

І.В. Горічок, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук, Л.Й. Межиловська

## Кристалохімічний зміст амфотерного впливу домішки вісмуту у п्लомбум телуриді

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: freik@pu.if.ua

Уточнено моделі точкових дефектів у легуваних вісмутом кристалах п्लомбум телуриду з урахуванням амфотерної дії домішки ( $\text{Bi}_{\text{Pb}}^+$ ,  $\text{Bi}_{\text{Te}}^-$ ). Визначено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки та її вплив на зміну типу провідності. На основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул розраховано залежності концентрації дефектів, холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту легуючої домішки.

**Ключові слова:** п्लомбум телурид, легування, точкові дефекти, вісмут, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття поступила до редакції 15.05.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

### Вступ

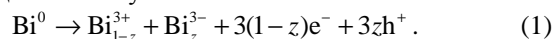
Пломбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній області температур (500–850) К. Важливими чинниками, які визначають робочі характеристики приладових структур, є точкові дефекти базового матеріалу, якими можна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

Відомо, що домішки V групи Періодичної таблиці (Sb, Bi) по-різному впливають на енергетичний спектр електронів у PbTe [3, 4], що пов'язують із їх амфотерними властивостями. Так, зокрема, автори [3] вказують, що при зміні стехіометричного складу PbTe атоми вісмуту переходять із підгратки п्लомбуму у підгратку телуру. Вісмут, заміщуючи п्लомбум у його підгратці, є донором. При цьому реалізується його йонізація із стану  $\text{Bi}^0(6s^26p^3)$  в стан  $\text{Bi}^{3+}(6s^26p^0) + 3e^-$ . Відносно підгратки  $\text{Pb}^{2+}$  домішка знаходиться у стані  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Pb}}^+$ . У підгратці телуру вісмут йонізується  $\text{Bi}^0(6s^26p^3) \rightarrow \text{Bi}^{3-}(6s^26p^6) + 3h^+$  і є акцептором, і при цьому відносно підгратки  $\text{Te}^{2-}$  домішка знаходиться у стані  $\text{Bi}^{3-} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Te}}^-$ .

Дефіцит атомів телуру в PbTe:Bi компенсується

частковим розміщенням атомів Bi в підгратці Te [5]. Однаковий по абсолютній величині зарядовий стан Bi ( $\text{Bi}^{3+}$  і  $\text{Bi}^{3-}$ ) зумовлює самокомпенсацію легуючої дії вісмуту.

Той факт, що домішка може займати як позиції п्लомбуму, так і позиції телуру в кристалічній структурі PbTe можна описати диспропорціонуванням її зарядового стану:

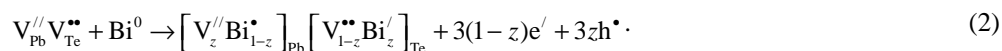


Тут  $z$  – величина диспропорціонування зарядового стану Bi. Співвідношення між  $\text{Bi}^{3+}$  та  $\text{Bi}^{3-}$  і визначає тиме донорну чи акцепторну дію домішки.

Робота присвячена саме аналізу амфотерного впливу домішки вісмуту на дефектну підсистему кристалів  $n$ - і  $p$ -PbTe:Bi.

### I. Кристалоквазіхімічні формули

З погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури [6], легуючий кластер для домішки вісмуту за умови розміщення йонів Bi як у катіонній, так і аніонній підгратках буде представлено наступним чином:



Тут  $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$  – антиструктура PbTe,  $V_{Pb}^{//}, V_{Te}^{**}$  – вакансії Pb і Te відповідно,  $e'$  – електрони,  $h^*$  – дірки, „ $\bullet$ ”, „ $\circ$ ”, „ $\times$ ” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічна формула  $n$ -PbTe зі склад-

ним спектром точкових дефектів у катіонній підгрупі (одно- і двозарядні вакансії плумбуму  $V_{Pb}^{//}, V_{Pb}^{//}$ ), згідно [7], має вигляд:

