

УДК 621.315.592

М.О. Галушак, Л.Р. Павлюк, В.М. Бойчук¹, Г.Д. Матеїк, А.М. Яцура¹
Квазіхімія дефектів у телуриді свинцю, легованих талієм

*Івано-Франківський національний університет нафти і газу
вул. Карпатська 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна,
¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського університету ім. Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000 Україна*

Запропоновано квазіхімічний розрахунок рівноважної концентрації дефектів у кристалах PbTe, легованих талієм. На основі порівняння експериментальних даних із результатами розрахунків визначено константи рівноваги квазіхімічних реакцій для вакансій телуру (V_{Te}^{2+}) та міжвузлового талію (Tl_i^-).

Ключові слова: телурид свинцю, квазіхімія, дефекти, легування, константа рівноваги.

Стаття поступила до редакції 10.10.2001; прийнята до друку 21.01.2001.

I. Вступ

Точкові дефекти і їх асоціати суттєво впливають на електричні властивості напівпровідників. Встановлено [1,2], що телурид свинцю характеризується областю гомогенності, яка зміщена як на боці металу, так і на боці халькогену. При цьому, надстехіометричний свинець веде до утворення вакансій в аніонній підгратці і обумовлює n-тип провідності, а надстехіометричний телур – вакансій у катіонній підгратці і p-тип провідності відповідно [3,4]. При введенні до кристалу електрично активних домішок має місце збільшення розчинності власних атомних дефектів кристалічної ґратки, які компенсують легуючу дію цих домішок [5,6]. Авторами [7] методами мінімізації термодинамічного потенціалу досліджено явище самокомпенсації в PbTe, легованого Tl із надлишком свинцю.

В даній роботі для пояснення процесів легування PbTe талієм використано метод квазіхімічних реакцій.

II. Методика експерименту і результати

Взірці для досліджень підготовлювалися методом гарячого пресування із наступним гомогонізуючим відпалом [6]. Концентрація талію у шихті складала до 2,0 ат. %, при варіюванні надлишкового свинцю до 4,0 ат. %.

На основі проведених холлівських вимірювань встановлено, що домішка талію обумовлює акцепторну дію (рис. 1).

При цьому, взірці PbTe із надлишком Pb і незначною кількістю домішки (до 0,05 ат. % Tl) мають ще n-тип провідності. Подальше введення талію обумовлює інверсію типу провідності з n- на p-тип і подальший початковий ріст концентрації дірок (рис. 1).

Слід зауважити, що ріст концентрації дірок у телуриді свинцю спостерігається у невеликому концентраційному інтервалі значень домішки – 0,06-0,5 ат. % Tl. Дальше має місце насичення величини концентрації дірок (рис. 1).

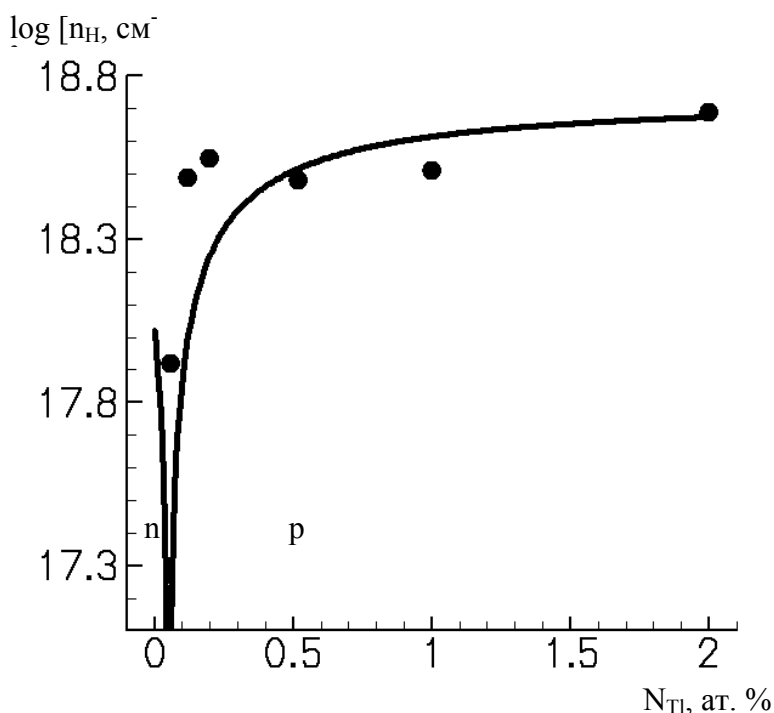


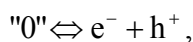
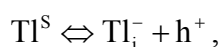
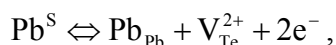
Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму PbTe:Тl від вмісту легуючої домішки талію N_{Тl} [71]

