

Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, О.В. Ткачик

Кристалохімічні моделі амфотерної дії домішки Ві у кристалах PbSe

Кафедра фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76008, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

На основі антиструктури PbSe запропоновано кристалоквазіхімічні формули легованих вісмутом кристалів плумбум селеніду із надлишком селену $\text{PbSe}<\text{Se}>\text{:Bi}$ і плумбуму $\text{PbSe}<\text{Pb}>\text{:Bi}$ відповідно. Визначено залежність холлівської концентрації носіїв струму і концентрації дефектів у кристалах $\text{PbSe}<\text{Se}>\text{:Bi}$ від вмісту легуючої домішки вісмуту і надстехіометричного селену. Порівнянням експериментальних даних і результатів квазіхімічних розрахунків встановлено, що компенсація донорної дії вісмуту, розміщеного у катіонній підгратці здійснюється двічі іонізованими вакансіями плумбуму.

Стаття поступила до редакції 10.06.2005; прийнята до друку 15.11.2005.

Вступ

Плумбум селенід є базовим матеріалом ядла створення пристроїв інфрачервоного діапазону оптичного спектру [1] і термоелектричних перетворювачів енергії [2]. Він кристалізується у структурі типу NaCl ($a = 6,122 \text{ \AA}$) і характеризується двосторонньою областю гомогенності із відхиленням від стехіометричного складу до $\sim 0,03$ ат. % Pb і Se відповідно. Це зумовлює наявність власних точкових дефектів $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ у катіонній і аніонній підгратках та р- або n-тип провідності відповідно [3].

Дефектний стан напівпровідникового кристалу, у значній мірі, можна змінити легуванням домішками. Вісмут, елемент п'ятої групи Періодичної таблиці із конфігурацією валентних електронів $6s^2 6p^3$, у кристалах PbSe, залежно від умов легування, проявляє як донорні, так і акцепторні властивості [4,5]. Так, зокрема, при розміщенні атомів вісмуту у катіонній підгратці PbSe, що має місце при надлишку селену, вини володіють донорним ефектом. У зразках PbSe із надлишком плумбуму вісмут може розміщуватися також і у аніонній підгратці, де він є акцептором [6]. Це і зрозуміло, так як заміщуючи вакансії плумбуму, у першому випадку, кожен атом вісмуту дає по одному електрону у зону провідності кристалу PbSe (конфігурація валентних електронів Pb – $6s^2 6p^2$). При заміщенні вакансій селену (конфігурація валентних електронів Se – $5s^2 5p^4$) вісмут створює дірки у валентній зоні плумбум селеніду. Зауважимо, що незважаючи на багато численні публікації з даних питань [6,7], ще й досі залишається не з'ясованим механізм утворення домінуючих дефектів, їх динаміка і взаємодія у

кристалах PbSe:Bi.

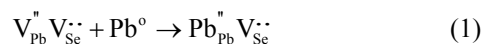
Предметом цієї роботи є розробка кристалоквазіхімічних і квазіхімічних моделей точкових дефектів у легованих вісмутом кристалах PbSe, що узгоджено пояснює наявний експеримент.

I. Кристалоквазіхімічна модель легування

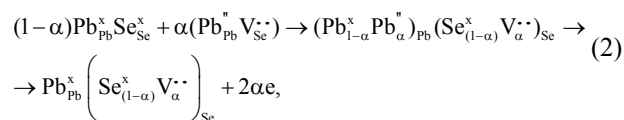
В основу методу покладено накладання кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури основної сполуки [8]. Антиструктурою плумбум селеніду є галеніт

$V_{\text{Pb}}^{\bullet\bullet} V_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}$, де „ $\bullet\bullet$ ” і „ $\bullet\bullet$ ” – негативний і позитивний заряд, V_{Pb}^{\bullet} і V_{Se}^{\bullet} – двократнозаряджені негативна вакансія плумбуму і позитивна вакансія селену [9].

