ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С. 305-308

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 3, № 2 (2002) P. 305-308

УДК 546.165.815'6

Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Л.Й. Межиловська

Дефекти кристалічної структури та механізми легування телуриду свинцю кобальтом і нікелем

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

Методами кристалоквазіхімії описано можливі механізми легування кристалів PbTe n- і p-типу перехідними елементами Co і Ni. Показано, що донорна дія легуючих домішок пов'язана як із заміщенням вакансій у октаедричних, так і вкоріненням у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру основної матриці.

Ключові слова: телурид свинцю, кобальт, нікель, дефекти, тетраедричні і октаедричні порожнини.

Стаття поступила до редакції 17.12.2001; прийнята до друку 3.06.2002

I. Вступ

Телурид свинцю являється базовим матеріалом як для створення термоелектричних перетворювачів енергії області середніх температур (600-950 К) [1], так і приладних структур інфрачервоного оптичного спектра [2]. Кристалізується у структурі типу NaCl, просторова група $Fm3m - O_n^5$, із параметром гратки a = (6,.46111±0,00008) Å [3,4]. Характеризується октаедричним (О) і тетраедричним (Т) оточенням атомів свинцю і телуру. Октаедричні і тетраедричні радіуси атомів рівні, відповідно, r_{0Pb} = 1,62 Å, r_{TPb} = 1,46 Å, r_{0Te} = 1,64 Å, r_{TTe} = 1,34 Å [5]. Крім того, для структури NaCl існують октаедричні (ОП) і тетраедричні (ТП) порожнини. При цьому ОП – це вакансії Te у катіонній чи вакансії Pb в аніонній підгратці, (Σr_0 = 3,25 Å) [5]. Тетраедричні порожнини – незайняті місця у тетраедричному оточенні свинцю чи телуру (Σr_T = 2,15 Å) [5].

Телурид свинцю характеризується двосторонньою областю гомогенності, максимальна протяжність області відмічена при 1048 К від 49,994 до 50,013 ат. % Te [3]. Встановлено, що відхилення від стехіометрич-ного складу на бік телуру обумовлює p-тип провідності, а на бік металу – n-тип [3]. Легування перехідними елементами (Co, Ni) визначається незаповнюваністю d-оболонок ($3d^7 4s^2$ – Co; $3d^8 4s^2$ – Ni). У процесі легування створюються глубокі локальні рівні з енергією іонізації, співрозмірною із шириною забороненої зони [6-8].

II. Експериментальні дані

Процеси легування телуриду свинцю перехідними елементами досліджено у роботах [7,8]. Встановлено, що у потрійних системах Pb-Co-Te і Pb-Ni-Te по розрізах PbTe-CoTe, PbTe-$CoTe_2$, PbTe-Ni_3Te_2 і PbTe-$NiTe_2$ гранична область розчинності при 973 К складає 0,01; 0,035; 0,02 і 0,07, що відповідає $6{,}3\cdot10^{19}$; $1{,}7\cdot10^{20}$; $1{,}8\cdot10^{20}$ і $4{,}6\cdot10^{20}$ атомів Co або Ni у $см^3$ матриці [8]. Рентгенодифрактометричні дослідження систем, отриманих сплавлянням відповідних телуридів і відпалених на протязі 200 год. при 973 К із наступним загартуванням у воді, показали, що у границях точності вимірювань параметр гратки сталий і відповідає за величиною чистому телуриду свинцю [8].

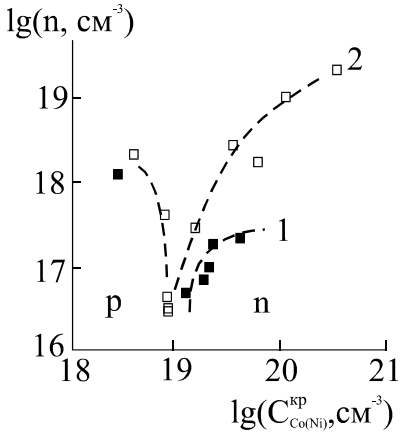

Рисунок. Залежність концентрації носіїв струму у кристалах PbTe від вмісту легуючої домішки 1 – Ni, 2 – Co [8].

