

УДК 535.3, 535.51

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

Зарядовий стан катйонних вакансій та термодинамічний n-p-перехід у твердому розчині $Pb_{1-x}Sn_xTe$

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

Аналіза дефектної підсистеми твердого розчину n-PbTe-p-SnTe методами кристалоквазіхімічної формалізації визначено вплив хемічного складу та відхилення від стехіометрії відносно телуру на співвідношення між дво- (V_M^{2-}) і чотиризарядними (V_M^{4-}) вакансіями у катйонній підґратці та на процес термодинамічного n-p-переходу.

Ключові слова: плюмбум телурид, станум телурид, тверді розчини, точкові дефекти, кристалоквазіхімічна формалізація, термодинамічний n-p-перехід.

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

The Charge State of Cation Vacancies and Thermodynamic n-p-Conversion of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Solid Solution

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

The influence of chemical composition and deviation from stoichiometry of the tellurium side on the relation between two- (V_M^{2-}) and fourfold-charged (V_M^{4-}) vacancies in cationic sublattice and realization of thermodynamic n-p-conversion are specified by the analysis of the defect subsystem of n-PbTe-p-SnTe solid solution by methods of crystal-quasichemical formalism.

Key words: lead telluride, tin telluride, solid solutions, point defects, crystal-quasichemical formalism, thermodynamic n-p-conversion.

Стаття постуила до редакції 29.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

Вступ

Плюмбум телурид є ефективний терморелектричний матеріал за температур (500–900) K [1]. Це особливо стосується чистого n-PbTe, який має високу термоелектричну добротність Z ($Z = \alpha^2 \sigma / \chi$, де α – коефіцієнт термо-Е.Р.С., σ – коефіцієнт питомої електропровідності, χ – коефіцієнт теплопровідності) і характеризується високою технологічністю і задовільними механічними властивостями [1]. Останні є суттєвим при створенні відповідних віток у термоелектричних модулях. Але, разом з тим, матеріали р-типу мають низку недоліків, які пов'язані із їх фізико-

хемічними та технологічними властивостями. Так, зокрема, для отримання р-PbTe необхідне глибоке легування натрієм, що значно погіршує його механічні властивості [2]. А станум телурид, ділянка гомогенності якого повністю зміщена у бік халькогену, має незначну термоелектричну добротність [3].

З погляду відзначеного, перспективним є твердий розчин PbTe-SnTe, у якому за рахунок введення стануму можна створити значну концентрацію вакансій в катйонній підґратці базової матриці і, таким чином, сформувати матеріал із дірковою провідністю. При цьому, залишаються актуальними питання щодо визначення виду катйонних вакансій та їх

зарядового стану. У роботі [1] показано, що припущення про однакову поведінку металічної вакансії у твердому розчині $Pb_{1-x}Sn_xTe$ не є правдивим. Автори [1] переконані, що введення навіть малої концентрації $SnTe$ змінює характер акцепторного впливу дефектів. Так, зокрема, на основі вивчення залежності межі ділянки гомогенності відносно телуру для стопів із різним вмістом стануму зроблено висновок про перезарядку металевих вакансій (V_M^{2-} , V_M^{4-}) (рис. 1) [1]. При цьому стверджується, що для $x \geq 0,35$ домінують чотиризарядні вакансії V_M^{4-} .

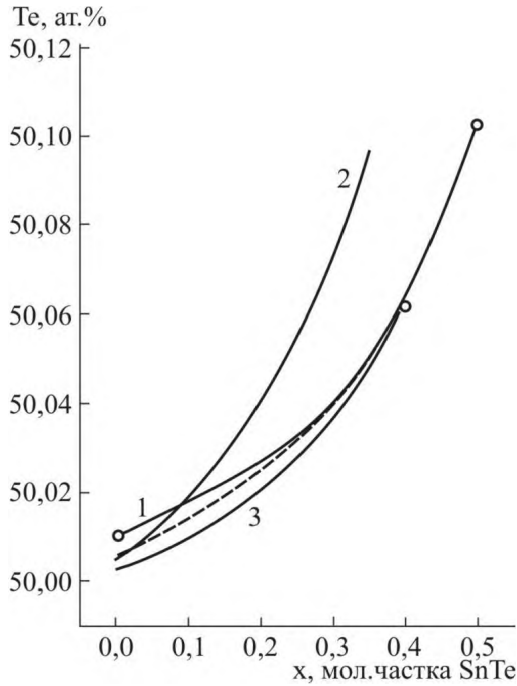


Рис. 1. Межі ділянки гомогенності відносно Te для $Pb_{1-x}Sn_xTe$: 1 – експеримент; 2 – розрахунок у випадку існування V_M^{2-} ; 3 – розрахунок тільки для V_M^{4-} [1].

