

Н.І. Дикун, Р.І. Запухляк, Л.Й. Межиловська, Л.В. Туровська
**Кристалоквазіхімічний механізм донорної дії іоду
у п्लомбум телуриді PbTe:I**

*Фізико-хімічний інститут
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025, e-mail: freik@pu.if.ua*

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули легованих іодом кристалів n-і р-PbTe:I зі складним спектром власних точкових дефектів. Розраховано залежності холлівської концентрації носіїв струму та точкових дефектів від вмісту легуючої домішки та величини відхилення від стехіометричного складу у базовому матеріалі. Показано, що донорна дія іоду пов'язана із локалізацією на хімічному зв'язку тільки одного валентного р-електрона атома Пломбуму.

Ключові слова: пломбум телурид, легування, кристалоквазіхімія, точкові дефекти.

Стаття постуила до редакції 21.07.2008; прийнята до друку 15.12.2008.

Вступ

Пломбум телурид – ефективний термоелектричний матеріал для середньої області температур 500–850 K [1]. Особливості електронної і фононної підсистем PbTe пов'язані із великим значенням відношення рухливості носіїв (μ) до ґраткової теплопровідності (χ_{Γ}), що і обумовлює порівняно високу його безрозмірну термоелектричну добротність ($ZT = 1,0-1,2$) [2].

Важливим питанням термоелектричного матеріалознавства є покращення величини ZT , значення якої є визначальним для оцінки доцільності практичного використання: джерела електричних потужностей, холодильні пристрої. Беручи до уваги відоме співвідношення для безрозмірної термоелектричної добротності [3]:

$$ZT = \text{const} \left(\frac{m}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} \mu \chi_{\Gamma}^{-1} T^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

можна стверджувати, що введення атомів домішок, яке призводить до зростання розсіювання фононів і суттєвого зменшення значення χ_{Γ} , є одним із можливих шляхів покращення її величини. Такого ж ефекту можна досягнути і у твердих розчинах [4].

Відомо [5], що домішка іоду у кристалічній структурі PbTe є абсолютним донором і цей факт вже достатньо тривалий час використовується у технологічних розробках [5]. Не дивлячись на це, у літературі відсутнє достатньо чітке представлення кристалохімічного механізму легуючого впливу іоду.

У роботі на основі вперше запропонованих кристалоквазіхімічних формул для легованих кристалів n-PbTe:I і р-PbTe:I пояснено донорну дію

іоду.

II. Фізико-хімічні властивості

Пломбум телурид кристалізується у структурі типу NaCl ($a = 6,452 \text{ \AA}$) і характеризується двосторонньою областю гомогенності [2]. Надлишок металу обумовлює n-тип, а халькогену – р-тип провідності. При цьому, якщо надстехіометричні атоми Pb розміщуються в основному у міжвузлях (Pb_i), то надстехіометричний халькоген відповідальний за утворення вакансій у підґратці металу (V_{Pb}). Особливістю пломбум телуриду є те, що змінюючи в області гомогенності сполуки співвідношення між компонентами, можна керувати не тільки типом провідності, але і величиною концентрації носіїв заряду. Встановлено, що максимальна концентрація електронів сягає до $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 993 K, а дірок – $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 1053 K [2].

Домішка іоду складним чином впливає на кінетичні коефіцієнти легованих кристалів PbTe:I і, у першу чергу, залежить як від вмісту іоду N_I (рис. 1), так і від температури (рис. 2) [5].

