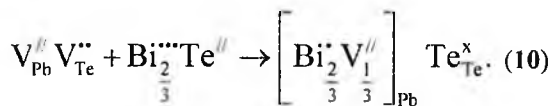
Аналогічним чином у випадку p-PbTe-BiTe будемо мати:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Bi}_x^{\cdot} \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i + \beta(2 - 2\gamma - \delta)(1-x)h^+ + xe^- \quad (9)$$

де x – мольна частка BiTe.

2.3. Тверді розчини PbTe-Bi₂Te₃. Розглянемо два можливих механізми утворення твердого розчину PbTe-Bi₂Te₃: заміщення йонами Бісмуту позицій Плюмбуму з утворенням катйонних вакансій (механізм I) та заміщення Bi позицій Pb з утворенням міжвузлового Телуру (механізм II).

Механізм I. З розрахунку на 1 атом Телуру та з урахуванням зарядового стану йонів формула для легуючого компонента прийме вигляд: $\text{Bi}_{2/3}^{3+} \text{Te}_{2/3}^{2-}$. Легуючий кластер у такому випадку запишеться так:



Тоді кристалоквазіхімічна формула n-PbTe-Bi₂Te₃ як суперпозиція легуючого кластера (10) з кристалоквазіхімічною формулою n-PbTe (3) набуває вигляду:

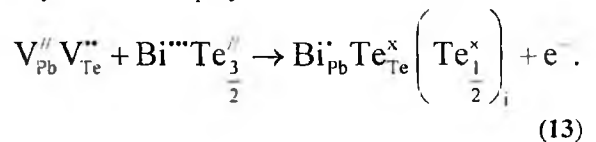
$$\left[\text{Pb}_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x \text{Bi}_{\frac{2}{3}x}^{\cdot\cdot} \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+\frac{1}{3}x}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}^{\prime\prime} \right)_i + \{ (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) \} e^- \quad (11)$$

де x – мольна частка Bi₂Te₃.

Аналогічним чином у випадку p-PbTe-Bi₂Te₃ будемо мати:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Bi}_{\frac{2}{3}x}^{\cdot} \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)+\frac{1}{3}x}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i + \beta(2 - 2\gamma - \delta)(1-x)h^+ \quad (12)$$

Механізм II. З розрахунку на 1 атом Бісмуту та з урахуванням зарядового стану йонів формула легуючого компонента прийме вигляд: $\text{Bi}^{3+} \text{Te}_{3/2}^{2-}$. Легуючий кластер буде таким:



Тоді кристалоквазіхімічна формула n-PbTe-Bi₂Te₃ набуває вигляду:

$$\left[\text{Pb}_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x \text{Bi}_x^{\cdot} \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}^{\prime\prime} \right)_i \left(\text{Te}_{\frac{1}{2}x}^x \right)_i + \{ (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x \} e^- \quad (14)$$

а кристалоквазіхімічна формула p-PbTe-Bi₂Te₃ набуває такого вигляду:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Bi}_x^{\cdot} \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)+\frac{1}{2}x}^x \right)_i + \beta(2 - 2\gamma - \delta)(1-x)h^+ + xe^- \quad (15)$$

Запропоновані механізми легування, а також кристалоквазіхімічні формули (4)-(15) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α , β) і вмісту домішки (x). Так, зокрема, для n-PbTe:Bi, згідно кристалоквазіхімічної формули (4), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$\begin{aligned} n + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}}| [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] + |q_{\text{Bi}_{\text{Te}}^{\cdot}}| [\text{Bi}_{\text{Te}}^{\cdot}] &= \\ = p + |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}}| [\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}] + |q_{\text{Pb}_i^{\prime\prime}}| [\text{Pb}_i^{\prime\prime}] + |q_{\text{Bi}_{\text{Pb}}^{\cdot}}| [\text{Bi}_{\text{Pb}}^{\cdot}] &, \end{aligned} \quad (16)$$

де $n = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + 3(1-z)x)$;

$$p = 3Azx;$$

$$[\text{Bi}_{\text{Te}}^{\cdot}] = Azx;$$

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + zx);$$

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\alpha\sigma\delta(1-x);$$

$$[\text{Bi}_{\text{Pb}}^{\cdot}] = A(1-z)x;$$

$$[\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}] = A(\alpha(1-x) + (1-z)x);$$

$$[Pb_i^{**}] = A\alpha\sigma(1-x):$$

$$|q_{V_{Pb}^-}| = |q_{Bi_i^+}| = |q_{\Lambda_{\alpha}^{\gamma}}| = 1;$$

$$|q_{V_{Pb}^+}| = |q_{V_{Te}^{2-}}| = |q_{Pb_i^{2+}}| = 2;$$

$$A = \frac{2Z}{a^3};$$

Z – число структурних одиниць в елементарній чарунці;

a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму n_H в цьому випадку буде визначатися так:

$$n_H = A \left| (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x - 3zx \right|. \quad (17)$$