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

її суперпозиція з легуючим кластером (2) пред-

ставить кристалоквазіхімічну формулу  $n$ -PbTe:Bi:

$$\begin{aligned} & (1-x) \left\{ \left[ Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta}^{//} \right]_{Pb} \left[ Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e' \right\} + \\ & + x \left\{ \left[ V_z^{//} Bi_{1-z}^{\bullet} \right]_{Pb} \left[ V_{1-z}^{**} Bi_z^{\bullet} \right]_{Te} + 3(1-z)e' + 3zh^* \right\} \rightarrow \\ & \rightarrow \left[ Pb_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x Bi_{(1-z)x}^{\bullet} V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+zx}^{//} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{//} \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x Bi_{zx}^{\bullet} V_{\alpha(1-x)+(1-z)x}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{**})_i + \\ & + \{ (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + 3(1-z)x \} e' + 3zh^*. \end{aligned} \quad (4)$$

Тут  $x$  – атомна частка Bi,  $\alpha$  – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb,  $\delta$  – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій плумбуму,  $\sigma$  – частка міжвузлових атомів плумбу-

му.

Аналогічним чином запишемо для  $p$ -PbTe:Bi:

$$\begin{aligned} & \left[ Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{//} \right]_{Pb} \left[ Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^*, \\ & (1-x) \left\{ \left[ Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{//} \right]_{Pb} \left[ Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^* \right\} + \\ & + x \left\{ \left[ V_z^{//} Bi_{1-z}^{\bullet} \right]_{Pb} \left[ V_{1-z}^{**} Bi_z^{\bullet} \right]_{Te} + 3(1-z)e' + 3zh^* \right\} \rightarrow \\ & \rightarrow \left[ Pb_{(1-x)(1-\beta)}^x Bi_{(1-z)x}^{\bullet} V_{\beta(1-\delta)(1-x)+zx}^{//} V_{\beta\delta(1-x)}^{//} \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x Bi_{zx}^{\bullet} V_{\beta\gamma(1-x)+(1-z)x}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i + \\ & + \{ \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 3zx \} h^* + 3(1-z)xe'. \end{aligned} \quad (6)$$

Тут  $\beta$  – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Te.

лівість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці ( $\alpha, \beta$ ) і вмісту домішки ( $x$ ). Так, зокрема для  $n$ -PbTe:Bi, згідно кристалоквазіхімічної формули (4), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

## II. Розрахунок концентрації дефектів і носіїв струму

Запропонований механізм легування, а також кристалоквазіхімічні формули (4) та (6) дають мож-

$$n + |q_{V_{Pb}^{//}}| [V_{Pb}^{//}] + |q_{V_{Te}^{**}}| [V_{Te}^{**}] + |q_{Bi_{Te}^{\bullet}}| [Bi_{Te}^{\bullet}] = p + |q_{V_{Te}^{**}}| [V_{Te}^{**}] + |q_{Pb_i^{**}}| [Pb_i^{**}] + |q_{Bi_{Pb}^{\bullet}}| [Bi_{Pb}^{\bullet}], \quad (4')$$

$$\begin{aligned} \text{де } n &= A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + 3(1-z)x), \quad p = 3Azx \\ [Bi_{Oa}^{\bullet}] &= Azx, \quad [V_{Pb}^{//}] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + zx), \\ [V_{Pb}^{//}] &= A\alpha\sigma\delta(1-x), \quad [Bi_{Pb}^{\bullet}] = A(1-z)x, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [V_{Te}^{**}] &= A(\alpha(1-x) + (1-z)x), \quad [Pb_i^{**}] = A\alpha\sigma(1-x), \\ |q_{V_{Pb}^{//}}| &= |q_{A^{\bullet}Pb}| = |q_{A^{\circ}Oa}| = 1, \\ |q_{V_{Te}^{**}}| &= |q_{V_{Te}^{**}}| = |q_{Pb_i^{**}}| = 2. \end{aligned}$$

Тут  $A = \frac{2Z}{a^3}$ ,  $Z$  – число структурних одиниць в елементарній комірниці,  $a$  – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму  $n_H$  буде визначатися як:

$$n + |q_{V_{Pb}''}|[V_{Pb}''] + |q_{V_{Pb}'}| [V_{Pb}'] + |q_{Bi_{Te}'}| [Bi_{Te}'] = p + |q_{V_{Te}''}| [V_{Te}''] + |q_{Bi_{Pb}'}| [Bi_{Pb}'], \quad (6')$$