Зокрема збільшення вмісту іоду у кристалах n-PbTe призводить до зростання концентрації основних носіїв (рис. 1, а), питомої електропровідності (рис. 1, б), а також, у певній мірі, і коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 1, в). Із підвищенням температури питома електропровідність має протилежний характер, тобто зменшується (рис. 1, б – крива 2; рис. 2 – крива 1). Суттєво зменшується також і коефіцієнт

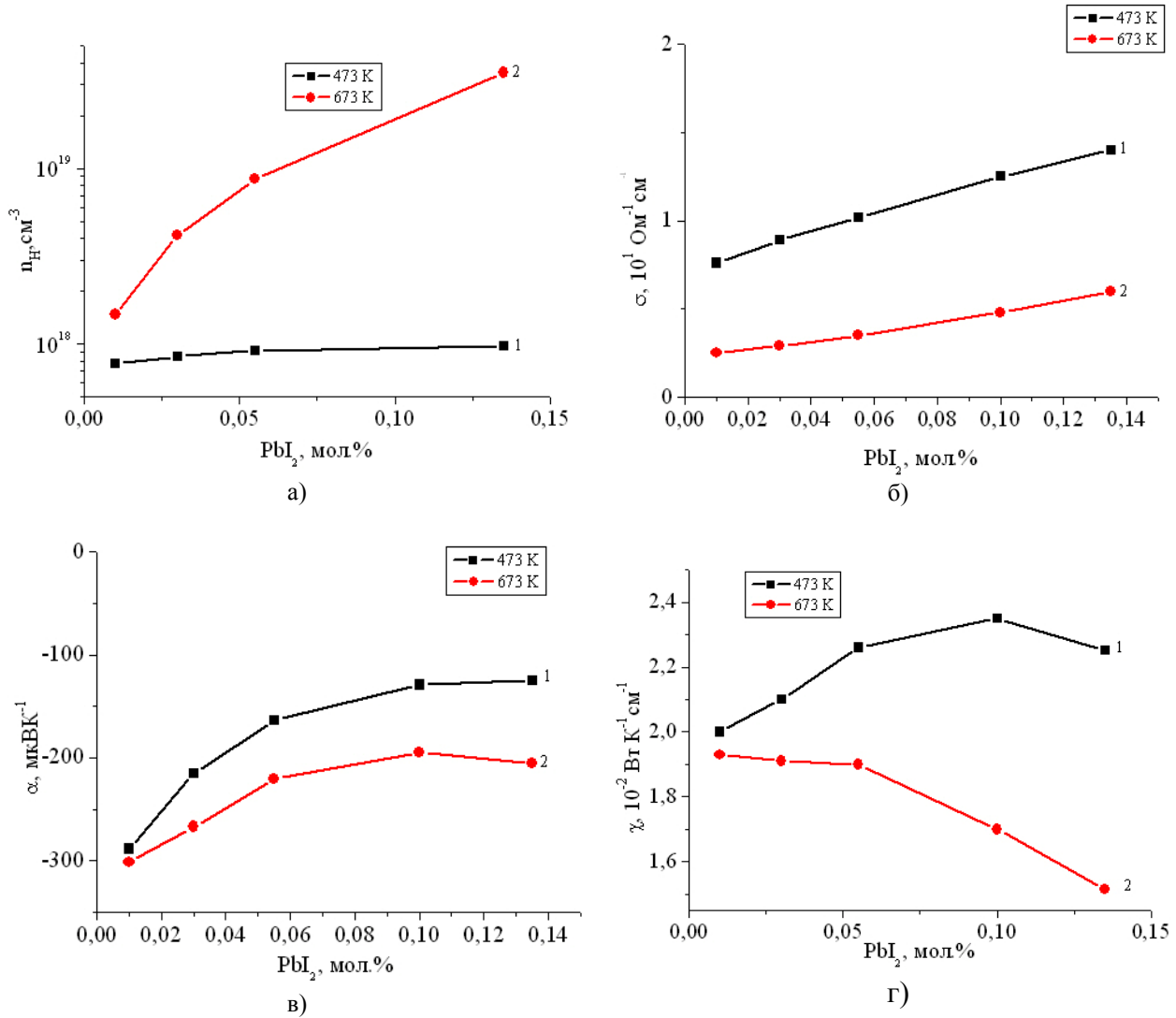


Рис. 1. Залежність холлівської концентрації (n_H – а), питомої електропровідності (σ – б), коефіцієнта термо-е.р.с. (α – в), теплопровідності (χ – г) легованого пльомбум телуриду n-типу від вмісту домішки PbI₂ при 473 К (криві – 1) і 673 К (криві – 2).

