

УДК 546.817

Розрахунок констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у халькогенідах свинцю на основі експериментальних даних про границі області гомогенності

В.В.Прокопів, М.В. Пиц

Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті ім. Василя Стефаника Івано-Франківськ, 76025, Україна

В роботі уточнено значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів в халькогенідах свинцю PbX ($X - S, Se, Te$) на основі як теоретичних розрахунків з використанням статистики для невироджених напівпровідників, так і апроксимації експериментальних результатів визначення границь області гомогенності теоретичними моделями. При теоретичних розрахунках враховано температурну залежність ширини забороненої зони та ефективної маси, а також наявність важких дірок в халькогенідах свинцю.

Ключові слова: халькогеніди свинцю, атомні дефекти, константи рівноваги, область гомогенності

Стаття поступила до редакції 24.04.2000 ; прийнята до друку 25.05.2000.

I. Вступ

Халькогеніди свинцю – перспективні матеріали як для створення термоелектричних перетворювачів енергії [1-3], так і для приладових структур, що функціонують в інфрачервоному діапазоні оптичного спектра [4-5]. Ступінь практичного використання кристалів і плівок цих матеріалів визначається можливостями їх одержання із наперед заданими властивостями, які дуже чутливі до характеру і концентрації власних атомних дефектів кристалічної ґратки. Розрахунок умов вирощування кристалів із заданими властивостями базується на використанні констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів [6]. У роботах [6–14] проведено фізико-хімічне дослідження кристалів халькогенідів свинцю і визначено

значення констант рівноваги реакцій утворення власних точкових дефектів при двотемпературному відпалі. Однак знайдені таким чином константи характеризуються значним розкидом числових значень. Метою даної роботи було уточнення значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у халькогенідах свинцю PbX ($X - S, Se, Te$).

II. Квазіхімічне моделювання

Припускалося, що в халькогенідах свинцю переважаючим є дефектоутворення у катіоній підґратці за механізмом Френкеля. Згідно [6], процес дефектоутворення в PbX можна описати системою квазіхімічних реакцій (таблиця 1).

Таблиця 1

Реакції та константи рівноваги $K=K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ утворення переважаючих атомних дефектів у халькогенідах свинцю PbX ($X - S, Se, Te$)

№ п/п	Рівняння	Константа рівноваги
1	$"0" = Pb_i^0 + V_{Pb}^0$	$K_F = [V_{Pb}^0] \cdot [Pb_i^0]$
2	$Pb_i^0 = Pb_i^+ + e^-$	$K_a = [Pb_i^+] \cdot n / [Pb_i^0]$
3	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + h^+$	$K_b = [V_{Pb}^-] \cdot p / [V_{Pb}^0]$
4	$"0" = e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$
5	$1/2 X_2^V = V_{Pb}^0 + X_X^0$	$K_{X_2,V} = [V_{Pb}^0] \cdot P_{X_2}^{-1/2}$
6	$[V_{Pb}^-] + n = [Pb_i^+] + p$	

Тут реакція (1) описує утворення пари Френкеля, (2)-(3) – іонізацію утворених дефектів, (4) – збудження власної провідності. Реакція (5) описує проникнення атомів халькогену з парової фази у кристал з утворенням нейтральної V_{Pb}^0 металічної вакансії, а (6) – рівняння повної електронейтральності.

Границі області гомогенності халькогенідів свинцю для надлишку атомів свинцю і халькогену можна розрахувати за формулами[11]:

$$\delta_{Pb} (\text{см}^{-3}) = (K_a \cdot K_F / K_{X_2,V} \cdot P_{X_2}^{1/2})^{1/2};$$

$$\delta_X (\text{см}^{-3}) = (K_a \cdot K_{X_2,V} \cdot P_{X_2}^{1/2})^{1/2}, \quad (1)$$

де K – константи відповідних квазіхімічних реакцій (див. таблицю 1). P_{X_2} – парціальний тиск пари халькогену, що відповідає трифазовій рівновазі тверде тіло – рідина – газ в системі свинець- халькоген.

