

Л.В. Туровська

Легування п्लомбум телуриду перехідними металами (Co, Ni)

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

Розроблені моделі точкових дефектів у легованих перехідними металами (M = Co, Ni) кристалах п्लомбум телуриду. Визначено значення величин диспропорціонування зарядового стану домішок та їх вплив на зміну типу провідності у кристалах p-PbTe:M. На основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул розраховано залежності концентрації дефектів, вільних носіїв струму, холлівської концентрації від вмісту легуючої домішки.

Ключові слова: п्लомбум телурид, легування, точкові дефекти, перехідні метали, кристалоквазіхімічні формули, термодинамічний p-n-перехід.

L. V. Turovska

Doping of Lead Telluride by Transition Metals (Co, Ni)

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

Models of point defects in doped lead telluride crystals by transition metals (M = Co, Ni) have been developed. Values of disproportionation of charge state of dopants and their effect on the change of conductivity type in p-PbTe:M crystals have been determined. Based on the proposed crystal formulae depending of concentrations of defects, free current carriers, Hall concentration on the dopant content have been calculated.

Key words: lead telluride, doping, point defects, transition metals, crystal-quasichemical formulae, thermodynamic p-n-conversion.

Стаття постуила до редакції 28.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Пломбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термо-релектричного перетворення енергії, що функціонують у середній ділянці 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]. Кристалізується пломбум телурид у структурі типу NaCl, просторова група $Fm\bar{3}m - O_n^5$, із параметром ґратки $a = (0,646111 \pm 8 \cdot 10^{-6})$ нм [3, 4]. Характеризується октаедричним і тетраедричним оточеннями атомів п्लомбуму і телуру.

Ділянка гомогенності пломбум телуриду двостороння [3]. Встановлено, що відхилення від стехіометричного складу на бік телуру обумовлює p-тип провідності, а на бік металу – n-типу [3].

I. Фізико-хімічні властивості легованих кристалів

Характер легування перехідними металами (Co, Ni) визначається незаповнюваністю їх d-оболонки ($3d^7 4s^2 - Co$; $3d^8 4s^2 - Ni$). Враховуючи це, найбільш типовими ступенями окиснення є +2 та +3. При цьому для Co обидві характерні ступені є стійкими приблизно в однаковій мірі. З подальшим збільшенням числа електронів на 3d-орбіталях їх участь в хімічній взаємодії зменшується. Тому вже для Ni більш стабільною є ступінь +2 [5]. У процесі легування створюються глибокі локальні рівні з енергією йонізації, співзмірною із шириною забороненої зони [6–8].

Процеси легування пломбум телуриду перехідними металами досліджено у роботах [7–9]. Встановлено, що у потрійних системах

Pb-Co-Te і Pb-Ni-Te по розрізах PbTe-CoTe, PbTe-CoTe₂, PbTe-Ni₃Te₂ і PbTe-NiTe₂ гранична ділянка розчинності при 973 K складає $6,3 \cdot 10^{19}$; $1,7 \cdot 10^{20}$; $1,8 \cdot 10^{20}$ і $4,6 \cdot 10^{20}$ атомів Co або Ni у см³ матриці [8].

Рентгенодифрактометричні дослідження показали, що у границях точности вимірювань параметр ґратки сталий і відповідає за величиною чистому плумбум телуриду [8, 9]. Залежності концентрації носіїв струму від вмісту легуючого компонента у кристалі для кобальту і нікелю аналогічні [8]. Кобальт і нікель у плумбум телуриді виявляють донорну дію (рис. 1). Одержані експериментальні результати автори [8] пов'язують із міжвузловим розміщенням тривалентної домішки. Таке ж припущення висловлено авторами [9]. Центр тетраедричної порожнини знаходиться на відстані $\frac{1}{4}$ діагоналі куба від вузла ґратки. На цій відстані $a\sqrt{3}/4 = 0,275$ нм (a – стала ґратки) повинні знаходитися 2 атоми: одного із основних компонентів (в даному випадку Te²⁻) та домішки (Co, Ni). Віднімаючи від цієї величини радіус йона Te²⁻, отримуємо 0,064 нм, що відповідає величині радіуса трикратно йонізованого атому домішки (Co³⁺, Ni³⁺) (табл. 1). Аналогічний результат отриманий при розрахунку розмірних умов вкорінення за формулою $r \leq 0,5R$ (r – радіус домішкового атому, R – радіус Pb²⁺). Отже, домішковий атом у зарядовому стані +3 може знаходитися у міжвузлі, не створюючи при цьому відчутних напруг.