Залежності концентрації носіїв струму від вмісту легуючого компоненту у кристалі для кобальту і нікелю аналогічні (рисунок) [8]. Кобальт і нікель у телуриді свинцю виявляють донорну дію із характерним насиченням у n-області (рисунок). Одержані експериментальні результати автори [8] пов'язують із міжвузловим розміщенням тривалентної домішки і існуванням

легуючої домішки крім активної форми і у неактивних асоціатах із точковими дефектами.

Зауважимо, що інших думок про роль домішок перехідних елементів у кристалах PbTe нам невідомо.

III. Механізми легування і кристалоквазіхімія дефектів

В основу методу покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури основної сполуки. Антиструктурою монотелуриду свинцю є $V''_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Te}$, де V''_{Pb} і $V^{\cdot\cdot}_{Te}$ – двократнозаряджені негативна вакансія свинцю і позитивна вакансія телуру, “’”, “.” – негативний і позитивний заряд відповідно. Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-PbTe (надлишок телуру у границях області гомогенності) описується такими представленнями:

$$V''_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Te} + Te^0 \rightarrow V''_{Pb}Te^{\cdot\cdot}_{Te},$$

$$(1-x)Pb^{\times}_{Pb}Te^{\times}_{Te} + x(V''_{Pb}Te^{\cdot\cdot}_{Te}) \rightarrow (Pb_{1-x}V''_{x})_{Pb}Te^{\times}_{Te} + 2xh^{\cdot}. \quad (1)$$

Тут $Pb^{\times}_{Pb}$, $Te^{\times}_{Te}$ – свинець і телур у вузлах кристалічної гратки, “^{x}” – нейтральний заряд, x – мольна одиниця легуючого компонента, $h^{\cdot}$ – концентрація дірок.

Аналогічно, кристалоквазіхімічне представлення n-PbTe (надлишок свинцю у границях області гомогенності):

$$V''_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Te} + Pb^0 \rightarrow Pb''_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Te},$$

$$(1-y)Pb^{\times}_{Pb}Te^{\times}_{Te} + y(Pb''_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Te}) \rightarrow Pb^{\times}_{Pb}(Te^{\times}_{1-y}V^{\cdot\cdot}_{y})_{Te} + 2ye', \quad (2)$$

де e' – концентрація електронів, y – мольна доля легуючої домішки.

Таким чином, діркова провідність телуриду свинцю пов’язана із вакансіями у катіонній V''_{Pb} (1), а електронна – у аніонній $V^{\cdot\cdot}_{Te}$ (2) підгратках кристалічної структури телуриду свинцю.

Зарядовий стан Co (Ni) у кристалах PbTe до кінця не встановлений, що затруднює визначення механізму їх легуючого впливу. Кобальт (нікель) кристалохімічно у кристалічній гратці телуриду свинцю може займати октаедричні порожнини щільної упаковки телуру (механізм заміщення) – вакансії свинцю за умови валентності не вище Co^{2+} (Ni^{2+}). Для цього випадку кристалоквазіхімічний кластер легуючої домішки буде

$$V''_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Te} + Co^0 \rightarrow V''_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Te} + (Co^{\cdot\cdot} + 2e') \rightarrow (V''_{Pb} + Co^{\cdot\cdot})(V^{\cdot\cdot}_{Te} + 2e') \rightarrow Co^{x}_{Pb}V^{x}_{Te}. \quad (3)$$

У тетраедричному оточенні щільної упаковки телуру (механізм вкорінення) кобальт і нікель можуть проявляти більш високу валентність. При тризарядному стані, їх кристалоквазіхімічні кластери запишуться:

$$V''_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Te} + Co^0 \rightarrow V''_{Pb}V^{\cdot\cdot}_{Te} + (Co^{\cdot\cdot\cdot} + 3e') \rightarrow V''_{Pb}(V^{\cdot\cdot}_{Te} + 2e')(Co^{\cdot\cdot\cdot})_i + e' \rightarrow V''_{Pb}V^{x}_{Te}(Co^{\cdot\cdot\cdot})_i + e'. \quad (4)$$

Розглянемо суперпозицію легуючих кластерів із основною матрицею p- і n- типу для різних механізмів взаємодії.