Аналогічно для p -PbTe:Bi, згідно (6), рівняння електронейтральності має вигляд:

$$\begin{aligned} n + |q_{V_{Pb}^-}| [V_{Pb}^{\prime}] + |q_{V_{Pb}^+}| [V_{Pb}^{\prime\prime}] + |q_{Bi_{Te}^+}| [Bi_{Te}^{\prime}] = \\ = p + |q_{V_{Te}^{2-}}| [V_{Te}^{2-}] + |q_{Bi_{Pb}^+}| [Bi_{Pb}^+], \end{aligned} \quad (18)$$

де $n = 3A(1-z)x$;

$$p = A(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 3zx);$$

$$[Bi_{Te}^{\prime}] = Azx;$$

$$[V_{Pb}^{\prime}] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + zx);$$

$$[V_{Pb}^{\prime\prime}] = A\beta\delta(1-x);$$

$$[Bi_{Pb}^+] = A(1-z)x;$$

$$[V_{Te}^{2-}] = A(\beta\gamma(1-x) + (1-z)x);$$

$$|q_{V_{Pb}^-}| = |q_{Bi_{Te}^+}| = |q_{\Lambda_{\alpha}^{\gamma}}| = 1;$$

$$|q_{V_{Pb}^+}| = |q_{V_{Te}^{2-}}| = 2.$$

У цьому випадку холлівська концентрація визначається так:

$$\begin{aligned} n_H = A \left| 3(1-z)x - \right. \\ \left. - \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) - 3zx \right|. \end{aligned} \quad (19)$$

Аналогічна аналіза проведена для твердих розчинів PbTe-BiTe та PbTe-Bi₂Te₃.

III. Результати та обговорення

Деякі результати проведених розрахунків холлівської концентрації носіїв струму та концентрації домінуючих точкових дефектів представлено на рис. 6-13.

З результатів розрахунку холлівської концентрації у легованих Бісмутом кристалах PbTe:Bi

(рис. 6) видно, що при значенні $z < 0,5$ домішка чинить донорну дію ($[Bi_{Pb}^+] > [Bi_{Te}^{\prime}]$). Зокрема для p -PbTe:Bi (рис. 6б, крива 1) має місце зростання концентрації основних носіїв заряду, а для p -PbTe:Bi (рис. 6а, крива 1) – зменшення концентрації дірок, термодинамічний p - n -перехід та подальше зростання концентрації електронів. При переважанні йонів Бісмуту в позиціях Телуру $z > 0,5$ ($[Bi_{Te}^{\prime}] > [Bi_{Pb}^+]$) має місце протилежна залежність: у випадку p -PbTe:Bi (рис. 6б, крива 3) відбувається зменшення концентрації основних носіїв, конверсія провідності з p - на r -тип та подальше зростання концентрації дірок; для p -PbTe:Bi (рис. 6а, крива 3) спостерігаємо значне зростання концентрації основних носіїв. У випадку $z = 0,5$ (рис. 6, крива 2) відбувається повна самокомпенсація домішки (концентрації йонів Bi_{Pb}^+ та Bi_{Te}^{\prime} рівні) і холлівська концентрація в обох випадках зменшується незначно. Відзначені

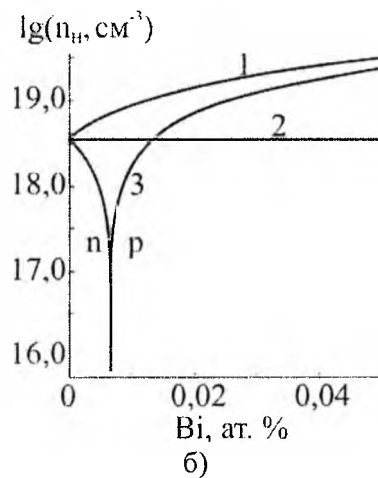
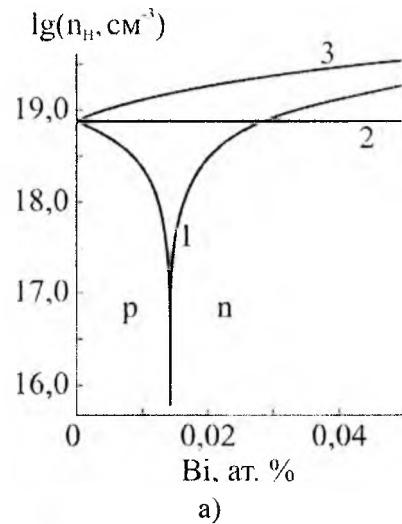