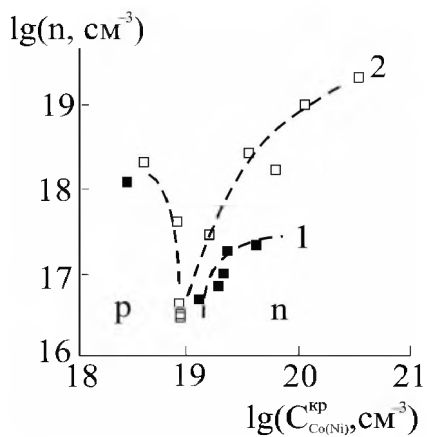
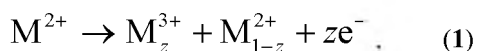


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму у кристалах PbTe:M від вмісту легуючої домішки M: 1 – Ni, 2 – Co [8].

Враховуючи той факт, що для атомів домішок перехідних металів (Co, Ni) характерними ступенями окиснення є +2 та +3, таке диспропорціонування зарядового стану домішки опишеться згідно схеми:



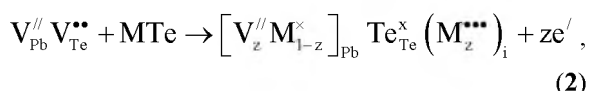
де $z = \frac{[M^{3+}]}{[M^{3+} + M^{2+}]}$; M = Co, Ni.

Таблиця 1
Йонні радіуси Co, Ni, Pb, Te [8, 10]

Елемент	Co	Ni	Pb	Te
Йонний радіус, r, нм	0,078 (2+)	0,074 (2+)	0,126 (2+)	0,211 (2-)
	0,064 (3+)	0,063 (3+)		

II. Кристалоквазіхімічні формули

З погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури [11], легуючий кластер у випадку легування M (Co, Ni) за умови розміщення йонів M²⁺ у катйонній підґратці та M³⁺ у міжвузлі буде представлено наступним чином:



де $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$ – антиструктура PbTe;

$V_{Pb}^{//}, V_{Te}^{**}$ – вакансії Pb і Te відповідно;

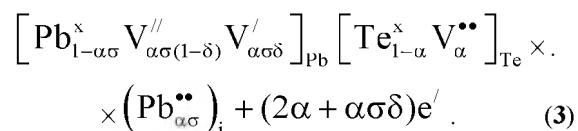
e' – електрони;

h^{\bullet} – дірки;

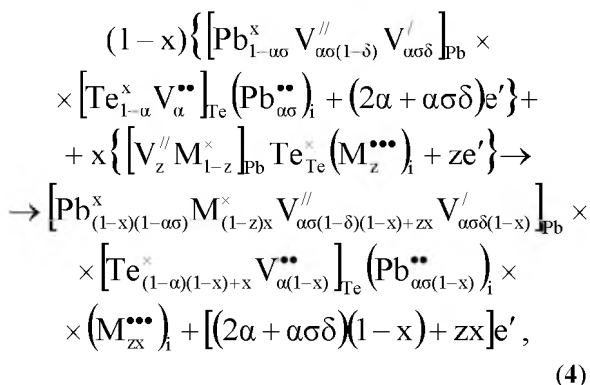
„/”, „*”, „x” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно;

z – величина диспропорціонування зарядового стану домішки M.

Кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катйонній підґратці (одно- і двозарядні вакансії плумбуму $V_{Pb}^/, V_{Pb}^{//}$) згідно [12] має вигляд:



Її суперпозиція з легуючим кластером (2) представить кристалоквазіхімічну формулу n-PbTe:M:



де x – атомна частка домішки;

α – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb;

δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій плумбуму;

σ – частина міжвузлових атомів плумбуму.

