

УДК 535.3, 535.51

М.О. Галушак², А.Д. Фреїк¹, Л.Р. Павлюк², В.В. Прокопів¹, В.М. Бойчук¹
Дефектна підсистема селеніду свинцю, легованого талієм

¹Прикарпатський університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: prk@pu.if.ua

²Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська 15, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Виконано кристалохімічний розрахунок рівноважної концентрації дефектів у електронних кристалах PbSe, легованих талієм. На основі порівняння експериментальних і теоретичних результатів, а також даних термодинамічних підходів, визначено константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення вакансій селену (V_{Se}^{2+}) і міжвузлового талію (Tl_1^-).

Ключові слова: селенід свинцю, кристалохімія, термодинаміка, легування, константа рівноваги.

Стаття постуила до редакції 10.05.2001 ; прийнята до друку 15.06.2001

I. Вступ

Халькогеніди свинцю – перспективні матеріали для використання у пристроях інфрачервоної техніки (приймальні і випромінювальні системи) та термоелектричних перетворювачах [1,2]. Селенід свинцю характеризується достатньо вузькою двосторонньою областю гомогенності (0,1 ат. %), зміщеною як на боці надлишку селену, так і на боці надлишку свинцю [3,4]. Останнє визначає різний тип провідності і величину концентрації носіїв струму. Встановлено [4], що надстехіометричний свинець веде до утворення вакансій у аніонній підгратці (V_{Se}^{2+}) і обумовлює n-тип провідності, а надстехіометричний селен – вакансій у катіонній підгратці (V_{Pb}^{2-}) і обумовлює діркову провідність. Легування талієм халькогенідів свинцю обумовлює появу вузької полоси домішкових станів у валентній зоні, яка відповідає концентраціям дірок $5 \cdot 10^{19}$ - $1 \cdot 10^{20}$ см⁻³ [5].

При цьому стає можливим одержання напівпровідникового матеріалу із надзвичайно низькими холлівськими концентраціями (10^{12} - 10^{16} см⁻³).

На основі термодинамічних розрахунків, виконаних авторами [5], визначено ентальпію утворення вакансій селену і енергію акцепторних рівнів талію.

Нами для дослідження особливостей дефектної підсистеми у кристалах n-PbSe при їх легуванні талієм запропонований кристалохімічний підхід.

II. Методика експерименту і результати

Взірці для досліджень підготовлювалися методом гарячого пресування із наступним гомогонізованим відпалом при 920 K на протязі 100 год. [5]. Концентрація талію у шихті складала до 0,8 ат. %, при варіюванні надстехіометричного свинцю у межах до

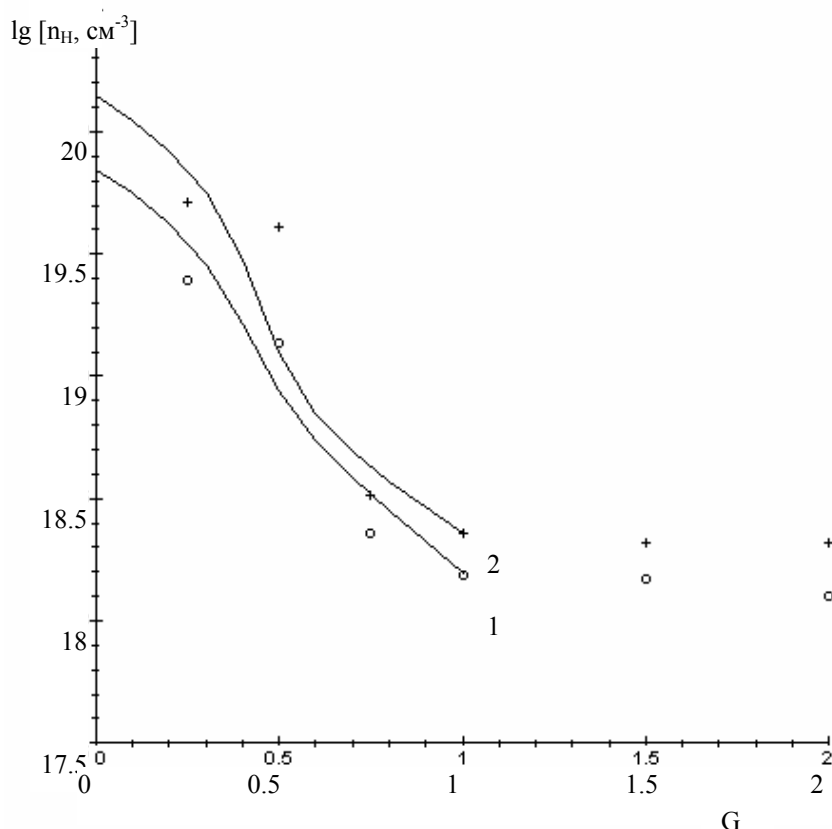


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму у кристалах PbSe:Тl від концентрації надлишкового свинцю ($G=N_{Pb}/N_{Tl}$) для вмісту талію N_{Tl} , ат. %:
1 – 0,4; 2 – 0,8 (o, + – експеримент; – – розрахунок).