Рис. 6. Залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H) у кристалах p -PbTe:Bi (а) ($\beta = 0,013$ ат. %) та n -PbTe:Bi (б) ($\alpha = 0,006$ ат. %) від вмісту Бісмуту при значенні коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану домішки z : 0,2 (1); 0,5 (2); 0,8 (3).

вище особливости поведінки холлівської концентрації носіїв струму в залежності від вмісту домішки та її зарядового стану добре ілюструється на просторовій діаграмі (рис. 7). Спираючись на дані [13], можна зробити висновок про те, що на практиці має місце реалізація випадку $z < 0,5$, тобто концентрація йонів Бісмуту $[Bi_{Pb}^{1+}]$ переважає над $[Bi_{Te}^{1-}]$. Зокрема, порівнюючи експериментальні дані (рис. 1) [13] із розрахунком для випадку зразків із надлишком Телуру $p\text{-PbTe:Bi}$ (рис. 6), знайдено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки, яке рівне $z \approx 0,4$. Зміна холлівської концентрації пов'язана з перерозподілом у концентрації точкових дефектів. Так, з розрахунку концентрації точкових дефектів для випадку легування Бісмутом (рис. 8) видно, що домінуючими дефектами є йони Бісмуту, вкорінені як у підгратці Плюмбуму Bi_{Pb}^{1+} , так і в підгратці Телуру Bi_{Te}^{1-} кристалічної ґратки плюмбум телуриду, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту легуючої домішки Bi (рис. 8, криві 2, 3). Значний внесок у провідність вносять

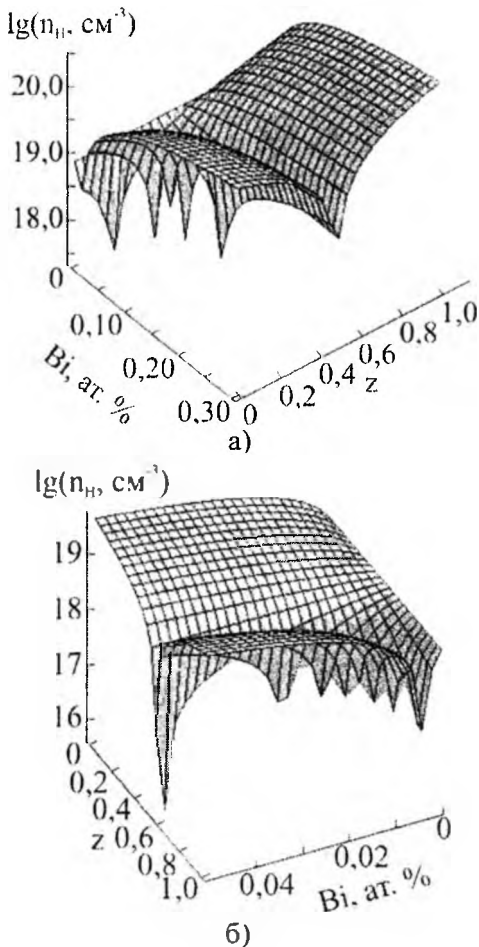


Рис. 7. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H) у кристалах $p\text{-PbTe:Bi}$ (а) ($\beta = 0,013$ ат. %) та $n\text{-PbTe:Bi}$ (б) ($\alpha = 0,006$ ат. %) від вмісту Бісмуту та значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки (z).