Кристалоквазіхімічний запис n-PbSe буде наступним:



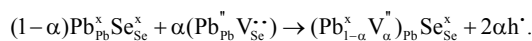
Тут „ 0 ” – нульовий заряд, Pb_{Pb} – плумбум у вузлі кристалічної ґратки, Pb^0 – нейтральний атом плумбуму. Суперпозиція кластера (1) із квазіхімічною формулою основної матриці $\text{Pb}_{\text{Pb}}^x \text{Se}_{\text{Se}}^x$ описується згідно:



де α – мольні долі легуючої компоненти, „ x ” –

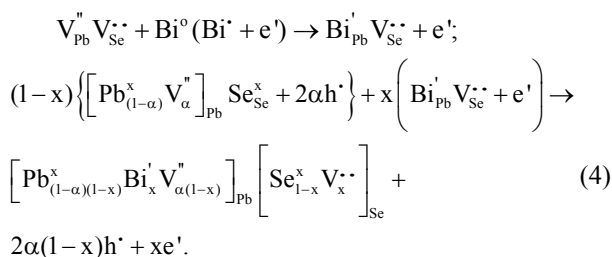
нейтральний стан атома, Se_{Se} - селен у вузлах кристалічної ґратки. Згідно (2) стає очевидним, що надлишок плумбуму призводить до утворення додаткових вакансій селену і збільшення концентрації вільних електронів ($2\alpha e$), які і спричиняють n-тип провідності матеріалу [3].

Кристалоквазіхімічне представлення надлишку селену, у границях області гомогенності PbSe описується такими рівняннями:



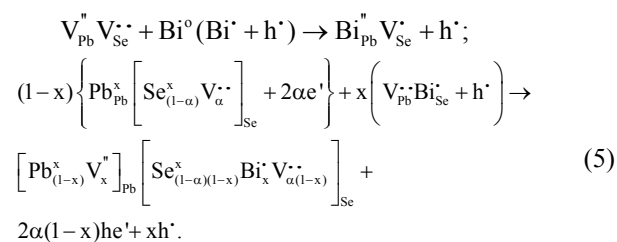
Тут h^{\bullet} - концентрація дірок. Діркова провідність плумбум селеніду пов'язана із вакансіями у катіонній підґратці та зростанням концентрації вільних дірок ($2\alpha h^{\bullet}$).

Легуюча домішка вівсмуту у кристалах PbSe, згідно попереднього міркування, може розміщатися як у катіонній підґратці, заміщуючи вакансії плумбуму для матеріалу р-типу, так і у аніонній підґратці, заміщуючи вакансії селену у n-типі. Кристалоквазіхімічні формули легуючих компонентів і легування основної матриці будуть незалежними. При заміщенні вакансій у катіонній підґратці PbSe:



Тут має місце заміщення вакансій у катіонній підґратці вівсмуту, утворення, за принципом Ле-Шательє, вакансій селену, що і приводить до зменшення концентрації дірок ($2\alpha h^{\bullet} > 2\alpha(1-x)h^{\bullet}$, $0 < \alpha$, $x < 1$) та зростання концентрації електронів ($n = xe^{\bullet}$).

При заміщенні вакансій в аніонній підґратці PbSe:



Тут має місце заміщення вівсмутом вакансій у аніонній підґратці, утворення, за принципом Ле-Шательє, вакансій плумбуму, що і приводить до зменшення концентрації електронів ($2\alpha e^{\bullet} > 2\alpha(1-x)e^{\bullet}$, $0 < \alpha$, $x < 1$) та зростання концентрації дірок ($p = xh^{\bullet}$).

Зауважимо, що у випадку (4), так і (5) має місце лінійне зростання концентрації носіїв (електронів у р-PbSe і дірок у n-PbSe), а також власних точкових

дефектів (вакансій селену V_{Se}^{\bullet}) у р-PbSe та вакансій плумбуму V_{Pb}^{\bullet} у n-PbSe) із збільшенням вмісту легуючої домішки вівсмуту (x). Це, зокрема, слідує із рівнянь електронейтральності для легованих сполук (4), (5). У випадку р-PbSe:Bi (4):

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

$$\text{де } n = x^{\bullet}, p = 2\alpha(1-x)h^{\bullet}.$$

У випадку n-PbSe:Bi (5):

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

$$\text{де } n = 2\alpha(1-x)e^{\bullet}, p = xh^{\bullet}.$$

Реально у легованих вівсмутом кристалах плумбум селеніду реалізується одночасне заміщення домішкою як катіонних так і аніонних вакансій, доля яких визначається термодинамічними умовами синтезу [6,7].