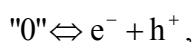
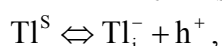
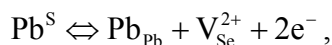
1,6 ат. %.

На основі проведених холлівських вимірювань встановлено, що домішка талію обумовлює акцепторну дію, причому концентрація дірок на порядок менша, ніж концентрація талію N_{Tl} . Введення надстехіометричного свинцю у межах до 0,8 ат. % призводить до зменшення концентрації дірок (рис. 1). Зауважимо, що при вмісті надстехіометричного свинцю у шихті від 0,8 до 1,6 ат. %, яка дорівнює або

більша від концентрації талію, не відмічено зміни концентрації дірок (рис. 1).

III. Кристалохімія дефектної підсистеми PbSe:Тl

Рівноважний стан дефектної підсистеми у кристалах n-PbSe збагачених свинцем і легованих талієм можна описати такими кристалохімічними співвідношеннями:



$$K_{Se} = [V_{Se}^{2+}] \cdot n^2 / [Pb^S]; \quad (I)$$

$$K_{Tl} = [Tl_i^{-}] \cdot p / [Tl^S]; \quad (II)$$

$$K_i = n \cdot p. \quad (III)$$

Тут реакція (I) описує перехід надлишкового свинцю у катіонну підґратку PbSe. При цьому утворюються позитивні двозарядні вакансії селену (V_{Se}^{2+}). Реакція

(II) описує перехід талію з твердої фази у міжвузля кристалічної структури PbSe із утворенням однозарядних акцепторів (Tl_i^{-}) і дірок h^{+} . Реакція (III) описує власну

провідність.

Рівняння електронейтральності, за умов запропонованої дефектної підсистеми, буде мати вигляд:

$$n + [Tl_i^-] = p + 2[V_{Se}^{2+}]. \quad (IV)$$

Беручи до уваги, що концентрація надлишкового свинцю у зразку N_{Pb} чисельно дорівнює сумі концентрації свинцю у вільній фазі $[Pb^S]$ і концентрації вакансій селену $[V_{Se}^{2+}]$:

$$N_{Pb} = [Pb^S] + [V_{Se}^{2+}], \quad (1)$$

а талію

$$N_{Tl} = [Tl_i^-] + [Tl^S], \quad (2)$$

відповідно, одержимо для концентрацій вакансій селену і міжвузлового талію:

$$[V_{Se}^{2+}] = N_{Pb} / (1 + n^2 / K_{Se}), \quad (3)$$

$$[Tl_i^-] = N_{Tl} / (1 + K_i / K_{Tl} \cdot n). \quad (4)$$

На основі одержаних співвідношень (3) і (4) рівняння електронейтральності (IV) набуде вигляду:

$$n + N_{Tl} / (1 + K_i / K_{Tl} \cdot n) = 2 \cdot N_{Pb} / (1 + n^2 / K_{Se}) + K_i / n. \quad (5)$$

Отриманий вираз (5) є рівнянням п'ятого степеня відносно n і визначає залежність концентрації електронів від концентрації надлишкового свинцю та талію.

Маючи на увазі, що холлівська концентрація носіїв струму пов'язана із концентраціями електронів і дірок співвідношенням