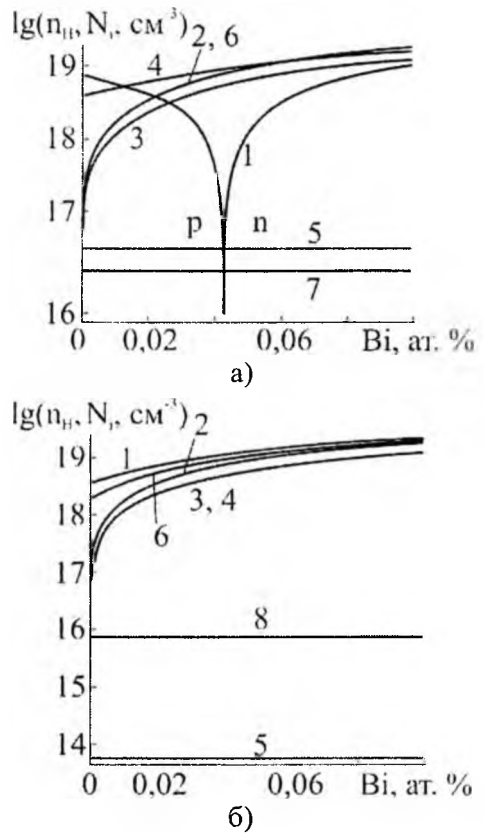


Рис. 8. Залежності холлівської концентрації носіїв струму (1 – n_H) та концентрації точкових дефектів у кристалах $p\text{-PbTe:Bi}$ (а) ($\beta = 0,013$ ат. %) та $n\text{-PbTe:Bi}$ (б) ($\alpha = 0,006$ ат. %) від вмісту легуючої домішки: 2 – Bi_{Pb}^{1+} ; 3 – Bi_{Te}^{1-} ; 4 – V_{Pb}^{2-} ; 5 – V_{Pb}^- ; 6 – V_{Te}^{2+} ; 7 – Te_i^0 ; 8 – Pb_i^{2+} .

також двократно йонізовані вакансії Плюмбуму $[V_{Pb}^{2-}]$ та двозарядні вакансії Телуру $[V_{Te}^{2+}]$, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки (рис. 8, криві 4, 6). Варто відзначити, що концентрація таких точкових дефектів як $[V_{Pb}^-]$, $[Pb_i^{2+}]$ у випадку $n\text{-PbTe:Bi}$ (рис. 8б, криві 5, 8) та $[V_{Pb}^-]$, $[Te_i^0]$ для $p\text{-PbTe:Bi}$ (рис. 8а, криві 5, 7) зі зростанням вмісту Бісмуту змінюються незначно.

Як для $n\text{-PbTe:BiTe}$, так і $p\text{-PbTe:BiTe}$ домінуючими дефектами є домішкові атоми Бісмуту в катйонних позиціях Bi_{Pb}^+ (рис. 9, крива 2), концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту $BiTe$. При цьому у випадку $n\text{-PbTe:BiTe}$ значний вклад у провідність дають аніонні вакансії $[V_{Te}^{2+}]$ (рис. 9а, крива 3). Вклад $[V_{Pb}^{2-}]$, $[Pb_i^{2+}]$, $[V_{Pb}^-]$ значно менший, і їх концентрація практично не змінюється з ростом вмісту домішки (рис. 9а, криві 4, 5, 6). Холлівська концентрація носіїв струму n_H у твердому розчині $n\text{-PbTe:BiTe}$ зростає зі збільшенням вмісту $BiTe$ (рис. 9а, крива 1). У випадку $p\text{-PbTe:BiTe}$ достатньо високу концентрацію мають катйонні вакансії $[V_{Pb}^{2-}]$ (рис. 9б,

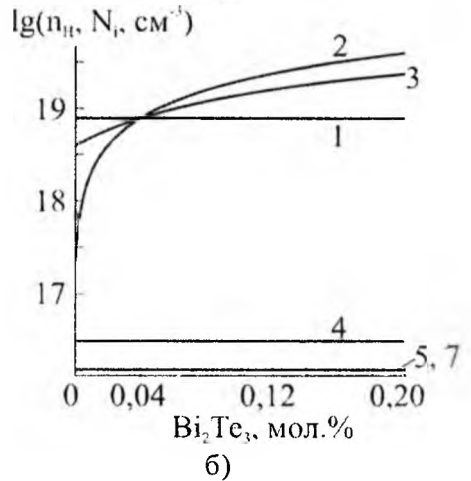
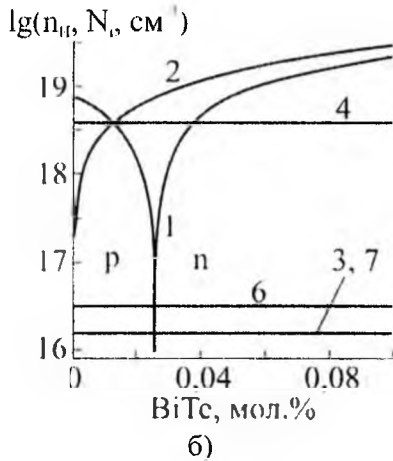
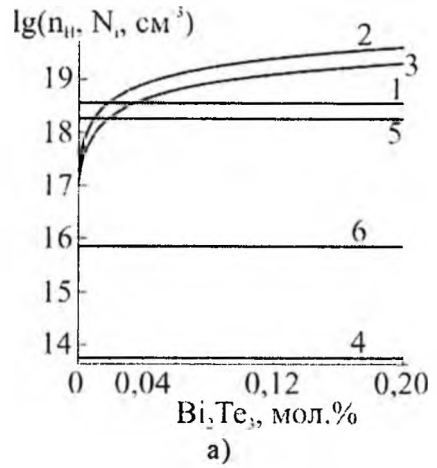
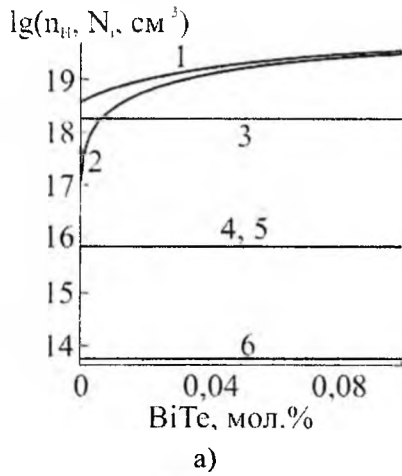