Мета даної роботи полягала у тому, щоби з позицій кристалоквазіхімічної формалізації проаналізувати поведінку катйонних вакансій твердого розчину $n-PbTe-p-SnTe$.

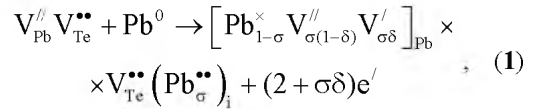
I. Кристалоквазіхімічні формули

В основу методу кристалоквазіхімічної аналізу дефектної підсистеми покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполук, утворених на основі антиструктури базової матриці [4].

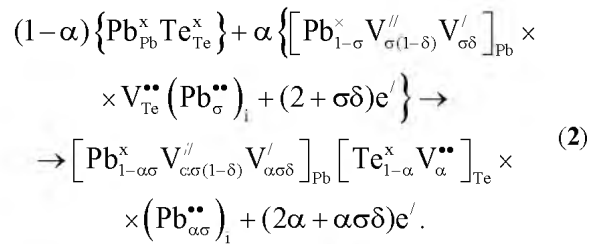
1.1. Плюмбум телурид. Результати проведеної аналізу залежності концентрації дірок від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} вказують на однократну йонізацію вакансій Плюмбуму (V_{Pb}^-) [5]. З іншого боку, розгляд енергетичного спектра електронів дав привід авторам [6, 7] стверджу-

вати, що вакансії – двозарядні (V_{Pb}^{2-}) і дають дві дірки відповідно.

Враховуючи, що антиструктурою плюмбум телуриду є галеніт $V_{Pb}'' V_{Te}^{''}$ (де V_{Pb}'' і $V_{Te}^{''}$ – двократно заряджені негативна вакансія Плюмбуму і позитивна вакансія Телуру, де негативний (') і позитивний (•) заряди відповідно), кристалоквазіхімічний кластер $n-PbTe$ (надлишок Плюмбуму у межах ділянки гомогенності) з врахуванням диспропорціювання вакансій у катйонній підградці буде мати вигляд:

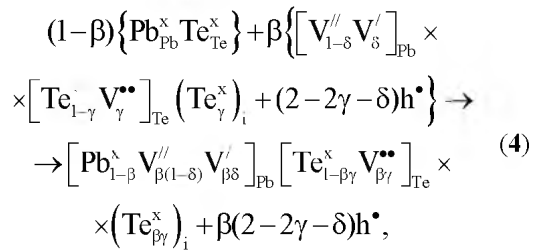
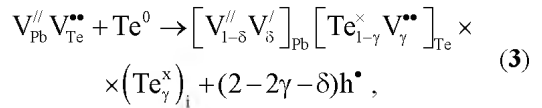


а кристалоквазіхімічна формула $n-PbTe$ відповідно:



Тут $[V_{\alpha\sigma}'']_{Pb} \rightarrow [V_{\alpha\sigma(1-\delta)}'']_{Pb} + [V_{\alpha\sigma\delta}']_{Pb} + \alpha\sigma\delta e'$.

Аналогічно кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного $p-PbTe$ (надлишок телуру у межах ділянки гомогенності) описується так:

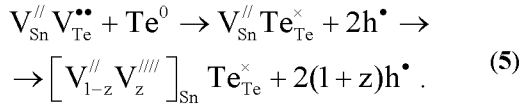


де $[V_{\beta}'']_{Pb} \rightarrow [V_{\beta(1-\delta)}'']_{Pb} + [V_{\beta\delta}']_{Pb} + \beta\delta e'$.

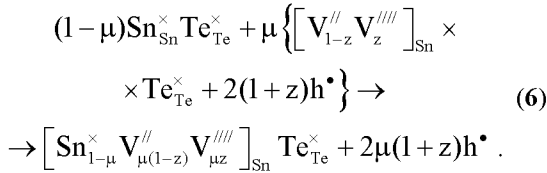
Тут α (β) – величина вихідного відхилення від стехіометричного складу відносно Pb (Te), δ – коефіцієнт диспропорціювання зарядового стану вакансій Плюмбуму, σ (γ) – частка міжвузлових атомів Pb_i (Te_i), e' – електрони, h^* – дірки, Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x – Плюмбум і Телур у вузлах кристалічної ґратки, “ x ” – ефективний нейтральний заряд, “ o ” – нульовий заряд.