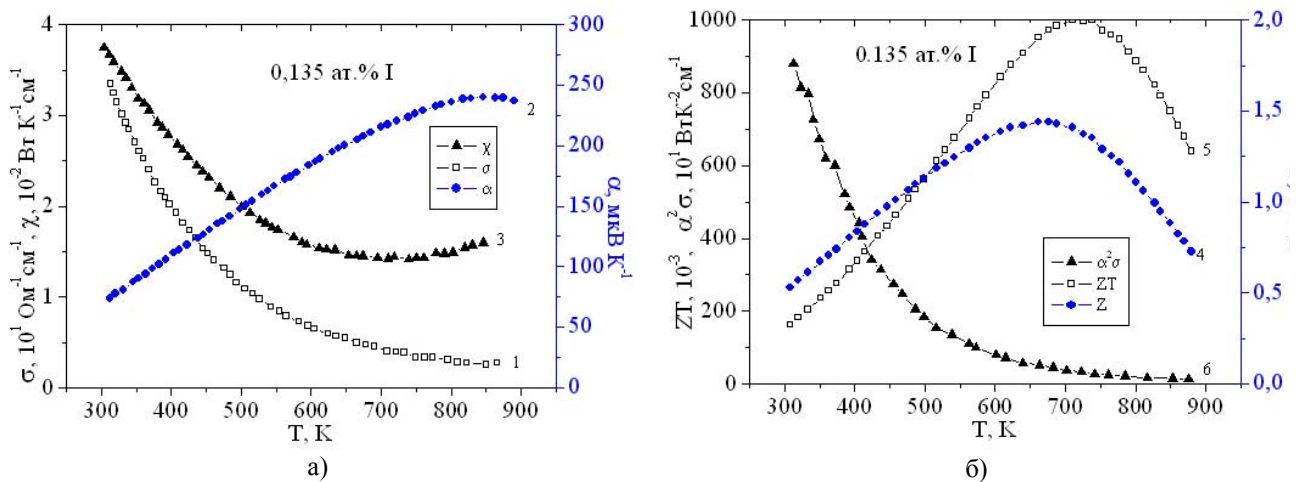


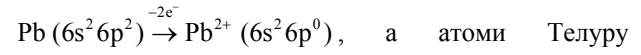
Рис. 2. Залежність питомої електропровідності (σ – 1), коефіцієнта термо-е.р.с. (α – 2), теплопровідності (χ – 3) та термоелектричної добротності (Z – 4), безрозмірної термоелектричної добротності (ZT – 5), термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$ – 6) левогаого іодом пльомбум телуру від температури. Концентрація I: 0.135 ат. % .

теплопровідності (рис. 1, 2 – крива 2, рис. 2 – крива 3). Це пов'язано із зростанням *ангармонізму* атомів у кристалічній ґратці, що і обумовлює додаткове розсіювання фононів. Крім того, особливістю у поведінці χ_T є те, що якщо збільшення N_I при низьких температурах (473 К) веде до його зростання (рис. 1, д – крива 1), то вже при більш вищих температурах (673 К) коефіцієнт теплопровідності при цьому значно зменшується (рис. 1, д – крива 2). Тобто високі температури і значний вміст домішок іоду – це два різні фактори, які підвищують ангармонічні ефекти. Якраз за рахунок зменшення коефіцієнта теплопровідності на температурних залежностях в області 650–750 К спостерігається пік як термоелектричної добротності Z (рис. 2 – крива 4), так і безрозмірної термоелектричної добротності ZT (рис. 2 – крива 5), хоча питома термоелектрична потужність ($\alpha^2\sigma$) при цьому зменшується (рис. 2 – крива 6)

III. Кристалохімічний механізм легування

Донорну дію іоду при легуванні плюмбум телуриду за умови заміщення ним телуру можна пояснити наступним чином. У кристалічній ґратці типу NaCl, в якій кристалізується PbTe, іони Плюмбуму і Телуру двозарядні Pb^{2+} і Te^{2-} відповідно. Це пов'язано з тим, що атоми Плюмбуму з

конфігурацією валентних електронів Pb ($6s^2 6p^2$) віддають два р-електрони на хімічний зв'язок, тобто

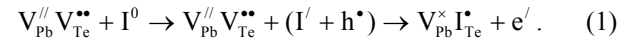


приймають їх: $Te(5s^2 5p^4) \rightarrow Te^{2-}(5s^2 5p^6)$.