де  $n = 3A(1-z)x$ ,  $p = A(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 3zx)$ ,  
 $[Bi_{Oa}'] = Azx$ ,  $[V_{Pb}'' ] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + zx)$ ,  
 $[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1-x)$ ,  $[Bi_{Pb}'] = A(1-z)x$ ,  
 $[V_{Te}'' ] = A(\beta\gamma(1-x) + (1-z)x)$ ,

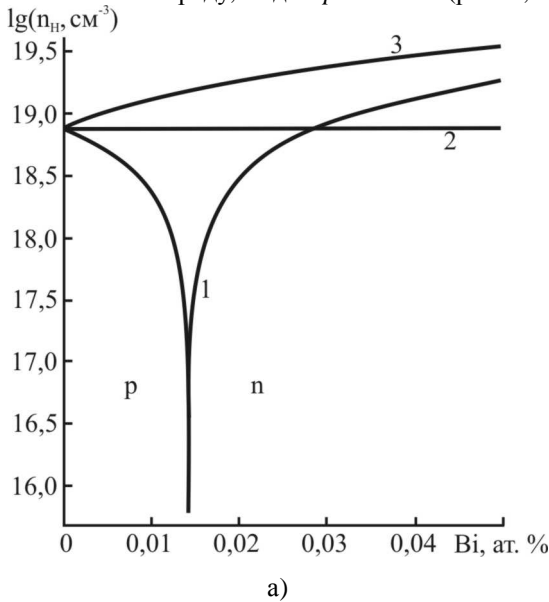
$$|q_{V_{Pb}''}| = |q_{Bi_{Pb}'}| = |q_{Bi_{Oa}'}| = 1, \quad |q_{V_{Pb}'}| = |q_{V_{Te}''}| = 2.$$

Холлівська концентрація в цьому випадку:

$$n_H = A|3(1-z)x - \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) - 3zx|. \quad (6'')$$

Результати проведених розрахунків холлівської концентрації та концентрації точкових дефектів наведено на рис. 1–5.

З розрахунку холлівської концентрації (рис. 1) видно, що при значенні  $z < 0,5$  домішка чинить донорну дію ( $[Bi_{Pb}^{1+}] > [Bi_{Te}^{1-}]$ ). Зокрема для  $n$ -PbTe:Bi (рис. 1, б – крива 1) має місце зростання концентрації основних носіїв заряду, а для  $p$ -PbTe:Bi (рис. 1, а –

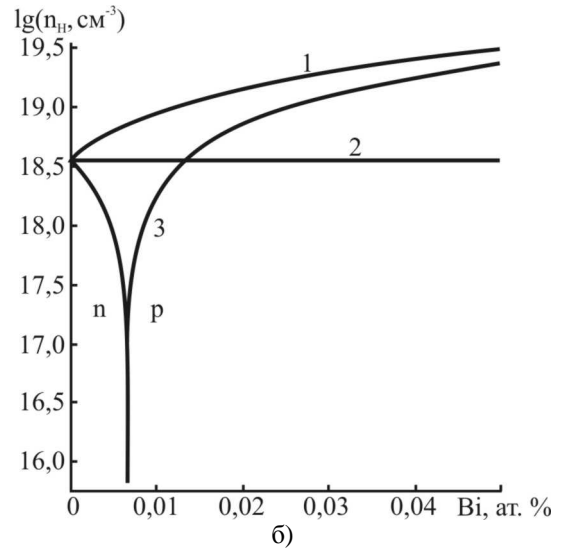


$$n_H = A|(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x - 3zx|. \quad (4'')$$