Вирази (1) дозволяють розрахувати границі області гомогенності якщо відомі

константи $K_a, K_b, K_i, K_F, K_{X_2,V}$. Навпаки, якщо границі області гомогенності відомі з експерименту, то можна визначити константи рівноваги реакцій утворення власних атомних дефектів. Проте, ця задача є досить складною. Для її спрощення константи K_a, K_b, K_i розраховували теоретично, використовуючи зонну теорію невироджених напівпровідників. Константи рівноваги реакцій іонізації дефектів визначали за формулами:

$$K_a = N_c \exp(-E_d / kT) \quad (2)$$

$$K_b = N_v \exp(-E_a / kT) \quad (3)$$

де E_d, E_a – енергії іонізації донорних і акцепторних точкових дефектів, які брали рівними 0,01 еВ. Густина станів в дозволених зонах N_c і N_v можна розрахувати за формулами

$$N_c = 2(2\pi m_c^* kT/h^2)^{3/2} \quad (4)$$

$$N_v = 2(2\pi m_v^* kT/h^2)^{3/2} \quad (5)$$

де m_c^*, m_v^* – ефективна маса електрона в зоні

Таблиця 2

Значення параметрів, які використовувались при розрахунках констант K_a, K_b, K_i [1,2,15]

Сполука	Носії струму	$K = m_{ }^* / m_{\perp}^*$	m_{\perp}^* / m_0 (300 K)	m_T^* / m_0	α	E_g, eV	
						низькі температури	високі температури
PbTe	n	10	0,048		0,5	$0,182+4,5 \cdot 10^{-4}T$	0,38
	p	14	0,044	1,5	0,8		
PbSe	n	1,8	0,080		0,35	$0,157+4,5 \cdot 10^{-4}T$	0,36
	p	2,0	0,068	0,9	0,45		
PbS	n	1,3	0,160			$0,275+4,5 \cdot 10^{-4}T$	0,45
	p	1,4	0,150				

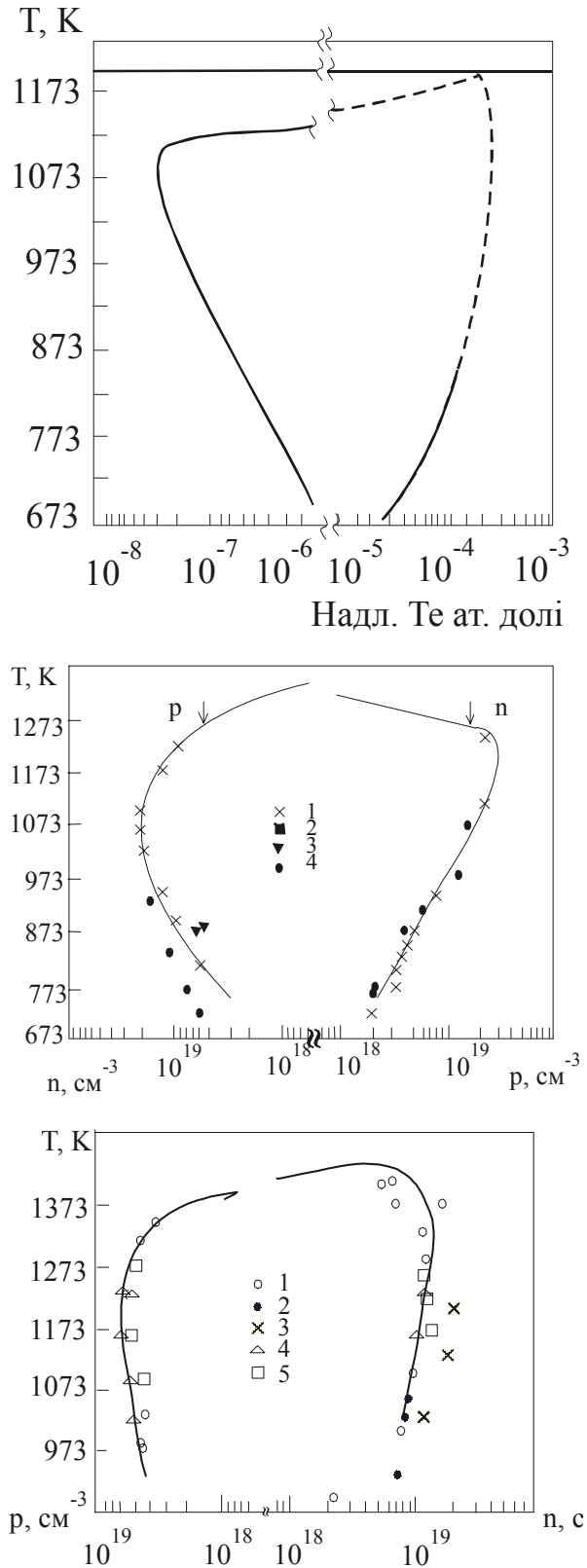


Рис. 1. Область гомогенності PbTe (а), PbSe (б), PbS (в) [2]

провідності і дірки в валентній зоні відповідно, m_0 – маса вільного електрона.