Таким чином, електронна провідність плюмбум телуриду пов'язана із домінуванням вакансій в анійонній $V_{Te}^{''}$ (2), а діркова – у катйонній V_{Pb}'' , V_{Pb}' (4) підградках кристалічної структури плюмбум телуриду.

1.2. Станум телурид. Що стосується SnTe, то на основі холлівських вимірювань вакансії Стануму проявляються як двічі йонізований акцептор (V_{Sn}^{2-}), так і у стані V_{Sn}^{4-} [8]. Враховуючи складний спектр вакансій Стануму, кристалоквазіхімічний кластер p-SnTe (надлишок телуру в межах ділянки гомогенності) за умови, що $V_{Sn}^{2-} \rightarrow (V_{1-z}^{2-})_{Sn} + (V_z^{4-})_{Sn} + 2zh^+$, можна представити так:

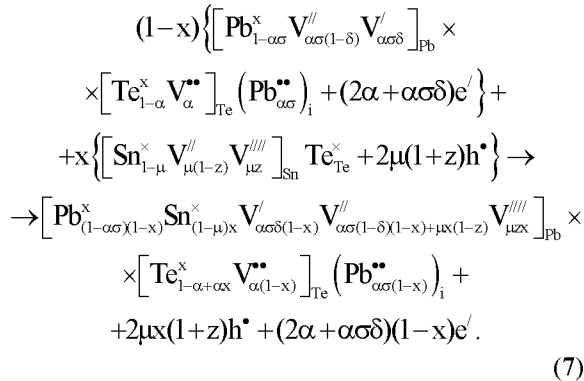


Тоді, кристалоквазіхімічна формула p-SnTe, за умови існування дво- та чотирьохкратно йонізованих вакансій в катйонній підґратці, запишеться наступним чином:



Тут μ – відхилення від стехіометричного складу в базовій матриці відносно телуру, z – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій Стануму.

1.3. Тверді розчини n-PbTe-p-SnTe. Кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів можна отримати, маючи на увазі представлення їх базових вихідних сполук згідно (2) та (6). Тоді, для n-PbTe-p-SnTe отримаємо:



Тут x – мольна частка сполуки SnTe у твердому розчині.

На основі кристалоквазіхімічної формули (7) з урахуванням рівняння електронейтральності

$$\begin{aligned} n + q_{V_M^{\prime}} [V_M^{\prime}] + q_{V_M^{//}} [V_M^{//}] + \\ + q_{V_M^{////}} [V_M^{////}] = p + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}] + [Pb_i^{**}] \end{aligned} \quad (8)$$

можна розрахувати концентрацію точкових дефектів і вільних носіїв заряду, а також холлівську концентрацію від величини відхилення від стехіометрії на боці телуру та складу твердого розчину:

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

$$p = 2A\mu x(1+z);$$

$$[V_M^{\prime}] = A\alpha\sigma\delta(1-x);$$

$$[V_M^{//}] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + \mu x(1-z));$$

$$[V_M^{////}] = A\mu z x;$$

$$[V_{Te}^{**}] = A\alpha(1-x);$$

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

$$n_H = A[(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) - 2\mu x(1+z)];$$

$$q_{V_M^{\prime}} = 1, q_{V_M^{//}} = q_{V_{Te}^{**}} = q_{Pb_i^{**}} = 2, q_{V_M^{////}} = 4.$$

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, де a – параметр елементарної комірки, Z – число структурних одиниць в елементарній комірниці ($Z = 4$).

II. Результати та обговорення

Одержані кристалоквазіхімічні формули (2)–(6) дають можливість розрахувати концентрації точкових дефектів у катйонній та аніонній підґратках і вільних носіїв заряду (n , p) від складу та відхилення від стехіометрії.