Легування іодом, атом якого має у р-стані аж п'ять електронів I ($5s^2 5p^5$), при заміні атома Телуру і заповненні р-рівня у хімічному зв'язку приведе до утворення одного незв'язаного електрона

$I(5s^2 5p^5) \rightarrow I^{1-}(5s^2 5p^6) + e^-$. Інакше кажучи, один із валентних електронів атома Плюмбуму „залишається” поза хімічним зв'язком. Він і відіграє донорну роль у PbTe:I.

З погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури [6], легуючий кластер для домішки іоду буде мати вигляд:



Тут $V_{Pb}'' V_{Te}''$ – антиструктура PbTe, V_{Pb}'' , V_{Te}'' – вакансії Pb і Te відповідно, e' – електрони, h^* – дірки, "''", "•", "0" – негативний, позитивний, нульовий заряди відповідно.

Маючи на увазі, що кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підґратці (одно- і двозарядні вакансії Плюмбуму V_{Pb}' , V_{Pb}'') буде:

$$\left[Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)}'' V_{\alpha\gamma\delta}' \right]_{Pb} \left[Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}'' \right]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\gamma\delta)e' \quad (2)$$

а її суперпозицію з легуючим кластером (1) можна

представити наступним чином (n-PbTe:I):

$$(1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' V_{\alpha\sigma\delta}' \right]_{Pb} \left[Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}'' \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e' \right\} + x \left\{ V_{Pb}^x I_{Te}^* + e' \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[Pb_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}'' V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' V_x^x \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}'' I_x^* \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{**})_i + [(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x]e' \quad (3)$$

Кристалоквазіхімічна формула p-PbTe:

$$\left[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}'' V_{\beta\delta}' \right]_{Pb} \left[Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}'' \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2 - 2\gamma - \delta)h^* \quad (4)$$

Тоді аналогічним чином отримаємо для p-PbTe:I:

$$(1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}'' V_{\beta\delta}' \right]_{Pb} \left[Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}'' \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2 - 2\gamma - \delta)h^* \right\} + x \left\{ V_{Pb}^x I_{Te}^* + e' \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)}'' V_{\beta\delta(1-x)}' V_x^x \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x V_{\beta\gamma(1-x)}'' I_x^* \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i + \beta(2 - 2\gamma - \delta)(1-x)h^* + xe' \quad (5)$$

У формулах (2)– (5): x – частка легуючої домішки (I), α (β) – величина початкового відхилення

від стехіометричного складу на бік Pb (Te), δ – коефіцієнт диспропорціювання зарядового стану

вакансій Плюмбуму, σ (γ) – частка міжвузлових атомів Pb (Te).

IV. Розрахунок концентрації дефектів і носіїв струму

Запропонований механізм донорної дії іоду у плюмбум телуриді, а також кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів n-PbTe:I (3) і p-PbTe:I

$$q_n n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}''] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] = q_p p + q_{V_{Te}''} [V_{Te}''] + q_{Pb_i''} [Pb_i''] + q_{I_{Te}'} [I_{Te}'] , \quad (3')$$

де $p = 0$, $n = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x)$,
 $[V_{Pb}''] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)$, $[V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$,
 $[I_{Te}'] = Ax$, $[V_{Te}''] = A\alpha(1-x)$, $[Pb_i''] = A\alpha\sigma(1-x)$.