Таблиця

Квазіхімічні рівняння утворення точкових дефектів і їх константи рівноваги K_i у кристалах PbSe<Se>:Bi

I	$Se^S = Se_{Se} + V_{Pb}^{2-} + 2h^+$	$K_{Se} = \frac{[V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2}{[Se^S]}$
II	$"0" = V_{Se}^{\circ} + V_{Pb}^{\circ}$	$K_{Sh} = [V_{Se}^{\circ}] \cdot [V_{Pb}^{\circ}]$
III	$V_{Pb}^{\circ} = V_{Pb}^{2-} + 2h^+$	$K_b' = \frac{[V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2}{[V_{Pb}^{\circ}]}$
IV	$V_{Se}^{\circ} = V_{Se}^{2+} + 2e^-$	$K_a' = \frac{[V_{Se}^{2+}] \cdot n^2}{[V_{Se}^{\circ}]}$
V	$"0" = e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$
VI	$Bi_{Pb}^+ + V_{Se}^{\circ} + e^- = Bi_{Se}^- + V_{Pb}^{\circ} + h^+$	$K_{Bi} = \frac{[V_{Pb}^{\circ}] \cdot [Bi_{Se}^-] \cdot p}{[V_{Se}^{\circ}] \cdot [Bi_{Pb}^+] \cdot n}$

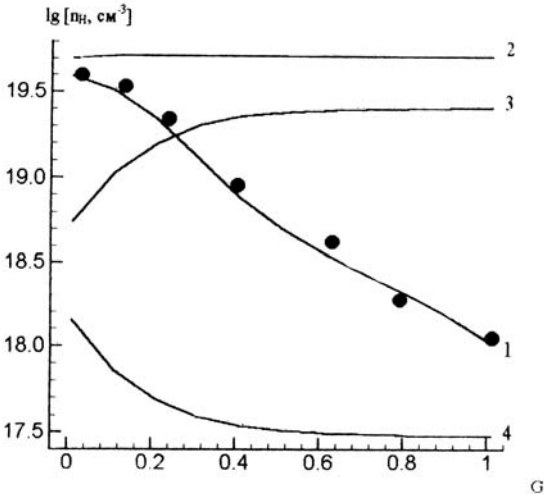


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму і дефектів у кристалах PbSe<Se>:Bi від $G (G = N_{\text{Se}} / N_{\text{Bi}})$. Концентрація вісмуту $N_{\text{Bi}} = 0,3$ ат. %: $n_{\text{H}} - 1$, $[Bi_{\text{Pb}}^+]$ – 2, $[V_{\text{Pb}}^{2-}] - 3$, $[V_{\text{Se}}^{2+}] - 4$, • – експеримент.

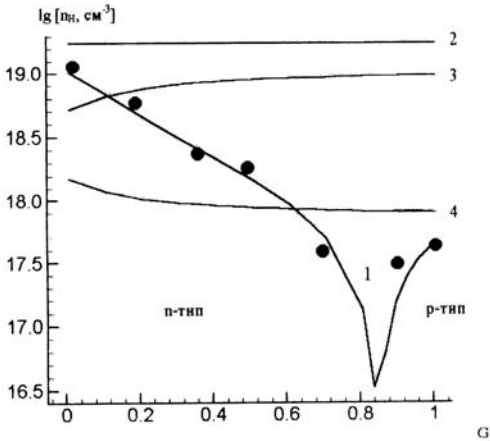


Рис. 2. Залежність концентрації носіїв струму і дефектів у кристалах PbSe<Se>:Bi від $G (G = N_{\text{Se}} / N_{\text{Bi}})$. Концентрація вісмуту $N_{\text{Bi}} = 0,1$ ат. %: $n_{\text{H}} - 1$, $[Bi_{\text{Pb}}^+]$ – 2, $[V_{\text{Pb}}^{2-}] - 3$, $[V_{\text{Se}}^{2+}] - 4$, • – експеримент.