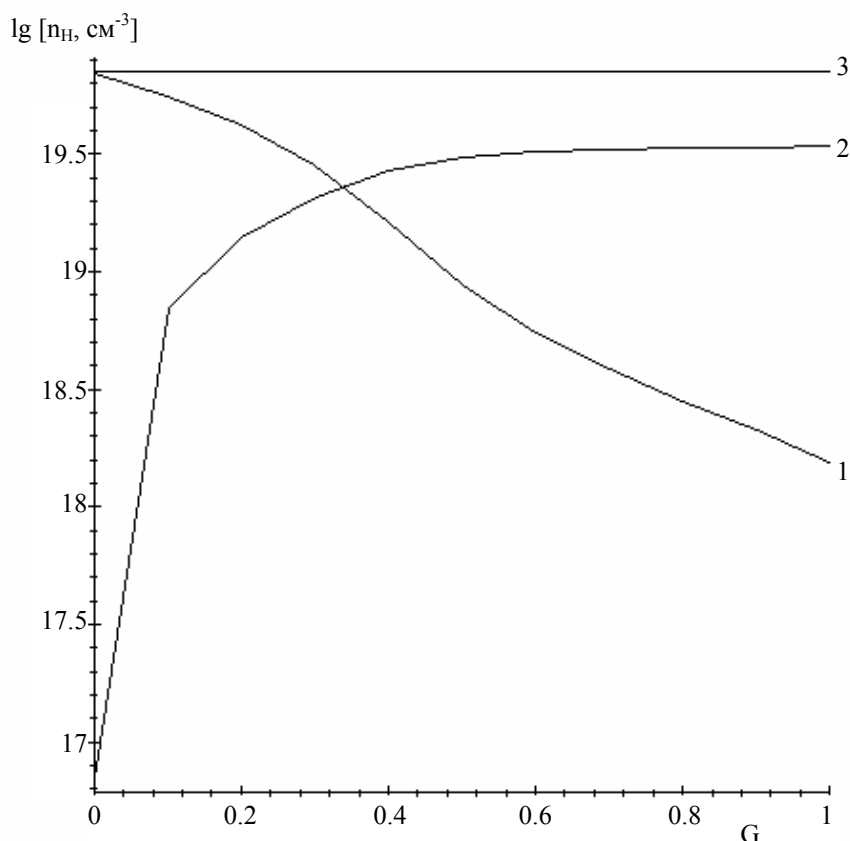


Рис. 2. Теоретичні залежності холлівської концентрації (1 – n_H), концентрації вакансій селену (2 – (V_{Se}^{2+})) та міжвузлового талію (3 – (Tl_i^-)) у PbSe:Tl від вмісту свинцю ($G=N_{Pb}/N_{Tl}$).
Вміст талію $N_{Tl}=0,4$ ат. %.

$$n_H = n - p, \text{ а } p = K_i / n \quad i$$

$$n_H = n(1 - K_i n^{-2}), \quad (6)$$

можна знайти залежності експериментально визначеної концентрації носіїв струму, а також концентрації дефектів $[V_{Se}^{2+}]$ і $[TI_i^-]$ від відношення $G = N_{Pb} / N_{TI}$ (Рис. 1, 2).

IV. Обговорення результатів

Експериментальні дані для PbSe:TI знаходяться у доброму кількісному погодженні із результатами кристалохімічного розрахунку (рис. 1) при наступних значеннях констант рівноваги K_{TI} і K_{Se} ($K = K^0 \exp(-\Delta H / kT)$):

– для міжвузлового талію (TI_i^-) K_{TI}

$$K_{TI}^0 = 5,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}, \Delta H_{TI} = 0,14 \text{ еВ};$$

– для вакансій селену (V_{Se}^{2+}) K_{Se}

$$K_{Se}^0 = 2,3 \cdot 10^{41} \text{ см}^{-6}, \Delta H_{Se} = 0,88 \text{ еВ}.$$

Слід зауважити, що за умов сталої концентрації міжвузлового талію, збільшення надстехіометричного свинцю на

початкових етапах веде до зростання концентрації вакансій свинцю (рис. 2), які чинять компенсуючу донорну дію. Це і обумовлює зменшення концентрації основних носіїв у р-PbSe (рис. 1). При значному збільшенні свинцю у PbSe, який виходить за межі розчинності, концентрація вакансій виходить на сталі значення і у подальшому не змінюється (рис. 2).

V. Висновки

1. Запропоновано кристалохімічний механізм процесу легування селеніду свинцю талієм при наявності надстехіометричного свинцю.

2. Показано, що легуючий талій у кристалах PbSe розміщений у міжвузлях і виступає однозарядним акцептором (TI_i^-).

3. Визначено константи рівноваги і ентальпії реакцій утворення міжвузлового талію і вакансій селену.

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е.Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединения $A^{IV}B^{VI}$* , Наука, М. (1975).
- [2] И.М. Раренко, Д.М. Фреик. *Полупроводниковые материалы и приборы инфракрасной техники*, ЧДУ, Черновцы (1980).
- [3] В.П. Зломанов. *P-T-x-диаграммы двухкомпонентных систем*, МГУ, М. (1980).
- [4] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* , Плай, Івано-Франківськ (2000).
- [5] Л.И. Бытинский, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация акцепторов вакансиями в сульфиде и селениде свинца, легированных таллием // *ФТП*, **14**(1), сс. 74-79 (1980).

М.О. Galuschak², А.Д. Freik¹, Л.Р. Pavlyuk², В.В. Prokopiv¹, В.М. Boychuk¹

Defect Subsystem of Thallium Doped Lead Selenide

¹Vasyl Stefanyk Prekarpathian University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: prk@pu.if.ua
²Ivano-Frankivsk State University of the oil and gas,
15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

Is lead crystallo-quazychemistry calculation of an equilibrium concentration of defects in electronic crystals PbSe, doped by thallium. On the basis of comparison of experimental and theoretical results, and also datas of the thermodynamic approaches, is spotted equilibrium constants quazychemistry of responses of formation of vacancies of a selenium (V_{Se}^{2+}) and interlattice of thallium (TI_i^-).