За умови, що заряди дефектів мають цілочислове

$$A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x) + 2A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + A\alpha\sigma\delta(1-x) = 2A\alpha(1-x) + 2A\alpha\sigma(1-x) + Ax , \quad (3'')$$

А холлівська концентрація носіїв струму $n_H - |n - p|$ буде визначатися як:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x) . \quad (3''')$$

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, Z – число структурних одиниць в

(5) дають аналітичну базу для визначення як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α , β) і вмісту легуючої домішки (x). Деякі результати проведених розрахунків представлено на рис. 3–6.

Так, зокрема, для n-PbTe:I, згідно кристалоквазіхімічної формулі (3), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

значення $q_n = q_{V_{Pb}''} = q_p = q_{I_{Te}'} = 1$, $q_{V_{Pb}''} = q_{V_{Te}''} = q_{Pb_i''} = 2$, рівняння (3') прийме вигляд:

елементарній комірниці, a – параметр ґратки.

Аналогічно для p-PbTe:I рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$q_n n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}''] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] = q_p p + q_{V_{Te}''} [V_{Te}''] + q_{I_{Te}'} [I_{Te}'] , \quad (5')$$

де $n = Ax$, $p = A(2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x)$,
 $[V_{Pb}''] = A\beta(1-\delta)(1-x)$, $[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1-x)$,
 $[I_{Te}'] = Ax$, $[V_{Te}''] = A\beta\gamma(1-x)$,

$q_n = q_{V_{Pb}''} = q_p = q_{I_{Te}'} = 1$, $q_{V_{Pb}''} = q_{V_{Te}''} = 2$.

$$Ax + 2A\beta(1-\delta)(1-x) + A\beta\delta(1-x) = A(2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2A\beta\gamma(1-x) + Ax , \quad (5'')$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = |A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) - x)| . \quad (5''')$$

V. Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз результатів експериментальних досліджень (рис. 1, 2) та проведених розрахунків (рис. 3–6) однозначно підтверджує донорну роль домішки іоду в кристалічному плюмбум телуриді. Це, зокрема, зростання холлівської концентрації носіїв для матеріалу з початковою електронною провідністю (рис. 1, а; рис. 3, б – крива 1). Для p-

PbTe зі збільшенням вмісту іоду має місце зменшення концентрації дірок при незначному легуванні, потім настає конверсія провідності з р- на n-тип і подальше зростання концентрації електронів (рис. 3, а – крива 1). Зауважимо, що реалізація термодинамічного р-n-переходу у кристалах p-PbTe:I суттєво залежить від початкового відхилення від стехіометричного складу базового матеріалу (рис. 5–6). Так, при збільшенні відхилення від стехіометрії на бік телуру (β) і зростанні при цьому концентрації дірок цей перехід зміщується до більших концентрацій іоду (рис. 5).

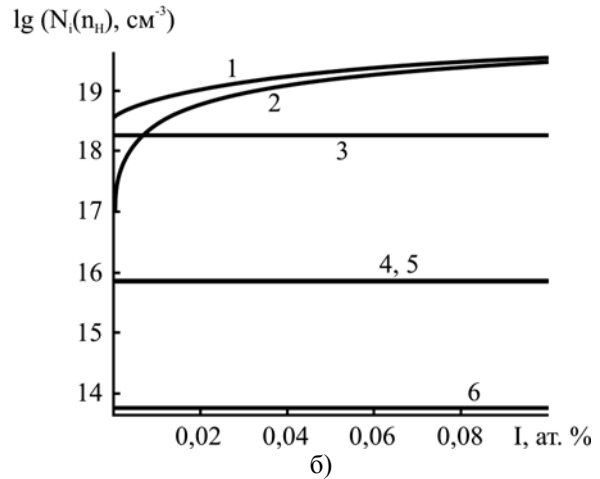
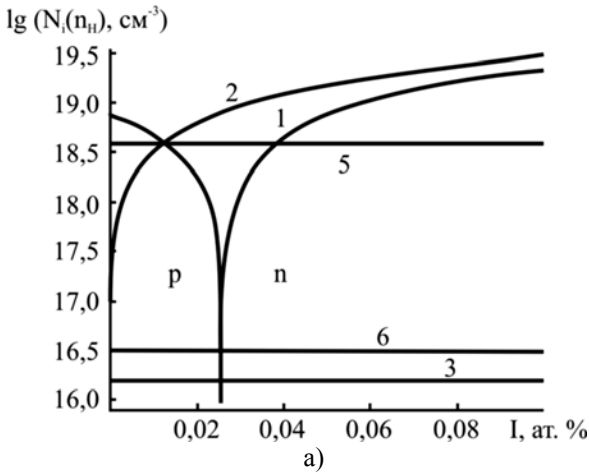