2.1. Плюмбум телурид. Для n-PbTe із збільшенням надстехіометричного Плюмбуму (α) зростають значення холлівської концентрації (n_H), концентрації вільних носіїв заряду (n) та концентрації таких дефектів як одно- і двозарядні вакансії Плюмбуму (V_{Pb}^{\prime} , $V_{Pb}^{//}$), міжвузлові атоми Плюмбуму (Pb_i^{**}). При цьому концентрація двозарядних вакансій Телуру (V_{Te}^{**}) змінюється незначно. Зі зростанням величини диспропорціонування (δ) збільшується концентрація міжвузлового Плюмбуму, одно- і двозарядних вакансій Плюмбуму; значення холлівської концентрації носіїв заряду, а концентрації вільних носіїв струму та вакансій Телуру залишається практично без змін.

Відповідно для r-типу із зростанням вмісту надстехіометричного Телуру зростають холлівська концентрація носіїв заряду, концентрація вільних носіїв струму та концентрації одно- і двозарядних вакансій Плюмбуму і вакансій Телуру. При збільшенні величини диспропорціонування вакансій у катйонній підґратці зменшується холлівська концентрація носіїв заряду та концентрація вільних носіїв, зростають концентрації однозарядних вакансій Плюмбуму, а концентрації двозарядних вакансій Плюмбуму і Телуру залишаються без змін.

2.2. Станум телурид. На основі холлівських вимірювань та кристалоквазіхімічних даних проведено розрахунок кількості носіїв, що припадають на одну вакансію (n_H/N_v) із врахуванням відхилення від стехіометрії, визначені аналітичні залежності концентрації

вакансій V_{Sn}^{2-} і V_{Sn}^{4-} та холлівської концентрації носіїв струму n_H від вмісту телуру. Результати експерименту і розрахунків для станум телуриду представлені на рис. 2. Встановлено, що при лінійному зростанні концентрації дірок зі збільшенням вмісту телуру у межах ділянки гомогенності сполуки SnTe зростає концентрація вакансій. При цьому кількість носіїв, які припадають на одну вакансію ($n_H/N_{V_{Sn}}$) суттєво залежить від вмісту телуру (рис. 2). Якщо при незначному відхиленні від стехіометричного складу на боці телуру домінують чотиризарядні вакансії Стануму V_{Sn}^{4-} , то збільшення вмісту надлишкового телуру обумовлює зростання частки двозарядних вакансій V_{Sn}^{2-} (рис. 2).

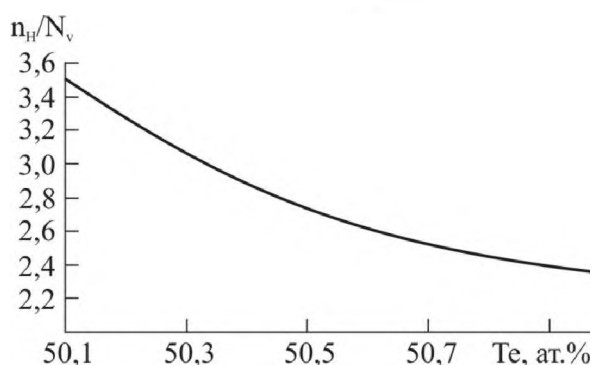


Рис. 2. Залежність кількості носіїв у SnTe, що припадають на одну вакансію Стануму ($n_H/N_{V_{Sn}}$) від вмісту телуру.

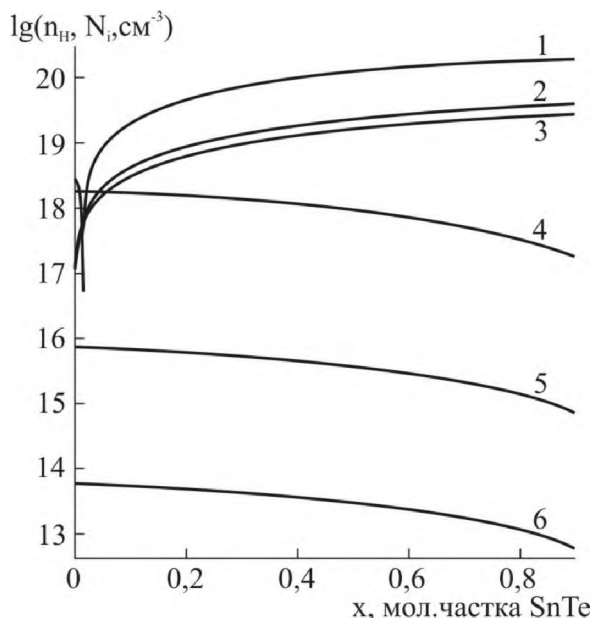


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації (1 - n_H) та концентрації точкових дефектів (2 - V_M^{4-} , 3 - V_M^{2-} , 4 - V_{Te}^{2+} , 5 - Pb_1^{2+} , 6 - V_M^-) від складу (x) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Величина вихідного відхилення від стехіометрії відносно Телуру в p-SnTe $\mu = 0,25$ ат. % Te.