Рис. 9. Залежності холлівської концентрації носіїв струму ($1 - n_H$) та концентрації домінуючих точкових дефектів (2-7 - N_i) для кристалів $n\text{-PbTe-BiTe}$ (а) та $p\text{-PbTe-BiTe}$ (б) від вмісту BiTe : 2 - $\text{Bi}_{\text{Pb}}^{1+}$; 3 - $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$; 4 - $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$; 5 - Pb^{2+} ; 6 - V_{Pb}^{-} ; 7 - Te_i^0 .

Рис. 11. Залежності холлівської концентрації носіїв струму ($1 - n_H$) та концентрації домінуючих точкових дефектів (2-7 - N_i) кристалів $n\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (а) та $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (б) від вмісту Bi_2Te_3 . Механізм I. 2 - $\text{Bi}_{\text{Pb}}^{1+}$; 3 - $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$; 4 - V_{Pb}^{-} ; 5 - $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$; 6 - Pb_i^{2+} ; 7 - Te_i^0 .

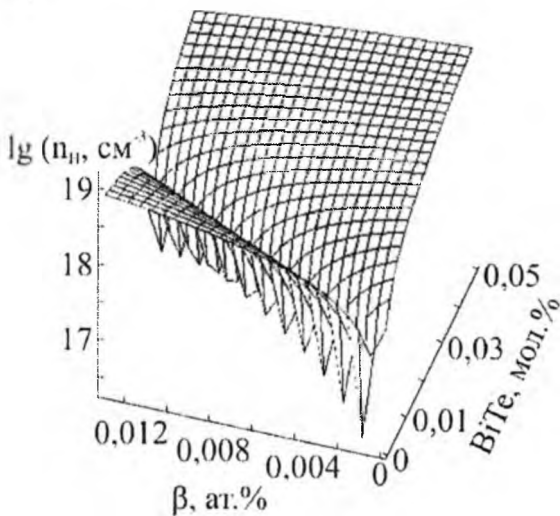


Рис. 10. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму від початкового відхилення від стехіометрії на боці телуру (β) та вмісту домішки (x) для кристалів $p\text{-PbTe-BiTe}$.

крива 4), яка практично не змінна. Концентрації таких точкових дефектів як $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, V_{Pb}^{-} , Te_i^0 малі, і зміна їх при рості вмісту BiTe незначна (рис. 9б, криві 3, 6, 7). Вже при малому вмісті BiTe у $p\text{-PbTe}$ відбувається різке зменшення концентрації основних носіїв, конверсія провідності з p - на n -тип і подальший ріст концентрації електронів (рис. 9б, крива 1). Слід відзначити, що зі збільшенням значення початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці PbTe на боці телуру має місце зміщення кривої термодинамічного p - n -переходу на бік більших концентрацій BiTe , що добре ілюструє просторова діаграма (рис. 10).