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) та концентрації дефектів (N) для кристалів p - $PbTe:I$ (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$), n - $PbTe:I$ (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту легуючої домішки (I). N : 1 – n_H , 2 – $[I_{Te}^{1+}]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 4 – $[Pb_i^{2+}]$, 5 – $[V_{Pb}^{2-}]$, 6 – $[V_{Pb}^{1-}]$.

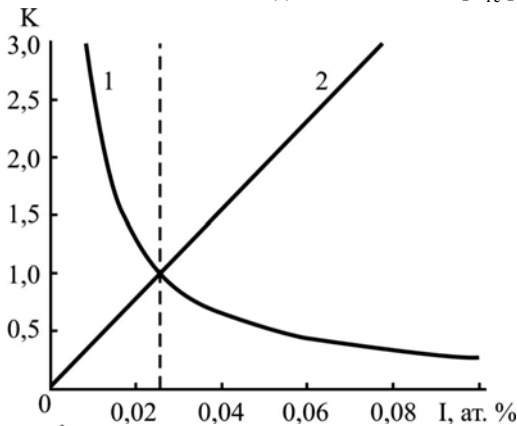


Рис. 4. Розраховані залежності парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K для: p - $PbTe:I$ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) від вмісту легуючої домішки (I):

$$1 - K_n = \frac{2[V_{Pb}^{2-}]}{[I_{Te}^{1+}] + 2[V_{Te}^{2+}]}, \quad 2 - K_p = \frac{[I_{Te}^{1+}]}{2[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^{1-}]}$$

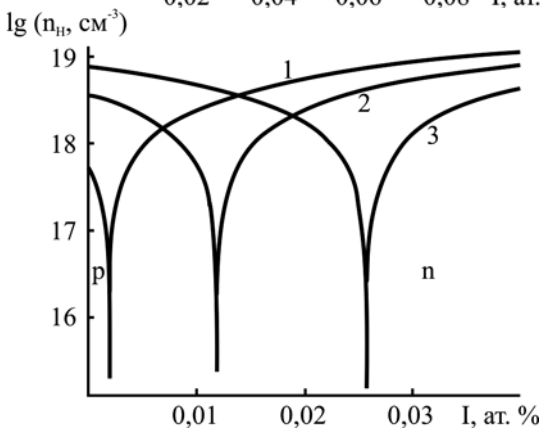


Рис. 5. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) від вмісту легуючої домішки (I) у кристалах p - $PbTe:I$ (ат. %: $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на бік Te (β , ат. %): 0,001 (1), 0,006 (2), 0,013 (3).

Це і зрозуміло, так як із збільшенням концентрації телуру (β) в області гомогенності сполуки зростає концентрація основних носіїв, тому для їх компенсації необхідна більша кількість легуючої донорної домішки.

При вмісті іоду до 0,026 ат. % в кристалах p - $PbTe:I$ (рис. 3, а) домінують акцепторні центри, пов'язані з двозарядними вакансіями Плюмбуму V_{Pb}^{2-}

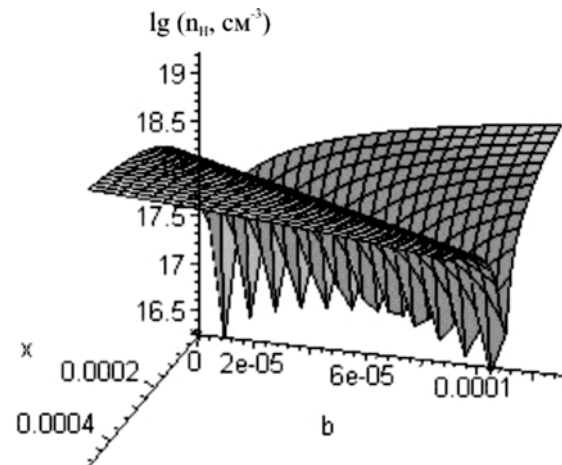


Рис. 6. Просторова залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів p - $PbTe:I$ (ат. %: $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) від вмісту легуючої домішки I (x) і величини початкового відхилення від стехіометрії (b).