2.3. Тверді розчини. У твердих розчинах n-PbTe-p-SnTe спостерігається конверсія провідності з n- на р-тип при малому вмісті станум телуриду (рис. 3–5). При цьому крива n-p-переходу зміщується в сторону збільшення вмісту SnTe для більшого значення відхилення від стехіометрії відносно Плюмбуму в базовій матриці n-PbTe (рис. 4) і в бік зменшення x при збільшенні вмісту надстехіометричного Телуру в базовій матриці p-SnTe (рис. 5). Залежність холлівської концентрації від складів вихідних сполук також представлена на просторовій діаграмі (рис. 6).

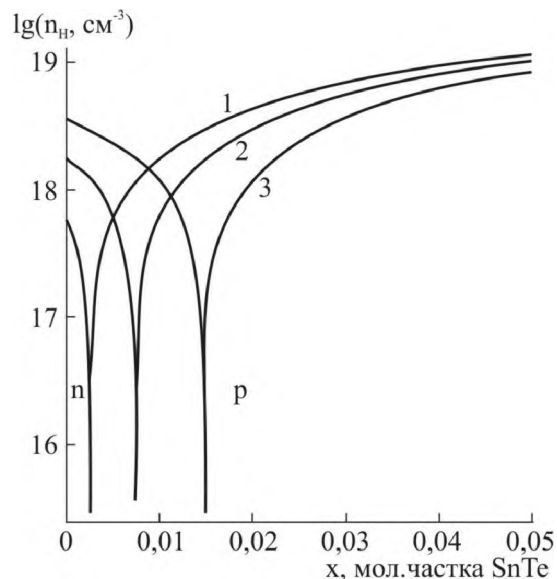


Рис. 4. Залежність холлівської концентрації (n_H) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ від складу (x) для різного значення вихідного відхилення від стехіометрії відносно Плюмбуму в n-PbTe (α , ат. % Pb): 0,001 (1); 0,003 (2); 0,006 (3).

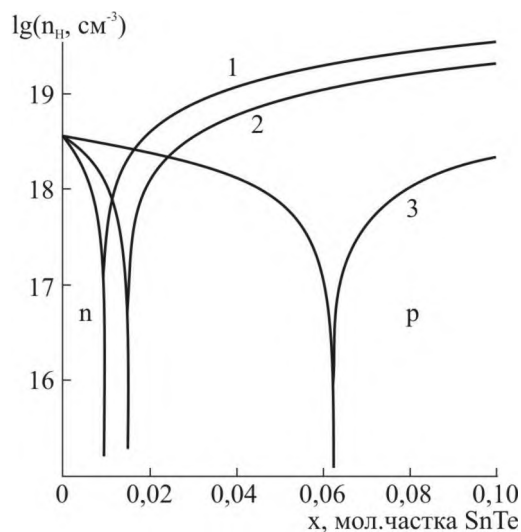


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації (n_H) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ від складу (x) для різного значення вихідного відхилення від стехіометрії відносно Телуру в p-SnTe (μ , ат. % Te): 0,45 (1); 0,25 (2); 0,05 (3).

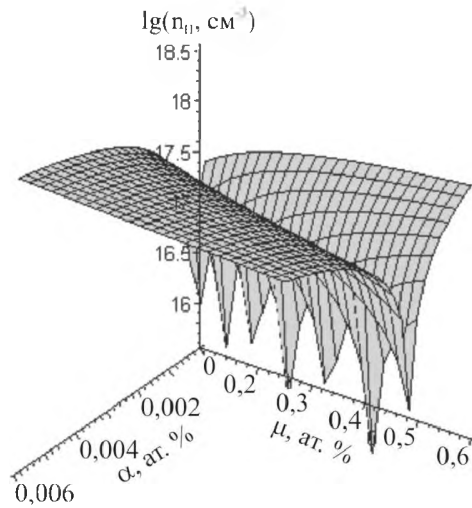


Рис. 6. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації (n_H) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ від величин вихідного відхилення від стехіометрії в $n-PbTe$ (α) та $p-SnTe$ (μ).