Аналогічним чином запишемо для p -PbTe:M:

$$\begin{aligned} & \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}^{//} \text{V}_{\beta\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}^{**} \right]_{\text{Te}} \times \\ & \times \left(\text{Te}_{\beta\gamma}^x \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^* ; \quad (5) \\ & (1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}^{//} \text{V}_{\beta\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \times \right. \\ & \times \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}^{**} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma}^x \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^* \left. \right\} + \\ & + x \left\{ \left[\text{V}_z^{//} \text{M}_{1-z}^x \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x \left(\text{M}_z^{***} \right)_i + ze' \right\} \rightarrow \\ \rightarrow & \left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{M}_{(1-z)x}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)+zx}^{//} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \times \\ & \times \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma+\beta\gamma x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{**} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i \times \\ & \times \left(\text{M}_{zx}^{***} \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^* + zxe' , \quad (6) \end{aligned}$$

де β – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Te.

III. Розрахунок концентрації дефектів і носіїв струму

Запропонований механізм легування, а також кристалоквазіхімічні формули (4) та (6) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу в базовій сполуці (α, β) і вмісту домішки (x). Так, зокрема для n -PbTe:M, згідно кристалоквазіхімічної формули (4), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$\begin{aligned} n + \left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} \right| \left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \right] + \left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} \right| \left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime} \right] = \left| q_{\text{V}_{\text{Te}}^{**}} \right| \left[\text{V}_{\text{Te}}^{**} \right] + \\ + \left| q_{\text{Pb}_i^{**}} \right| \left[\text{Pb}_i^{**} \right] + \left| q_{\text{M}_i^{***}} \right| \left[\text{M}_i^{***} \right] , \quad (7) \end{aligned}$$

де $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + zx)$;

$$\left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \right] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + zx) ;$$

$$\left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime} \right] = A\alpha\sigma\delta(1-x) ; \left[\text{M}_i^{***} \right] = Azx ;$$

$$\left[\text{V}_{\text{Te}}^{**} \right] = A\alpha(1-x) ; \left[\text{Pb}_i^{**} \right] = A\alpha\sigma(1-x) ;$$

$$\left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} \right| = 1 ; \left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} \right| = \left| q_{\text{V}_{\text{Te}}^{**}} \right| = \left| q_{\text{Pb}_i^{**}} \right| = 2 ;$$

$$\left| q_{\text{M}_i^{***}} \right| = 3 - \text{зарядові стани дефектів} ;$$

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

Холлівська концентрація носіїв струму n_H буде визначатися як:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + zx) . \quad (8)$$

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

$$\begin{aligned} n + \left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} \right| \left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime} \right] + \left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} \right| \left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \right] = \\ = p + \left| q_{\text{V}_{\text{Te}}^{**}} \right| \left[\text{V}_{\text{Te}}^{**} \right] + \left| q_{\text{M}_i^{***}} \right| \left[\text{M}_i^{***} \right] , \quad (9) \end{aligned}$$

де $n = Azx$; $p = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)$;

$$\left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \right] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + zx) ;$$

$$\left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime} \right] = A\beta\delta(1-x) ; \left[\text{M}_i^{***} \right] = Azx ;$$

$$\left[\text{V}_{\text{Te}}^{**} \right] = A\beta\gamma(1-x) ; \left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} \right| = 1 ;$$

$$\left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} \right| = \left| q_{\text{V}_{\text{Te}}^{**}} \right| = 2 ; \left| q_{\text{M}_i^{***}} \right| = 3 .$$

Холлівська концентрація в цьому випадку:

$$n_H = A \left| \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) - zx \right| . \quad (10)$$

Результати проведених розрахунків холлівської концентрації та концентрації точкових дефектів наведено на рис. 2–4.