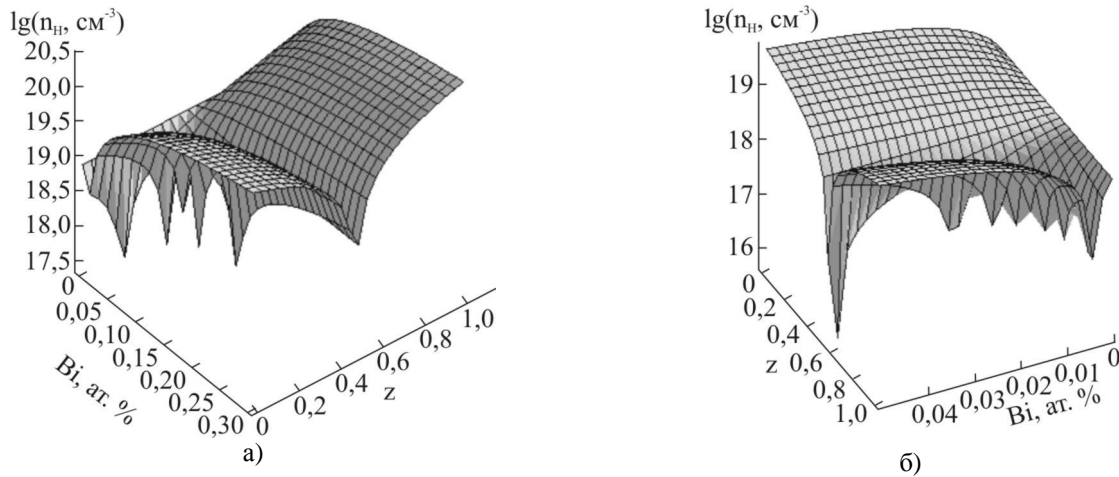
Аналогічно для  $p$ -PbTe:Bi, згідно (6), рівняння електронейтральності:

крива 1): зменшення концентрації основних носіїв, термодинамічний  $p$ - $n$ -перехід та подальше зростання концентрації електронів. При переважанні йонів вісмуту в позиціях телуру  $z > 0,5$  ( $[Bi_{Te}^{1-}] > [Bi_{Pb}^{1+}]$ ) має місце протилежна залежність: у випадку  $n$ -PbTe:Bi (рис. 1, б – крива 3) відбувається зменшення концентрації основних носіїв, конверсія провідності з  $n$ - на  $p$ -тип та подальше зростання концентрації дірок; для  $p$ -PbTe:Bi (рис. 1, а – крива 3) спостерігаємо значне зростання концентрації дірок. У випадку  $z = 0,5$  (рис. 1 – крива 2) відбувається повна самокомпенсація домішки (концентрації йонів  $Bi_{Pb}^{1+}$  та  $Bi_{Te}^{1-}$  рівні) і холлівська концентрація в обох випадках зменшується незначно.

Відзначені вище особливості поведінки холлівської концентрації носіїв струму в залежності від вмісту домішки та її зарядового стану добре ілюструється на просторовій діаграмі (рис. 2).

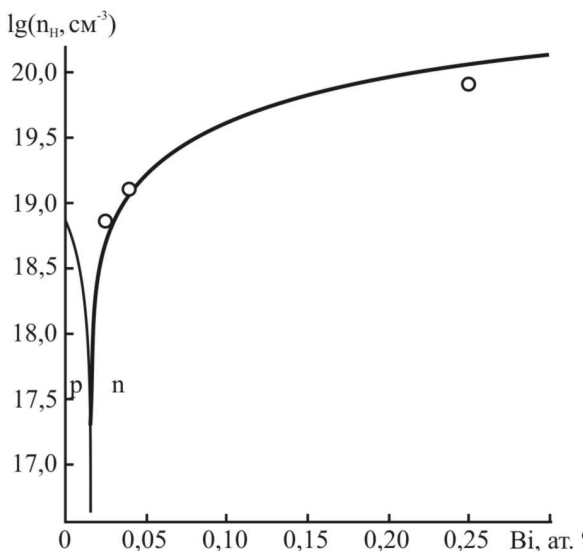


**Рис. 1.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H$ ) в кристалах  $p$ -PbTe:Bi (а) ( $\beta = 0,013$  ат. %) та  $n$ -PbTe:Bi (б) ( $\alpha = 0,006$  ат. %) від вмісту вісмуту при величині коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану домішки  $z$ : 0,2 (1); 0,5 (2); 0,8 (3).