Тверді розчини $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на основі $n-PbTe$ мають складну залежність концентрації катйонних вакансій як від складу (x), так і відхилення від стехіометрії відносно Телуру (μ) (рис. 7–9). Так, для різних складів твердого розчину $n-PbTe-p-SnTe$ при надлишку над стехіометрією Телуру в базовій матриці $SnTe$ до $\sim 0,35$ ат. % Te домінують чотиризарядні V_M^{4-} (рис. 7 – криві 1, 3, 5), то при більшому його вмісті – двозарядні вакансії V_M^{2-} (рис. 7 – криві 2, 4, 6). Останнє співвідношення між зарядовими станами цих точкових дефектів співпадає із відповідною залежністю для чистого $p-SnTe$ (рис. 2).

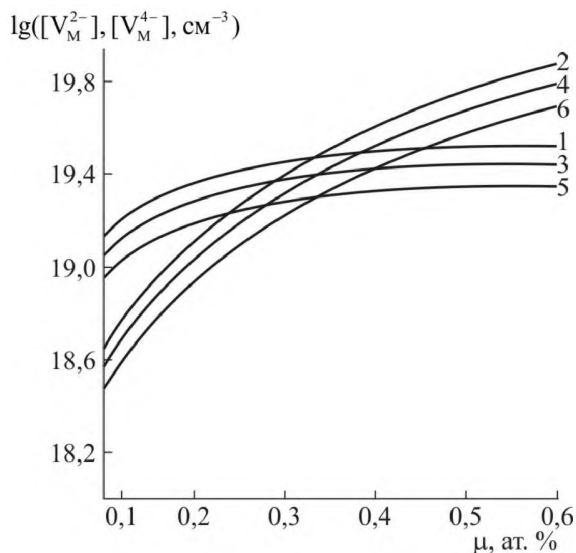


Рис. 7. Залежність концентрації катйонних вакансій (1, 3, 5 – V_M^{4-} , 2, 4, 6 – V_M^{2-}) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ від величини вихідного відхилення від стехіометрії відносно Телуру $p-SnTe$ (μ) для складів (x): 0,6 (1, 2); 0,5 (3, 4); 0,4 (5, 6).

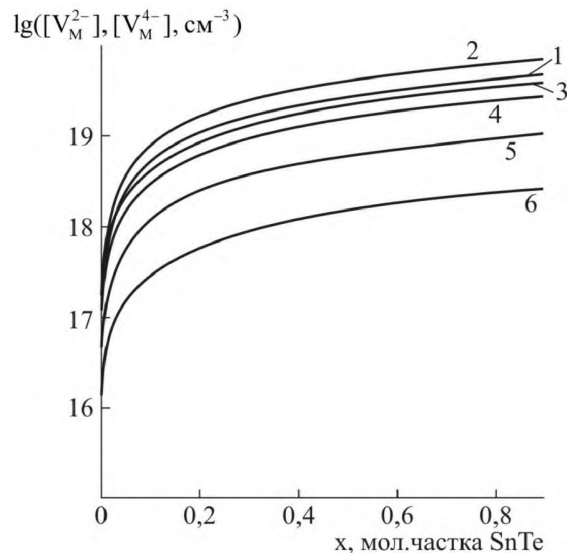


Рис. 8. Залежність концентрації катйонних вакансій (1, 3, 5 – V_M^{4-} , 2, 4, 6 – V_M^{2-}) від складу (x) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при величині вихідного відхилення від стехіометрії відносно Телуру в $p-SnTe$ (μ , ат. % Te): 0,45 (1, 2); 0,25 (3, 4); 0,05 (5, 6).