IV. Результати та обговорення

Проведені розрахунки (рис. 2) вказують, що зі збільшенням вмісту легуючої домішки для кристалів n -PbTe:M за умови реалізації двозарядних M^{2+} (M_{Pb}^0) і тризарядних M^{3+} ($\text{M}_{\text{Pb}}^{1+}$) станів йонів перехідних металів ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) має місце зростання холлівської концентрації (рис. 2, а). У випадку p -PbTe:M зменшується концентрація основних носіїв, відбувається конверсія провідності з p - на n -тип та подальше зростання концентрації електронів (рис. 2, б). Порівнюючи розрахунки із експериментом (рис. 1), можна визначити значення коефіцієнтів диспропорціонування зарядового стану домішок: для кобальту $z_{\text{Co}} \approx 0,85$; нікелю $z_{\text{Ni}} \approx 0,55$. Останнє дає можливість розрахувати концентрації йонів обох типів для певного фіксованого вмісту легуючої домішки. Відзначені вище особливості поведінки холлівської концентрації носіїв струму зі зміною вмісту домішки та її зарядового стану як для n -, так і для p -PbTe:M добре ілюструються на просторовій діаграмі (рис. 3).

Зміна холлівської концентрації n_H (рис. 2-3, рис. 4 – криві 1) визначається співвідношенням точкових дефектів. Так, для n -PbTe:Ni суттєвий вплив на концентрацію носіїв мають тризарядні йони домішки, вкорінені в міжвузля Ni_i^{3+} (рис. 4, а – крива 2), нейтральні домішкові центри Ni_{Pb}^0 (рис. 4, а – крива 3), двозарядні вакансії плюмбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ (рис. 4, а – крива 4), концентрація яких різко зростає з ростом вмісту домішки, та двозарядні аніонні вакансії $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, концентрація яких незначно зменшується (рис. 4, а – крива 5).

Концентрація міжвузлового плюмбуму Pb_i^{2+} та однозарядних катйонних вакансій V_{Pb}^{-} практично не змінюються (рис. 4, а – криві 6, 7).

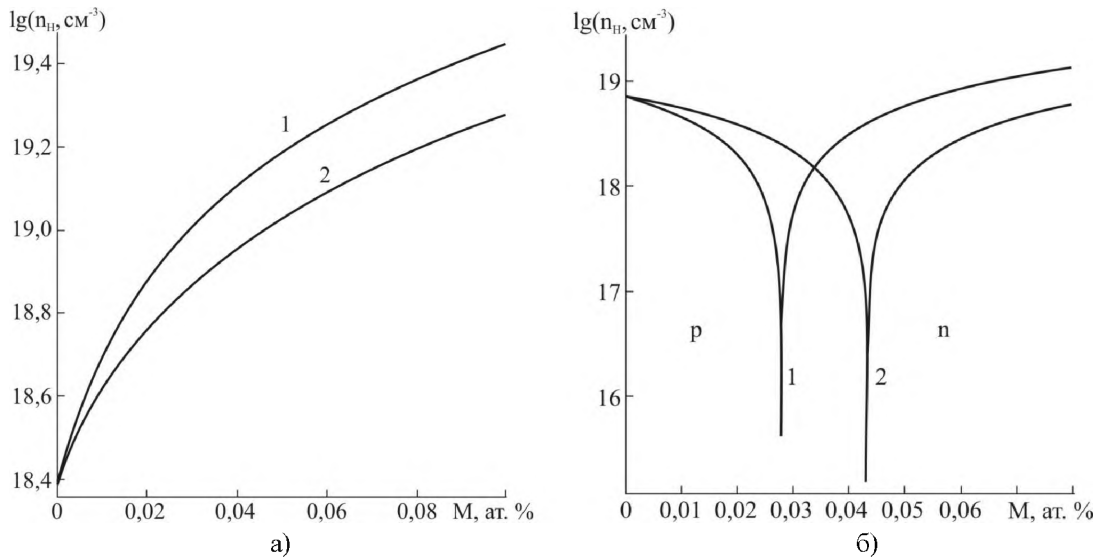


Рис. 2. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) в кристалах n -PbTe:M (a) ($\alpha = 0.004$ ат. %) та p -PbTe:M (б) ($\beta = 0.012$ ат. %) від вмісту легуючої домішки M: 1 – Co, 2 – Ni.