Механізм заміщення (I). Для матеріалу p-типу буде.

$$(1-\alpha)\left[(Pb^{\times}_{1-x}V''_{x})_{Pb}Te^{\times}_{Te} + 2xh^{\cdot}\right] + \alpha(Co^{x}_{Pb}V^{x}_{Te}) \rightarrow \left[Pb^{\times}_{(1-x)(1-\alpha)}Co^{x}_{\alpha}V''_{x(1-\alpha)}\right]_{Pb}\left[Te^{\times}_{1-\alpha}V^{x}_{\alpha}\right]_{Te} + 2(1-\alpha)xh^{\cdot} \quad (5)$$

Так як вакансії у аніонній підгратці двократно іонізовані, тоді:

$$(V_{\alpha}^{x})_{Te} \rightarrow (V_{\alpha}^{\cdot\cdot})_{Te} + 2\alpha e' \text{ і } \left[Pb_{(1-x)(1-\alpha)}^{\times} Co_{\alpha}^{x} V_{x(1-\alpha)}^{''}\right]_{Pb} \left[Te_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{\cdot\cdot}\right]_{Te} + 2(1-\alpha)xh^{\cdot} + 2\alpha e'. \quad (6)$$

Тобто у цьому випадку має місце зменшення вакансій у катіонній підгратці ($(V_{x(1-x)}^{''})_{Pb} < (V_{x}^{''})_{Pb}$, так як x<1) і концентрації дірок ($2(1-\alpha)xh^{\cdot} < 2xh^{\cdot}$, α, $x < 1$) та поява вільних електронів $2\alpha e'$. Тому заміщення Co (Ni) вакансій свинцю буде чинити донорну дію, що призводить до зменшення основних носіїв заряду.

Аналогічна картина буде спостерігатись і при взаємодії із матрицею n-типу. Але при цьому за рахунок добудови катіонної підгратки легуючим металом виникатимуть додаткові вакансії у аніонній підгратці, що і веде до зростання основних носіїв:

$$(1-\alpha)\left[Pb_{Pb}^{x}(Te_{1-y}^{\times} V_{y}^{\cdot\cdot})_{Te} + 2ye'\right] + \alpha(Co_{Pb}^{x} V_{Te}^{x}) \rightarrow \left[Pb_{1-\alpha}^{\times} Co_{\alpha}^{x}\right]_{Pb} \left[Te_{(1-y)(1-\alpha)}^{\times} V_{y(1-\alpha)+\alpha}^{\cdot\cdot}\right]_{Te} + 2\left[(1-\alpha)y + \alpha\right]e'. \quad (7)$$

Механізм вкорінення (II). Для матеріалу p-типу суперпозиція легуючого кластеру (4) із основною матрицею (1) опишеться як:

$$\begin{aligned}&(1-\beta)\left[(Pb_{1-x}^{\times} V_{x}^{''})_{Pb} Te_{Te}^{\times} + 2xh^{\cdot}\right] + \beta\left[V_{Pb}^{''} V_{Te}^{x} (Co^{\cdot\cdot\cdot})_{i} + e'\right] \rightarrow \\ &\rightarrow \left[Pb_{(1-x)(1-\beta)}^{\times} V_{x(1-\beta)+\beta}^{''}\right]_{Pb} \left[Te_{1-\beta}^{\times} V_{\beta}^{\cdot\cdot}\right]_{Te} (Co_{\beta}^{\cdot\cdot\cdot})_{i} + 2(1-\alpha)xh^{\cdot} + 3\beta e'.\end{aligned} \quad (8)$$

У цьому механізмі крім зменшення концентрації дірок ($2(1-\beta)xh^{\cdot} < 2xh^{\cdot}$, $x < 1$) має місце додаткове утворення вільних електронів ($3\beta e' > e'$) за рахунок заповнення тетраедричних порожнин кобальтом і утворення нових вакансій у аніонній підгратці телуриду свинцю.

Відповідно для матеріалу n-типу – суперпозиція кластеру (4) із (2):

$$\begin{aligned}&(1-\beta)\left[Pb_{Pb}^{x}(Te_{1-y}^{\times} V_{y}^{\cdot\cdot})_{Te} + 2ye'\right] + \beta\left[V_{Pb}^{''} V_{Te}^{x} (Co^{\cdot\cdot\cdot})_{i} + e\right] \rightarrow \\ &\rightarrow \left[Pb_{1-\beta}^{\times} V_{\beta}^{x}\right]_{Pb} \left[Te_{(1-y)(1-\beta)}^{\times} V_{y(1-\beta)+\beta}^{\cdot\cdot}\right]_{Te} (Co_{\beta}^{\cdot\cdot\cdot})_{i} + 2\left[(1-\beta)y + 3\beta\right]e'.\end{aligned} \quad (9)$$

Донорна дія легуючого кластера обумовлена тими ж механізмами дефектоутворення як і у випадку з матеріалом p-типу провідності (8).