Проведемо ретельну аналізу механізмів дефектоутворення в твердих розчинах $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$. У випадку реалізації механізму I (заміщення позицій Плюмбуму і утворення катйонних вакансій) має місце незначне зменшення концентрації основних носіїв із збільшенням частки Bi_2Te_3 як для $n\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$, так і для $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (рис. 11,

крива 1). Під час реалізації механізму II (заміщення позицій Плюмбуму і утворення міжвузлового Телуру) у $n\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ холлівська концентрація носіїв струму помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки (рис. 12а, крива 1). У випадку $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (рис. 12б, крива 1) зі збільшенням частки Bi_2Te_3 має місце зменшення концентрації основних носіїв струму, конверсія провідності з p - на n -тип при малому вмісті домішки і подальше збільшення концентрації електронів. Особливості, що спостерігаються у зміні концентрації носіїв заряду, пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 11-12). Так, для механізму I у кристалах $n\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (рис. 11а) найбільший внесок у провідність дають йонізовані атоми Бісмуту на місці Плюмбуму $[\text{Bi}_{\text{Pb}}^+]$ (рис. 11а, крива 2), двозарядні катйонні вакансії V_{Pb}^{2-} (рис. 11а, крива 3), концентрація яких помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки та двозарядні аніонні вакансії V_{Te}^{2+} (рис. 11а, крива 5), концентрація яких зі зміною складу твердого розчину змінюється незначно. Концентрації ж однозарядних катйонних вакансій V_{Pb}^- та міжвузлового Плюмбуму Pb_i^{2+} значно менші (рис. 11а, криві 4, 6). Для кристалів $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (механізм I) зі збільшенням вмісту Bi_2Te_3 спостерігаємо значне зростання концентрації йонізованого Бісмуту в позиціях Плюмбуму Bi_{Pb}^+ (рис. 11б, крива 2) та двозарядних катйонних вакансій V_{Pb}^{2-} (рис. 11б, крива 3). При цьому концентрації V_{Pb}^- , V_{Te}^{2+} , Te_i^0 практично не змінюються (рис. 11б, криві 4, 5, 7). З рис. 12 видно, що для механізму II у кристалах $n\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ найбільший внесок у провідність дають домішкові дефекти Bi_{Pb}^+ (рис. 12а, крива 2), а також аніонні вакансії V_{Te}^{2+} (рис. 12а, крива 5). При цьому якщо концентрація перших різко зростає, то других змінюється незначно зі збільшенням вмісту Bi_2Te_3 у твердому розчині. Концентрація інших дефектів V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^- , Pb_i^{2+} є значно меншою (рис. 12а, криві 3, 4, 6). Міжвузловий Телур Te_i^0 має значну концентрацію, яка зростає з ростом вмісту Bi_2Te_3 (рис. 12а, крива 7). У випадку $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ для механізму II (рис. 12б) доміуючими дефектами є Bi_{Pb}^+ , Te_i^0 , V_{Pb}^{2-} . При цьому, якщо концентрації $[\text{Bi}_{\text{Pb}}^+]$ і $[\text{Te}_i^0]$ зростають зі збільшенням вмісту домішки (рис. 12б, криві 2, 7), то $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$ зменшується незначно (рис. 12б, крива 3). Точкові дефекти V_{Pb}^- і V_{Te}^{2+} суттєво не впливають на провідність, і їх концентрація не змінюється із збільшенням вмісту Bi_2Te_3 (рис. 12б, криві 4, 5). Порівнюючи отримані результати розрахунків з експериментом (рис. 4, крива 2; рис. 5, крива 2)

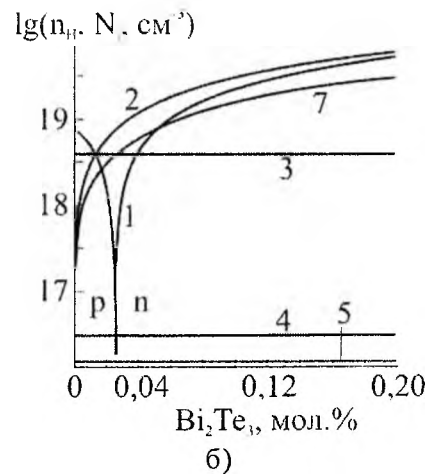
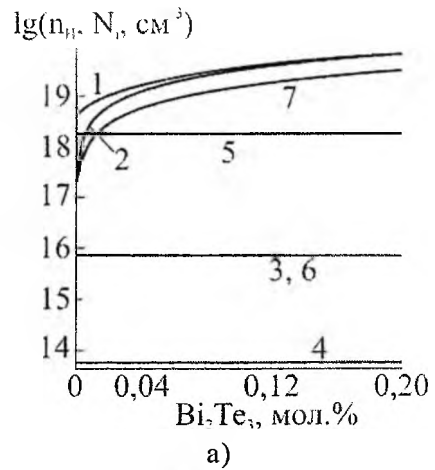


Рис. 12. Залежності холлівської концентрації носіїв струму (1 – n_H) та концентрації домінуючих точкових дефектів (2-7 – N_i) кристалів $n\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (а) та $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (б) від вмісту Bi_2Te_3 . Механізм II. 2 – Bi_{Pb}^+ ; 3 – V_{Pb}^{2-} ; 4 – V_{Pb}^- ; 5 – V_{Te}^{2+} ; 6 – Pb_i^{2+} ; 7 – Te_i^0 .