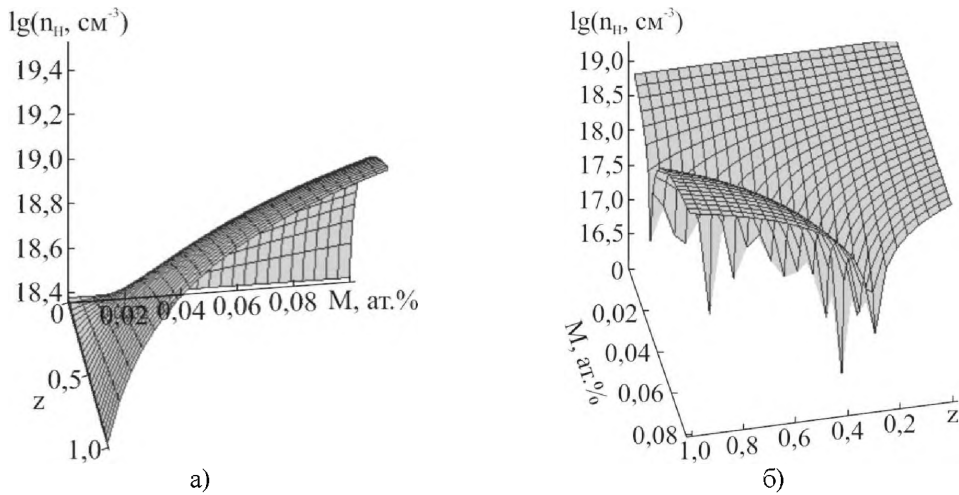


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) в кристалах n -PbTe:M (a) ($\alpha = 0.004$ ат. %) та p -PbTe:M (б) ($\beta = 0.012$ ат. %) від вмісту легуючої домішки (M) та величини диспропорціювання її зарядового стану (z).

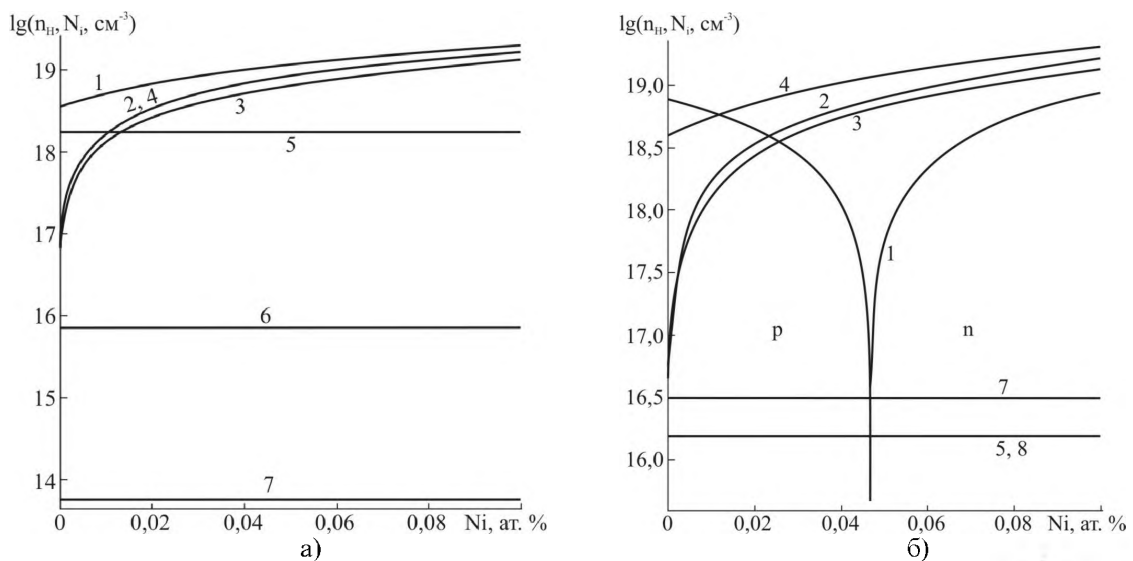


Рис. 4. Залежність холлівської концентрації (1 – n_H) та концентрації точкових дефектів (2 – Ni_i^{3+} , 3 – Ni_{Pb}^0 , 4 – V_{Pb}^{2-} , 5 – V_{Te}^{2+} , 6 – Pb_i^{2+} , 7 – V_{Pb}^- , 8 – Te_i^0) кристалів n -PbTe:Ni (a) ($\alpha = 0.004$ ат. %) та p -PbTe:Ni (б) ($\beta = 0.012$ ат. %) від вмісту нікелю.