IV. Обговорення результатів

Таким чином, кристалоквазіхімічний аналіз процесів легування кристалів телуриду свинцю кобальтом і нікелем вказує на можливість реалізації механізмів заміщення у ОП (6), (7) і вкорінення у ТП (8), (9), відповідно, щільного оточення атомів телуру кристалічної структури основної матриці за збереженням їх донорної дії. Це, зокрема, підтверджується співставленням іонних (атомних, ковалентних) радіусів Co, Ni, Pb, Te (таблиця) із значеннями октаедричного радіуса

Таблиця

Атомні, ковалентні та іонні радіуси Co, Ni, Pb, Te [5,8]

елементи / r, Å	Co	Ni	Pb	Te
атомні	1,37	1,35	1,81	1,42
ковалентні	1,16	1,15	1,47	1,36
іонні	0,78($^{2+}$) 0,64($^{3+}$)	0,74($^{2+}$) 0,63($^{3+}$)	1,26($^{2+}$)	2,11($^{2-}$)

свинцю r_{Ob} і розмірами тетраедричної порожнини ($r_T = 0{,}64$ Å [8]). Так, радіуси r_{OPb} і r_{Pb}^{2+} значно більші за відповідні значення іонних радіусів двовалентних Co^{2+}, Ni^{2+}, що дає можливість останнім без створення особливих напружень кристалічної гратки займати вакансії свинцю. Те, що розміри тетраедричної порожнини ГЦК-гратки PbTe співрозмірні із радіусами тривалентних Co^{3+}, Ni^{3+} вказує, що вони легко також можуть розміщатися і у цих позиціях.

V. Висновки

1. Методами кристалоквазіхімії проаналізовано механізми легування кобальтом і нікелем кристалів n- і p-PbTe.

2. Встановлено, що як при заміщенні октаедричних порожнин (ОП), так і при вкоріненні у тетраедричні порожнини (ТП) щільної упаковки атомів телуру кристалічної гратки телуриду свинцю перехідні елементи Co і Ni виявляють донорну дію.

3. Показано, що результати кристалоквазіхімії підтверджуються співставленням іонних (атомних, ковалентних) радіусів і розмірів ОП і ТП.

Д.М. Фреїк *– заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедрою фізики твердого тіла;*

В.М.Бойчук *– аспірант кафедри фізики твердого тіла;*

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

[1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запухляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай. Івано-Франківськ, с. 247 (2000).

[2] Н.Н. Берченко, К.Н. Гейман, Д.В. Матвеенко. Методы получения p- n-переходов и барьеров Шоттки в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе // *Зарубежная электронная техника*, **14**, сс.30-77 (1977).

[3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галущак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$*. Плай. Івано-Франківськ, с. 163 (2000).

[4] П.В. Вертелецкий, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева. Легирование теллурида свинца хромом // *Неорган. материалы*, **34**(4), сс. 400-405 (1998).

[5] С.А. Семилетов. Тетраедрические и октаедрические ковалентние радиусы // *Кристаллография*, **21**(4), сс. 752-758 (1976).

[6] Э.М. Омельянский, В.И.Фистуль. *Примеси металов в полупроводниках*. Металлургия. М. (1983).

[7] П.В. Вертелецкий, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева. Легирование PbTe хромом, кобальтом, никелем // *Электронная техника. Сер. Материалы*, **4**(241), сс. 67-70 (1989).

[8] Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева. Особенности легирования теллурида свинца кобальтом и никелем // *Неорган. материалы*, **34**(9), сс. 1055-1061 (1998).

[9] С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галущак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 131-133 (2000).

D.M. Freik, V.M. Boychuk, L.Y. Mezhylovska

The Defects of Crystalline Structure and Doping Mechanisms of Lead Tellurides both by Cobalt and Nickel

Vasyl Stefanyk Precarpathian University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000

The methods by crystal quasichemistry describe the probable mechanisms of doping PbTe crystals n- and p-type by transitional elements Co and Ni. Is shown, that donor an operation to dope of impurities associate as with substitution of vacancies in octahedron, and rooting in tetrahedron of hollow dense packing of atoms tellurium of main matrix.