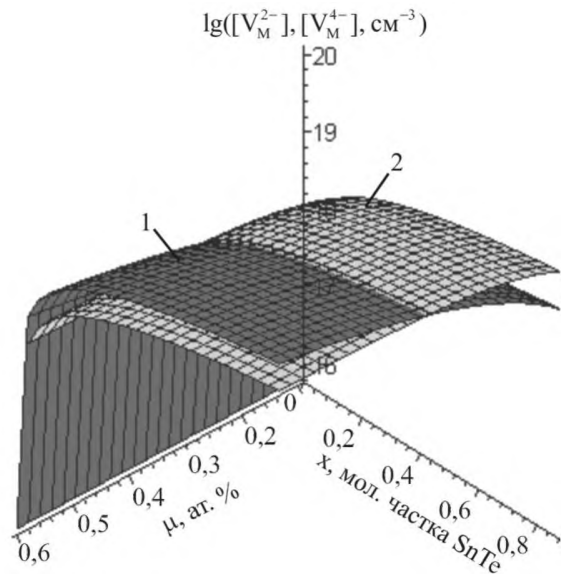


Рис. 9. Просторова діаграма залежності концентрації катйонних вакансій твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ від складу (x) та величини вихідного відхилення від стехіометрії відносно Телуру в $p-SnTe$ (μ): 1 – V_M^{2-} , 2 – V_M^{4-} .

Аналогічна залежність характерна і при зміні складу твердого розчину. Так, якщо при вихіленні від стехіометрії відносно Телуру $\mu = 0,25$ ат. % домінують чотиризарядні вакансії металу V_M^{4-} (рис. 8 – криві 3, 4), то збільшення вмісту $SnTe$ у твердому розчині призводить до зростання концентрації двозарядних катйонних вакансій V_M^{2-} (рис. 8 – криві 1, 2). Причому концентрація вакансій V_M^{2-} , V_M^{4-} зростає з ростом x для всіх

варіацій (рис. 7 – рис. 8).

Зауважимо, що концентрації інших точкових дефектів (V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} , V_M^-) менші за величиною і спадають при зростанні x (рис. 3 – криві 4, 5, 6 відповідно).

Відзначені вище особливості поведінки вакансій у катйонній підґратці твердого розчину показово ілюструються на просторовій діаграмі (рис. 9).

Висновки

1. Проведена кристалоквазіхімічна аналіза дефектної підсистеми для нестехіометричного п्लомбум телуриду n - та p -типу провідності, станом телуриду та твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на основі n - $PbTe$. Встановлено, що домінуючими точковими дефектами в даному випадку є дво- та чотиризарядні металічні вакансії.

2. Показано, що, якщо для малих значень відхилення від стехіометрії відносно Телуру (до 0,35 ат. % Te) домінують чотиризарядні катйонні вакансії, для більших його значень – двозарядні металічні вакансії. При цьому концентрація цих вакансій зростає на всьому діапазоні зміни складу твердого розчину.

3. Визначено умови реалізації термодинамічного n - p -переходу твердого розчину від величин вихідного відхилення від стехіометричного складу в n - $PbTe$ та p - $SnTe$.

4. Визначено залежності концентрації точкових дефектів для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на основі n - $PbTe$ із врахуванням диспропорціонування зарядового стану катйонних вакансій від складу.

Робота виконується в рамках проектів МОН України (державні реєстраційні номери 0109U007537, 0107U006768).

Література

1. **Алексеева Г.Т.** Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe <Te>$ / Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, № 8. – С. 935–939.
2. **Алексеева Г.Т.** Природа центров локализации дырок в халькогенидах свинца с примесью натрия / Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.Н. Равич // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, № 5. – С. 528–532.
3. **Шперун В.М.** Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. За заг. ред. Фреїка Д.М. / В.М Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. – Івано-Франківськ: Плай, 2002. – 250 с.
4. **Лисняк С.С.** Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 29, № 9. – С. 1913–1917.
5. **Абрикосов Н.Х.** Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. – Москва: Наука, 1975. – 196 с.
6. **Parada N.J.** New model for vacancy states in $PbTe$ / N.J. Parada, O.W. Pratt // Phys. Rev. Lett. – 1969. – V. 22, № 5. – P. 180–182.
7. **Волков Б.А.** Электронная структура точечных дефектов в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ / Б.А. Волков, О.А. Панкратов // ЖЭТФ. – 1985. – Т. 88, № 1. – С. 280–293.
8. **Фреїк Д.М.** Зарядовий стан вакансій і власні точкові дефекти монотелуриду олова / Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин, Л.Й. Межиловська // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 4. – С. 700–706.

Фреїк Д.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Туровська Л.В. – аспірант кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Юрчишин Л.Д. – редактор журналу «Фізика і хемія твердого тіла».

Бойчук В.М. – кандидат хімічних наук, доцент.

Рецензент

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