Значне зростання концентрації домішкових дефектів та двозарядних катйонних вакансій V_{Pb}^{2-} спостерігаємо також для p -PbTe:Ni (рис. 4, б – криві 2, 3, 4). Відмітимо, що в цьому випадку концентрація двозарядних вакансій телуру V_{Te}^{2+} , однозарядних катйонних вакансій V_{Pb}^- та міжвузлового телуру Te^0 слабо зменшується з ростом атомної частки домішки (рис. 4, б – криві 5, 7, 8). Характер залежності точкових дефектів та холлівської концентрації для кристалів PbTe:Co подібний, що зумовлено близькими значеннями величин диспропорціонування зарядового стану домішки z.

Висновки

1. Проаналізовано вплив домішок перехідних металів, зокрема кобальту і нікелю, на фізико-хімічні властивості кристалів пльомбум телуриду.
2. Пояснено донорну дію домішок з точки зору кристалохімічної аналізи та їх електронної структури.
3. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів n -PbTe:Co (Ni) та p -PbTe:Co (Ni) з урахування складного спектра

точкових дефектів у пльомбум телуриді (V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{1-} , V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} , Te_i^0) та різного зарядового стану домішки Co^{3+} (Ni^{3+}) та Co^{2+} (Ni^{2+}).

4. Визначено значення величин диспропорціонування зарядового стану домішок перехідних металів, які складають близько 0,85 і 0,55 для Co і Ni відповідно, та їх вплив на реалізацію термодинамічних p - n -переходів для кристалів p -PbTe:Co (Ni).

5. Розраховано залежності концентрації носіїв струму та точкових дефектів кристалів n -PbTe:Co (Ni) та p -PbTe:Co (Ni) від вмісту легуючої домішки.

6. Встановлено, що домінуючими точковими дефектами, крім власних, є домішкові Co_i^{3+} (Ni_i^{3+}) і Cr_{Pb}^0 (Ni_{Pb}^0), співвідношення між якими обумовлює наявні фізико-хімічні властивості.

Автор висловлює вдячність науковому керівнику проф. Фреїку Д.М. за постановку завдань дослідження та обговорення результатів.

Робота виконана в рамках проекту МОН України (державний реєстраційний номер: 0107U006768) та Державного агентства з питань науки, інновації та інформації України (державний реєстраційний номер: 0110U007675).

Література

1. **Абрикосов Н.Х.** Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. – Москва: Наука, 1975. – 196 с.
2. **Заячук Д.М.** Власні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський // Український фізичний журнал. – 1991. – Т. 36, № 11. – С. 1692–1713.
3. **Фреїк Д.М.** Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 163 с.
4. **Вертелецкий П.В.** Легирование теллурида свинца хромом / П.В. Вертелецкий, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева // Неорган. материалы. – 1998. – Т. 34, № 4. – С. 400–405.
5. **Угай Я.А.** Общая и неограниченная химия / Я.А. Угай. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
6. **Омельянский Э.М.** Примеси металлов в полупроводниках / Э.М. Омельянский, В.И. Фистуль. – Москва: Металлургия, 1983.
7. **Вертелецкий П.В.** Легирование PbTe хромом, кобальтом, никелем / П.В. Вертелецкий, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева // Электронная техника. Сер. материалы. – 1989. – Т. 4, № 241. – С. 67–70.
8. **Кузнецова Т.А.** Особенности легирования теллурида свинца кобальтом и никелем / Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева // Неорган. материалы. – 1998. – Т. 34, № 9. – С. 1055–1061.
9. **Асоцкий В.В.** Электрически активное состояние примеси кобальта в теллуриде свинца / В.В. Асоцкий, Т.А. Кузнецова, Г.В. Лашкарев, М.В. Радченко, О.И. Тананаева, В.В. Тетеркин // ФТП. – 1996. – Т. 30, № 1. – С. 153–158.
10. **Семилетов С.А.** Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, № 4. – С. 752–758.
11. **Лисняк С.С.** Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 29, № 9. – С. 1913–1917.
12. **Бойчук В.М.** Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного пльомбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси само легування / Бойчук В.М., Ткачик О.В., Туровська Л.В., Дикун Н.І. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 2. – С. 366–373.

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

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.