**Рис. 2.** Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H$ ) в кристалах  $p$ -PbTe:Bi (а) ( $\beta = 0,013$  ат. %) та  $n$ -PbTe:Bi (б) ( $\alpha = 0,006$  ат. %) від вмісту вісмуту та значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки ( $z$ ).

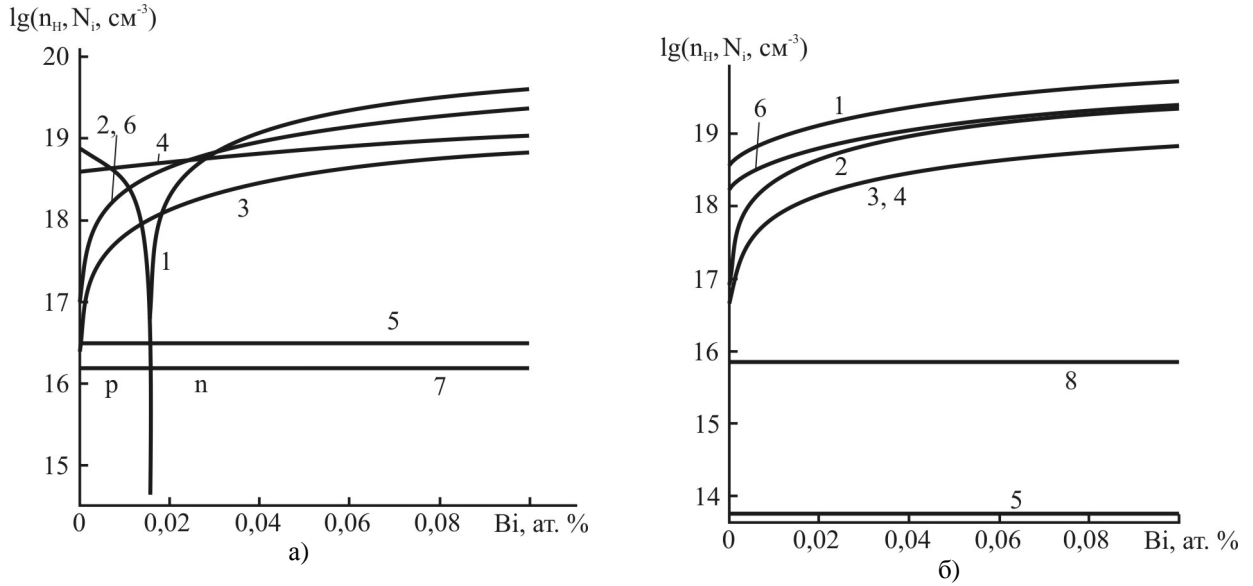
Спираючись на експериментальні дані [3, 4], можна зробити висновок про те, що на практиці має місце реалізація випадку  $z < 0,5$ , тобто концентрація йонів вісмуту в стані  $Bi_{Pb}^{1+}$  переважає над концентрацією  $Bi_{Te}^{1+}$ . Зокрема, порівнюючи експериментальні дані роботи [3] із розрахунком даної роботи для випадку зразків із надлишком телуру  $p$ -PbTe:Bi (рис. 3), знайдено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки, яке рівне  $z \approx 0,23$ .