(рис. 3, а – крива 5), парціальний коефіцієнт компенсації яких є значним (рис. 4 – крива 1). За умови вмісту іоду більше 0,026 ат. % переважають вже донорні дефекти, пов'язані із I_{Te}^{1+} (рис. 3, а – крива 2), парціальний коефіцієнт компенсації яких при цьому зростає (рис. 4 – крива 2). Таким чином, зміна співвідношень між точковими дефектами I_{Te}^{1+} ,

V_{Pb}^{2-} обумовлює донорний вплив: зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з р- на n-тип і подальше зростання концентрації електронів.

Що стосується інших точкових дефектів V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} , V_{Pb}^{2-} і V_{Pb}^{1-} , то їх концентрація із збільшенням вмісту іоду як для р-PbTe:I (рис. 3, а), так і для n-PbTe:I (рис. 3, б) змінюється незначно.

Висновки

1. Виконано аналіз концентраційних та температурних залежностей фізико-хімічних властивостей легованих іодом кристалів п्लомбум телуриду. Встановлено склад ($N_I=0.135$ ат. %) і область температур 650–750 К, за яких матеріал має оптимальні термоелектричні параметри.

2. Вперше запропоновано кристалоквазіхімічні

формули для n-PbTe:I і р-PbTe:I, які враховують складну дефектну підсистему кристалів.

3. Визначено залежності концентрації носіїв струму від вмісту легуючої домішки та величини відхилення від стехіометричного складу в базовій сполуці.

4. Показано, що за умови розміщення легуючої домішки у катіонній підґратці донорна дія іоду обумовлена вільними від хімічного зв'язку р-електронами атомів П्लомбуму, які при цьому утворюються.

Автори висловлюють подяку проф. Фреїку Д.М. за інтерес до роботи та обговорення її результатів.

Робота виконується згідно наукового проекту (Державний реєстраційний номер 0109U001414).

- [1] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник.* – Наукова думка. К. 676 с. (1979).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика п्लомбум телуриду та його аналогів.* Плай, Івано-Франківськ, 250 с. (2000).
- [3] Е.А. Гурлева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.Н.Равич, М.Н.Федоров. Термоэлектрическая эффективность твердых растворов с рассеянным фононов на нецентральных кристаллах // *Физика и техника полупроводников*, **37** (3), сс. 292–298 (2003).
- [4] Г.П. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Нуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.Н. Равич. Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов Pb1-xSnxTe // *Физика и техника полупроводников*, **34** (8), сс. 935–939 (2000).
- [5] Е. Патли. Сульфид, селенид и теллурид свинца // *В кн. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах.* Под ред. К. Хогарта. Пер.с англ.– М. Мир. 349 с. (1968).
- [6] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного п्लомбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегуння // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8** (2), сс. 366-373 (2007).

N.I. Dykun, R.I. Zapuhlyak, L.Yo. Mezhylovska, L.V. Turovska

Crystal-Quasichemical Mechanism of Donor Behavior of Iodine in Lead Telluride PbTe:I

*Physicochemical Institute
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua*

Crystal-quasichemical formulas of doped by iodine n- and p-PbTe:I crystals with the difficult spectrum of point defects are offered. Dependences of Hall's concentration of current carriers and of point defects from maintenance of alloying admixture and of values of deviation from the stoichiometric composition of the base material are calculated. It is shown that donor behavior of iodine are related to localization of only one valent p-electron of Pb atom on chemical bond.