II. Квазіхімічна модель легування

Спектр точкових дефектів у легованих Bi і збагачених селеном кристалах PbSe<Se>Bi при температурі гомогенізуючого відпалу $T = 923$ К згідно [10], можна описати системою квазіхімічних рівнянь, поданих у таблиці. Тут реакція (I) описує перехід селену із твердої (5) вільної фази у кристалі PbSe у вузли кристалічної ґратки Se_{Se} з утворенням вакансій плумбуму V_{Pb}^{2-} . Реакції (II) – (IV) відповідальні за рівновагу дефектів Шоттки V_{Se}^0 , V_{Pb}^0 (II) та їх іонізацію V_{Pb}^{2-} , V_{Se}^{2+} (III, IV) відповідно. Реакція (V) визначає власну провідність. За амфотерну дію домішки вісмуту Bi_{Pb}^+ , Bi_{Se}^- відповідає рівняння (VI).

Рівняння повної електронейтральності, для розглянутих домінуючих дефектів, запишеться як:

$$n + 2[V_{\text{Pb}}^{2-}] + [Bi_{\text{Se}}^-] = p + 2[V_{\text{Se}}^{2+}] + [Bi_{\text{Pb}}^+]. \quad (8)$$

Система рівнянь (I) – (VI) (таблиця), а також (8), за умови, що виконується закон збереження кількості речовини – концентрації домішки

$$N_{\text{Bi}} = [Bi_{\text{Se}}^-] + [Bi_{\text{Pb}}^+] \quad (9)$$

та надлишкового селену

$$N_{\text{Se}} = [Se^s] + [V_{\text{Pb}}^{2-}] \quad (10)$$

дають можливість визначити концентрацію окремих дефектів:

$$[V_{\text{Pb}}^{2-}] = \frac{N_{\text{Se}}}{1 + \frac{p^2}{K_{\text{Se}}}}; \quad (11)$$

$$[V_{\text{Se}}^{2+}] = \frac{K_a' K_b' K_{\text{Sh}} \left(1 + \frac{p^2}{K_{\text{Se}}}\right)}{K_i^2 N_{\text{Se}}}; \quad (12)$$

$$[V_{\text{Se}}^0] = \frac{K_{\text{Sh}} K_b' \left(1 + \frac{p^2}{K_{\text{Se}}}\right)}{N_{\text{Se}} p^2}; \quad (13)$$

$$[V_{\text{Pb}}^{2+}] = \frac{K_b' \left(1 + \frac{p^2}{K_{\text{Se}}}\right)}{N_{\text{Se}} p^2}; \quad (14)$$

$$[Bi_{\text{Pb}}^+] = \frac{N_{\text{Bi}}}{K_{\text{Sh}} K_i + p^2}; \quad (15)$$

$$[Bi_{\text{Se}}^-] = \left(1 - \frac{1}{K_{\text{Sh}} K_i + p^2}\right) N_{\text{Bi}}. \quad (16)$$

Концентрацію носіїв струму (n , p) знайдемо, підставивши у рівняння повної електронейтральності (8) вирази для концентрації дефектів (11) – (16). Холлівську концентрацію (n_{H}) носіїв струму, яку визначають на експерименті, можна розрахувати як

$$n_{\text{H}} = n - p = n(1 - K_i / n^2). \quad (17)$$

Результати розрахунків концентрації точкових дефектів і холлівської концентрації носіїв струму n_{H} , згідно виразів (11) – (17), для легованих кристалів PbSe<Se>:Bi наведено на рисунку 1, 2. Видно, що за умови сталого значення концентрації легуючої домішки N_{Bi} , збільшення надстехіометричного селену (більші значення $G = N_{\text{Se}} / N_{\text{Bi}}$ на рис. 1, 2) обумовлює зростання концентрації вакансій свинцю $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$, які компенсують донірну дію вісмуту Bi_{Pb}^+ .

Повна самокомпенсація цих дефектів здійснюється за умови

$$2[V_{\text{Pb}}^{2-}] = [Bi_{\text{Pb}}^+], \text{ або згідно (11) і (15):}$$

$$\frac{2N_{\text{Se}}}{1 + \frac{p^2}{K_{\text{Se}}}} = \frac{N_{\text{Bi}}}{K_{\text{Sh}} K_i + p^2}. \quad (18)$$

З аналізу залежностей (рис. 1, 2 – криві 3) видно, що вміст надстехіометричного селену, при якому настає повна самокомпенсація дефектів V_{Pb}^{2-} і Bi_{Pb}^+

(насичення на $[V_{Pb}^{2-}] = f(N_{Se}/N_{Bi})$) визначається концентрацією легуючої домішки Ві. Так якщо для $N_{Bi} = 0,3$ ат. % $N_{Se} = 0,15$ ат. % (рис. 1 – крива 3), то для $N_{Bi} = 0,1$ ат. % $N_{Se} = 0,02$ ат. % (рис. 2 – крива 3).