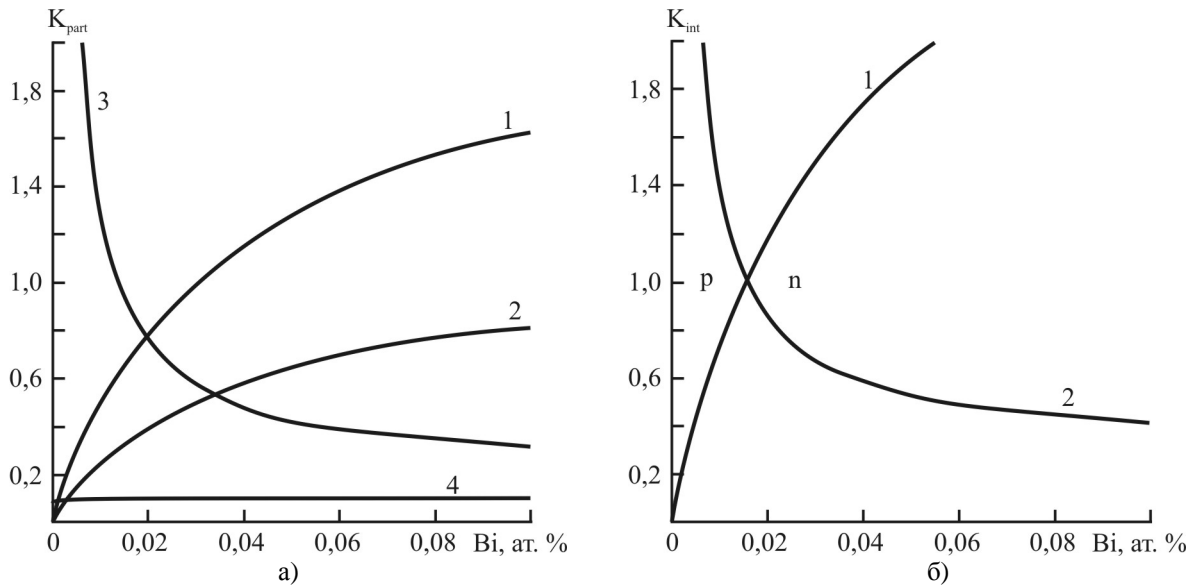
**Рис. 3.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H$ ) в кристалах  $p$ -PbTe:Bi ( $\beta = 0,013$  ат. %) від вмісту вісмуту при  $z = 0,23$ . Крива – розрахунок, точки – експеримент [3].

З розрахунку концентрації точкових дефектів для випадку легування вісмутом (рис. 4) видно, що домінуючими дефектами є йони вісмуту, 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. 4 – криві 2, 3). Значний вклад у провідність вносять також двократно йонізовані вакансії плюмбуму  $V_{Pb}^{2-}$  та двозарядні вакансії телуру  $V_{Te}^{2+}$ , концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки (рис. 4 – криві 4, 6). Варто відмітити, що концентрація таких точкових дефектів як  $V_{Pb}^{-}$ ,  $Pb_{Te}^{2+}$  у випадку  $n$ -PbTe:Bi (рис. 4, б – криві 5, 8) та  $V_{Pb}^{-}$ ,  $Te^0$  для  $p$ -PbTe:Bi (рис. 4, а – криві 5, 7) зі зростання вмісту вісмуту зменшуються незначно.

На основі розрахованих парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів (рис. 5) видно, що для кристалів  $p$ -PbTe:Bi при малому вмісті домішки відповідальними за  $p$ -тип провідності є двозарядні вакансії плюмбуму (рис. 5, а – крива 3), а при більшому вмісті – значний вклад в провідність дають йони вісмуту в позиціях плюмбуму і двозарядні вакансії телуру (рис. 5, а – криві 1, 2). Такий перерозподіл у концентраціях акцепторних і донорних дефектів добре ілюструє співвідношення інтегральних коефіцієнтів компенсації (рис. 5, б).