Температурну залежність ефективної маси густини станів для електронів і легких

дірок визначали за формулою

$$m^*(T) = g^{2/3} K^{1/3} \cdot m_{\perp}^* \cdot m_0 (T/300)^{\alpha} \quad (6)$$

де $K = m_{\parallel}^* / m_{\perp}^*$; $g_c = g_v = 4$

Вважали, що ефективна маса важких дірок не залежить від температури.

Значення параметрів, які використовувались при розрахунках наведені в таблиці 2.

Константу рівноваги реакції збудження власної провідності одержимо з виразу

$$K_i = N_c N_v \cdot \exp(-E_g/kT). \quad (7)$$

де E_g – ширина забороненої зони.

На відміну від більшості напівпровідників в халькогенідів свинцю

температури (рис. 1) виразами (1). Результати оцінки $\Delta n_i K^0$ наведені в таблиці 3.

III. Результати і їх обговорення

Використовуючи знайдені значення констант можна, виходячи з моделі дефектоутворення (таблиця 1) розраховувати залежності концентрації дефектів (міжвузлових атомів свинцю $[Pb_i^+]$,

Таблиця 3

Константи рівноваги $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ утворення атомних дефектів у халькогенідах свинцю PbX ($X - S, Se, Te$)

№ п/п	K_a		K_b		K_i		K_F		$K_{X_2, V}$		При-мітка
	$K_0, \text{см}^{-3}$	$\Delta H, \text{eV}$	$K_0, \text{см}^{-3}$	$\Delta H, \text{eV}$	$K_0, \text{см}^{-6}$	$\Delta H, \text{eV}$	$K_0, \text{см}^{-6}$	$\Delta H, \text{eV}$	$K_0, \text{см}^{-6}, \text{Па}^{-1/2}$	$\Delta H, \text{eV}$	
PbTe											
1	$1,1 \cdot 10^{20}$	0,14	$1,1 \cdot 10^{20}$	0,14	$3,0 \cdot 10^{39}$	0,52	$6,4 \cdot 10^{47}$	3,07	$4,1 \cdot 10^{18}$	0,19	[11]
2	$6,5 \cdot 10^{20}$	0,14	$6,5 \cdot 10^{20}$	0,14	$1,1 \cdot 10^{41}$	0,58	$2,2 \cdot 10^{46}$	2,47	$1,8 \cdot 10^{17}$	0,11	[9]
3	$3,5 \cdot 10^{20}$	0,18	$3,5 \cdot 10^{20}$	0,18	$3,5 \cdot 10^{38}$	0,45	$2,8 \cdot 10^{48}$	2,96	$3,0 \cdot 10^{19}$	0,45	*
4	$3,5 \cdot 10^{20}$	0,18	$1,1 \cdot 10^{21}$	0,13	$2,2 \cdot 10^{41}$	0,62	$8,9 \cdot 10^{47}$	3,05	$9,6 \cdot 10^{18}$	0,51	**
PbSe											
5	$1,8 \cdot 10^{21}$	0,14	$1,8 \cdot 10^{21}$	0,14	$7,8 \cdot 10^{41}$	0,95	$1,1 \cdot 10^{42}$	2,12	$5,7 \cdot 10^{19}$	0,22	[9]
6	$2,1 \cdot 10^{20}$	0,14	$2,1 \cdot 10^{20}$	0,14	$1,1 \cdot 10^{40}$	0,59	$6,7 \cdot 10^{43}$	2,11	$3,5 \cdot 10^{17}$	0,21	[12]
7	$6,6 \cdot 10^{21}$	0,11	$6,6 \cdot 10^{21}$	0,11	$4,4 \cdot 10^{39}$	0,57	$3,0 \cdot 10^{40}$	2,30	$2,0 \cdot 10^{15}$	0,26	*
8	$6,6 \cdot 10^{21}$	0,11	$4,9 \cdot 10^{20}$	0,12	$8,2 \cdot 10^{40}$	0,63	$4,1 \cdot 10^{41}$	2,29	$2,7 \cdot 10^{16}$	0,25	**
PbS											
9	$1,4 \cdot 10^{21}$	0,14	$1,4 \cdot 10^{21}$	0,14	$4,8 \cdot 10^{41}$	1,0	$2,1 \cdot 10^{42}$	2,5	$1,5 \cdot 10^{16}$	0,50	[6]
10	$1,5 \cdot 10^{20}$	0,12	$1,5 \cdot 10^{20}$	0,12	$2,3 \cdot 10^{40}$	0,83	$5,8 \cdot 10^{40}$	1,80	$4,3 \cdot 10^{16}$	0,20	*