Крім того при слабому легуванні $N_{Bi} \leq 0,1$ ат. % збільшення вмісту нестехіометричного селену у кристалах $PbSe<Se>:Bi$ зумовлює зменшення концентрації електронів, іверсію типу провідності з n- на p-тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 2 – крива 1). Концентрація вакансій селену $[V_{Se}^{2+}]$ на порядок менша за концентрацію домінуючих дефектів $[Bi_{Pb}^{+}]$ і $[V_{Pb}^{2-}]$ (рис. 1, 2 – крива 4). Що стосується електрично нейтральних дефектів V_{Pb}° , V_{Se}° , а також вісмуту у аніоній підґратці Bi_{Se}^{-} , то їх концентрація незначна (10^{14} – 10^{15}) $см^{-3}$ і не може суттєво вплинути на загальний баланс носіїв струму.

Висновки

1. Використовуючи антиструктуру $V_{Pb}^{+} V_{Se}^{2-}$ для PbSe запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння легування вісмутом кристалів з надлишком селену і вісмуту відповідно.
2. Показано, що амфотерна дія Ві у p-PbSe пов'язана

із заміщенням легуючою домішкою катіонних вакансій і утворенням вільних електронів, а у n-PbSe – аніонних вакансій і утворенням дідок.

3. Методами квазіхімічних рівнянь описано утворення рівноважних точкових дефектів у кристалах $PbSe<Se>:Bi$.

4. Встановлено, що донорна дія вісмуту Bi_{Pb}^{+} компенсується зарядженими вакансіями плюмбуму V_{Pb}^{2-} .

5. Доказано, що вміст надстехіометричного селену у кристалах $PbSe<Se>:Bi$, що відповідає повній самокомпенсації дефектів зростає із збільшенням концентрації вісмуту.

Робота частково фінансується департаментом науково-технологічного розвитку ДФФД МОН України (проект №10.02/030, державний реєстраційний номер 0105U007494).

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

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 194с. (1975).
- [2] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник*. Наукова думка, К. 676с. (1979).
- [3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плай. Івано-Франківськ. 164с. (2000).
- [4] В.Н. Кайданов, Ю.Н. Равич. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ // *Успехи физических наук*. **145**(1), сс. 51-86 (1985).
- [5] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти і електричні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // *Український фізичний журнал*, **36**(11), сс. 1691-1713 (1991).
- [6] С.А. Немов, Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков, П.А. Осипов, В.И. Прошин. Особенности электрической компенсации примеси висмута в PbSe // *Физика и техника полупроводников*, **32**(7), сс. 775-777 (1998).
- [7] С.А. Немов, П.А. Осипов. Примеси Ві в PbSe // *Физика и техника полупроводников*, **35**(6), сс. 731-733 (2001).
- [8] С.С. Лісняк. Кристалохимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).
- [9] С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 131-134 (2000).
- [10] F.A. Kroger. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam (1964) Рус. Пер.: Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов. Наука. М. 654 с. (1969).

D.M. Freik, V.M. Chobanyuk, O.V. Tkachyk

Crystal-Chemical Models of Amphoteric Action of the Bi Admixture in the PbSe Crystals

*Department of physics and solid chemistry Precarpathian national university of name of Vasiliy Stefanyk
201, Galitska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

On the basis of the PbSe antistructure the crystal-quasichemical formulas of the crystals of lead selenide alloyed by bismuth are offered that enriched by selenium $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$ and by lead $\text{PbSe}<\text{Pb}>:\text{Bi}$ accordingly. Dependence of Hall of charge carrier concentration and defects concentration in $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$ crystals from content of alloying admixture of bismuth and sub-stoichiometry to selenium are obtained. It is set by comparison of experimental information and results of quasi-chemical calculations, that compensation of donor action of the bismuth that placed in kationic sublattice is carried out by the twice ionized vacancies of lead.