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



**Рис. 5.** Залежність парціальних  $K_{part}$  (а) (1 –  $K_{V_{\text{Te}}^{2+}} = \frac{2V_{\text{Te}}^{2+}}{2V_{\text{Pb}}^{2-} + V_{\text{Pb}}^- + \text{Bi}_{\text{Te}}^{1-}}$ ; 2 –  $K_{\text{Bi}_{\text{Pb}}^{1+}} = \frac{\text{Bi}_{\text{Pb}}^{1+}}{2V_{\text{Pb}}^{2-} + V_{\text{Pb}}^- + \text{Bi}_{\text{Te}}^{1-}}$ ; 3 –  $K_{V_{\text{Pb}}^{2-}} = \frac{2V_{\text{Pb}}^{2-}}{2V_{\text{Te}}^{2+} + \text{Bi}_{\text{Pb}}^{1+}}$ ; 4 –  $K_{\text{Bi}_{\text{Te}}^{1-}} = \frac{\text{Bi}_{\text{Te}}^{1-}}{2V_{\text{Te}}^{2+} + \text{Bi}_{\text{Pb}}^{1+}}$ ) та інтегральних  $K_{int}$  (б) (1 –  $K_d = \frac{2V_{\text{Te}}^{2+} + \text{Bi}_{\text{Pb}}^{1+}}{2V_{\text{Pb}}^{2-} + V_{\text{Pb}}^- + \text{Bi}_{\text{Te}}^{1-}}$ , 2 –  $K_a = \frac{\text{Bi}_{\text{Te}}^{1-} + 2V_{\text{Pb}}^{2-} + V_{\text{Pb}}^-}{2V_{\text{Te}}^{2+} + \text{Bi}_{\text{Pb}}^{1+}}$ ) коефіцієнтів компенсації точкових дефектів в кристалах  $p$ -PbTe:Bi від вмісту вісмуту при  $z = 0,23$ .

## Висновки

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричних кристалів  $n$ - та  $p$ -PbTe:Bi, які враховують складний спектр точкових дефектів у п्लомбум телуриді ( $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ ,  $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}$ ,  $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Te}^0$ ) та різний зарядовий стан йонів домішки  $\text{Bi}^{3+}$  та  $\text{Bi}^{3-}$ .

Встановлено, що механізмом легування є замі-

щення йонами вісмуту як катіонних, так і аніонних вакансій.

Визначено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки вісмуту, яка складає  $z = 0,23$ , та її вплив на реалізацію конверсії провідності для кристалів PbTe:Bi.

Розраховано залежності холлівської концентрації точкових дефектів кристалів  $n$ - та  $p$ -PbTe:Bi від складу. Показано, що домінуючими дефектами в даному випадку є йони вісмуту в вузлах кристалі-

чної ґратки п्लомбум телуриду  $\text{Bi}_{\text{Pb}}^{1+}$ ,  $\text{Bi}_{\text{Te}}^{1-}$ , двозарядні вакансії телуру  $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$  та п्लомбуму  $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ .

Робота виконана у рамках наукових проектів МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414) та Держкомінформнауки (державний реєстраційний номер 0110U007675).

**Горічок І.В.** – кандидат хімічних наук, завідувач лабораторіями;

**Туровська Л.В.** – аспірант;

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

**Межиловська Л.Й.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . Наука, М. 196 с (1975).
- [2] Д.Н. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти та електронні процеси  $\text{AlVBVI}$  // *Укр. фіз. журн.*, **36** (11), сс. 1692-1713 (1991).
- [3] 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).
- [4] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа  $\text{AlVBVI}$  // *Физика и техника полупроводников.*, **28** (3), сс. 369-392 (1994).
- [5] Ш.Б. Атакулов, С.М. Отажонов, Р.Т. Расулов, Н. Розиюнова, Х. Илхомхужаева. Термоэлектрическая эффективность пленок теллурида свинца при легировании элементами V группы // *Физическая инженерия поверхности*, 1-2, сс. 119-122 (2009).
- [6] С.С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **32** (2), сс. 1913-1917 (1992).
- [7] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Кристаллоквазіхімічні формули нестехіометричного п्लомбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегуювання // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8** (2), сс. 366-373 (2007).

V.I. Gorichok, L.V. Turovska, V.M. Boychuk, L.Yo. Mezhylovskya

## Crystal-Chemical Interpretation of Amphoteric Influence of Bismuth Impurity in Lead Telluride

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

Models of point defects of doped by bismuth lead telluride crystals considering amphoteric influence of dopant ( $\text{Bi}_{\text{Pb}}^{+}$ ,  $\text{Bi}_{\text{Te}}^{-}$ ) have been specified. The value of disproportionation of charge state of impurity and its influence on the conductivity type has been determined. Based on the proposed crystal-quasichemical formulas dependences of concentrations of defects, the Hall concentration of current carriers on dopant content have been calculated.