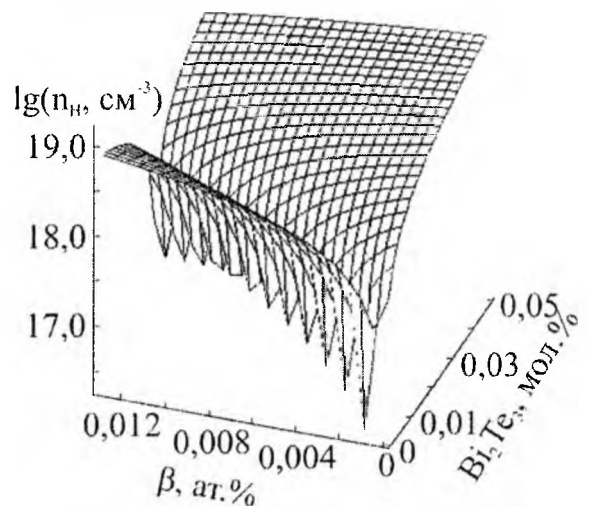


Рис. 13. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H) від початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці (β) та вмісту Bi_2Te_3 (x) у твердому розчині $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$. Механізм II.

щодо активної донорної дії Bi_2Te_3 , можна зробити висновок про те, що має місце реалізація механізму II. При цьому збільшення початкового відхилення від стехіометрії на боці телуру (β) для випадку $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (механізм II) призводить до зміщення точки термодинамічного p - n -переходу на бік більшого вмісту Bi_2Te_3 . Залежність холлівської концентрації від початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці і вмісту домішки в $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ показана на просторовій діаграмі (рис. 13).

Висновки

1. Проаналізована залежність термоелектричних параметрів кристалів у системі Pb-Bi-Te .

2. Розроблено кристалоквазіхімічні формули нестехіометричних кристалів n - та $p\text{-PbTe:Bi}$, які враховують складний спектр точкових дефектів у плумбум телуриді ($\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$, V_{Pb}^{-} , $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, Pb_1^{2+} , Te_3^0) і різний зарядовий стан йонів домішки Bi^{3+}

та Bi^{3+} . Визначено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки Бісмуту, яке складає $z = 0,4$, та її вплив на реалізацію конверсії провідності для кристалів PbTe:Bi .

3. Запропоновано кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів PbTe-BiTe та $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$. Встановлено, що домінуючим механізмом дефектоутворення у твердому розчині $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ є заміщення Бісмутом позицій Плюмбу Bi_{Pb}^+ з утворенням міжвузлового Телуру Te_3^0 .

4. Розраховано залежності холлівської концентрації носіїв струму і концентрації окремих точкових дефектів від складу та початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці $n\text{-PbTe}$ і $p\text{-PbTe}$ кристалів у системі Pb-Bi-Te .

5. Нові кристалохімічні підходи поглиблюють можливості наукової аналізи дефектної підсистеми у напівпровідникових кристалах, визначають технологічні аспекти керування їх властивостями.