*) – легкі дірки;

***) – важкі дірки.

ширина забороненої зони в області низьких температур лінійно зростає, а при температурах вищих 500 К лінійність температурної залежності порушується і ширина забороненої зони прямує до сталого значення (таблиця 2).

Отримавши таким чином константи K_a , K_b , K_i , значення констант K_F , $K_{X_2, V}$ знайшли апроксимуючи експериментальні залежності границь області гомогенності від

вакансій свинцю $[V_{Pb}^-]$ та концентрації носіїв струму $n(p)$ від температури відпалу та парціального тиску пари халькогену, а також температуру термодинамічного п-р переходу. Аналіз проведених розрахунків показав, що уточнені константи рівноваги дають більш точне співпадання розрахованої температури термодинамічного п-р переходу з експериментом.

[1] Ю.М.Равич, Б.А.Ефимова, Н.А.Смирнов, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS, Наука, М. (1968)
 [2] Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шалимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. Наука, М. (1975).

- [3] И.М.Раренко, Д.М. Фрейк. *Полупроводниковые материалы и приборы инфракрасной техники*. ЧДУ, Черновцы (1980).
- [4] Ф.Ф.Сизов. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе // *Зарубеж. электрон. техника*, **24**, сс.3-48 (1977).
- [5] Н.Holloway. Thin Films IV-VI semiconductor photodiodes // *Phys. Thin Films*, **11**, pp.105-203 (1980).
- [6] Ф.Крегер, Химия несовершенных кристаллов, Мир, М. (1969).
- [7] В.П.Зломанов, О.В.Матвеев, А.В.Новоселова. Физико-химическое исследование селенида свинца // *Вестник МГУ. Химия*, **5**, сс.81-89 (1967).
- [8] В.П.Зломанов, О.В.Матвеев, А.В.Новоселова. Определение констант равновесий дефектов в селениде свинца // *Вестник МГУ. Химия*, **6**, сс.67-71 (1968).
- [9] А.В.Новоселова, В.П.Зломанов. Физико-химическое исследование селенида свинца // *Неорганические материалы*, **3(8)**, сс.1323-1329 (1967).
- [10] А.М.Гаськов, О.В.Матвеев, В.П.Зломанов, А.В.Новоселова. Исследование теллурида свинца // *Неорганические материалы*. **4(11)**, сс. 1889-1894 (1969)
- [11] А.М.Гаськов, В.П.Зломанов, А.В.Новоселова. Область гомогенности теллурида свинца // *Неорганические материалы*. **15(8)**, сс.1476-1478 (1979)
- [12] В.П.Зломанов, А.М.Гаськов. Собственные и примесные дефекты в соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ // *Рост полупроводниковых кристаллов и плёнок: новые методики, критерии функциональной пригодности материалов, Новосибирск*, сс.116-133 (1984).
- [13] В.П.Зломанов. *P-T-диаграммы двухкомпонентных систем*. МГУ, М. (1980).
- [14] В.П.Зломанов, А.В.Новоселова. *P-T-диаграммы состояния системы металл-халькоген*. Наука, М. (1987).
- [15] Е.Д. Девяткова, В.А.Саакян. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $PbTe_xSe_{1-x}$ // *ФТТ*. **10(5)**, сс. 1563–1565 (1968).

Calculation of equilibrium constants quasichemistry of reactions of formation of own nuclear defects in of lead halcogenides on the basis of an experimental data about limits of area of a homogeneity

V.V. Prokopiv, M.V. Pytz

Physico-chemical institute at Precarpathian university by V Stefanyk, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

It is updated values of equilibrium constants of the quasichemistry reactions formation of own nuclear defects in lead halcogenides PbX ($X - S, Se, Te$) on the basis both of theoretical calculates with statistics of ungenerate semiconductors and approaching experimental results of limits area homogeneity determination of the theoretical models. The temperature relation of the gap width and effective mass both and being of weight holes at the lead halcogenides are a allowed.