Література

1. **Абрикосов Н.Х.** Полупроводниковые материалы на основе соединений AlVBVI / Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. – Москва: Наука, 1975. – 196 с.
2. **Заячук Д.Н.** Власні дефекти та електронні процеси AlVBVI / Д.Н. Заячук, В.А. Шендеровський // Укр. фіз. журн. – 1991. – Т. 36, № 11. – С. 1692-1713.
3. **Абрикосов Н.Х.** Исследование системы Bi-Pb-Te / Н.Х. Абрикосов, Е.В. Скуднова, Л.В. Порещкая, Т.А. Осипова // Журнал неорганической химии. – 1969. – Т. 5, № 10. – С. 1682-1686.
4. **Елагина Е.И.** Исследование систем $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_2$ и $\text{SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ / Е.И. Елагина, Н.Х. Абрикосов // ЖНХ. – 1959. – Т. 4, № 7. – С. 1638-1642.
5. **Ефимова Б.А.** Термозлектрические свойства твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$ / Б.А. Ефимова, Г.Ф. Захарюгина, Л.А. Коломоец // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1968. – Т. 4, № 1. – С. 32-38.
6. **Рогачева Е.И.** Твердые растворы на основе PbTe в системе Pb-Bi-Te / Е.И. Рогачева, С.А. Лаптев, В.С. Плоская, Б.А. Ефимова // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1984. – Т. 20, № 8. – С. 1350-1353.
7. **Tavrina T.V.** Structural, thermoelectric and galvanomagnetic properties of PbTe-BiTe semiconductor solid solutions / T.V. Tavrina, E.I. Rogacheva, V.I. Pinegin // Moldavian Journal of the Physical Sciences. – 2005. – V. 4, № 4. – С. 430-434.
8. **Ковальчик Т.Л.** Влияние примесей на электрические свойства теллуристого свинца / Т.Л. Ковальчик, Ю.П. Маслаковец // ЖТФ. – 1956. – Т. 26, № 11. – С. 2417-2431.
9. **Старик П.М.** Електричні властивості PbTe з домішками вісмуту / П.М. Старик // УФЖ. – 1966. – Т. 11, № 3. – С. 265-269.
10. **Borisova L.D.** Thermoelectric properties of impurity doped PbTe / L.D. Borisova // Phys. Stat. Sol. – 1979. – V. 53, A. – P. K19-K22.
11. **Бытенский Л.Н.** Самокомпенсация донорного действия висмута в теллуриде свинца / Л.Н. Бытенский, В.И. Кайданов, В.П. Максенко, Р.Б. Мельник, С.А. Пемов // Физика и техника полупроводников. – 1984. – Т. 18, № 3. – С. 489-492.
12. **Кайданов В.И.** Влияние примеси висмута на энергетический спектр и рассеяние электронов в теллуриде свинца / В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, Л.А. Шапиро // ФТП. – 1972. – Т. 6, № 11. – С. 2140-2143.
13. **Рогачова О.І.** Термоелектричні та механічні властивості телуриду свинцю, легованого вісмутом / О.І. Рогачова, С.Г. Любченко // Термоелектрика. – № 3. – 2005. – С. 23-30.
14. **Zhu P.** Composition-dependent thermoelectric properties of PbTe doped with Bi_2Te_3 / P. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, G. Zou // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – V. 420. – P. 233-236.
15. **DiSalvo F.J.** Thermoelectric Cooling and Power Generation / F.J. DiSalvo // Science. – 1999. – V. 285. – P. 703-706.

16. **Kishimoto K.** Influences of Potential Barrier Scattering on the Thermoelectric Properties of Sintered n-Type PbTe with a Small Grain Size / K. Kishimoto, K. Yamamoto, T. Koyanagi // Jpn. J. Appl. Phys. – 2003. – V. 42. – P. 501-508.
17. **Водорез О.С.** Влияние прессования и старения на микротвердость и коэффициент Зеебека твердых растворов PbTe-Bi₂Te₃ / О.С. Водорез, А.А. Месечко, Н.В. Щуркова, Е.И. Рогачева // Нові технології. – 2010. – № 2. – С. 84-89.
18. **Голованова Н.С.** Легирование кристаллов теллурида свинца висмутом в процессе выращивания / Н.С. Голованова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева, Л.Д. Личева // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20. № 4. – С. 574-577.
19. **Christakudi T.A.** Thermoelectric power of the (PbTe)_{1-x}(Bi₂Te₃)_x solid solutions (0 ≤ x ≤ 0.02) / T.A. Christakudi, G.Ch. Christakudis, L.D. Borissova // Phys. Stat. Sol. (b). – 1995. – V. 190. – P. 537-544.
20. **Шелимова Л.Е.** Синтез и структура слоистых соединений в системах PbTe-Bi₂Te₃ и PbTe-Sb₂Te₃ / Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов, Е.С. Авилов, М.А. Кретова, И.Ю. Нихезина, В.С. Земсков // Персп. Матер. – 2009. – № 5. – С. 5-13.
21. **Лисняк С.С.** Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела / С.С. Лисняк // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 32, № 2. – С. 1913-1917.
22. **Бойчук В.М.** Кристаллоквазіхімічні формули нестехіометричного п्लумбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування / В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8. № 2. – С. 366-373.
23. **Атакулов Ш.Б.** Термоэлектрическая эффективность пленок теллурида свинца при легировании элементами V группы / Ш.Б. Атакулов, С.М. Отажонов, Р.Т. Расулов, Н. Розиюхунова, Х. Илхомхужаева // Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 119-122.

Фреїк Дмитро Михайлович – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Туровська Лілія Вадимівна – аспірант кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Бойчук Володимира Михайлівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.