Введення надлишкового свинцю, величина якого залежить від вмісту легуючого елементу талію, спочатку призводить до зменшення концентрації дірок (рис. 2). Злом на цих залежностях (рис. 2) можна пов'язати із досягненням області гомогенності PbTe з домішкою талію, тобто із границею розчинності

надлишкового свинцю у PbTe:Тl.

III. Квазіхімічні рівняння дефектів

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



$$K_{\text{Te}} = [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] \cdot n^2 / [\text{Pb}^{\text{S}}]; \quad (\text{I})$$

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

$$K_{\text{i}} = n \cdot p. \quad (\text{III})$$

Тут реакція (I) описує перехід надлишкового свинцю у катіонну підгратку PbTe. При цьому утворюються позитивні двозарядні вакансії телуру ($\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$). Реакція (II) описує перехід талію з твердої фази у кристалічну структуру PbTe із утворенням однозарядних акцепторів (Tl_{i}^{-}) і дірок h^{+} . Реакція (III) описує власну провідність.

буде мати вигляд:

$$n + [\text{Tl}_{\text{i}}^{-}] = p + 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]. \quad (\text{IV})$$

Беручи до уваги, що концентрація надлишкового свинцю у зразку N_{Pb} чисельно дорівнює сумі концентрації свинцю у вільній фазі $[\text{Pb}^{\text{S}}]$ і концентрації вакансій телуру $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$:

Рівняння електронейтральності, за умов запропонованої дефектної підсистеми,

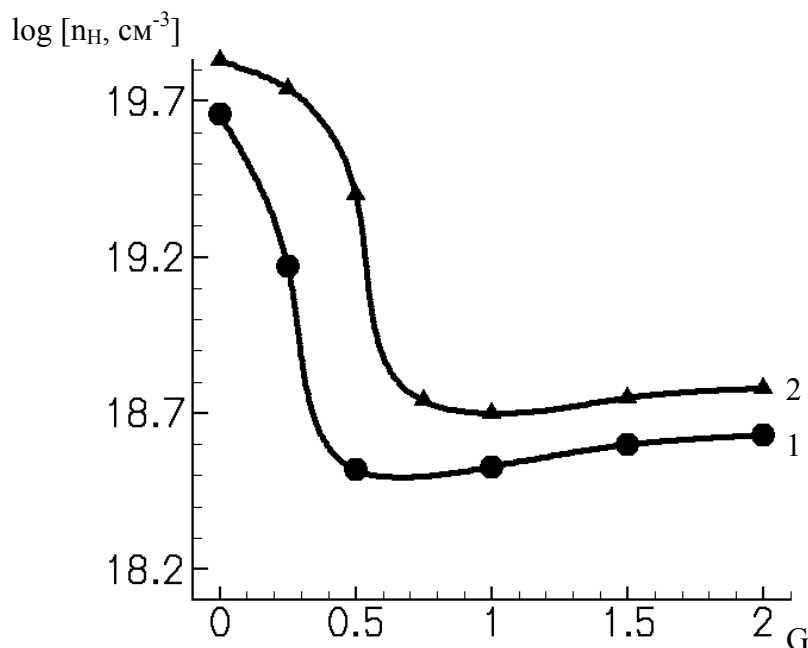


Рис. 2. Залежність концентрації носіїв струму n_H в PbTe:Тl від вмісту надлишкового свинцю G ($G = N_{Pb}/N_{Tl}$). N_{Tl} , ат. %: 1 – 1.0; 2 – 2.0 [7].

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

а талію відповідно,

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

одержимо для концентрацій вакансій телуру і іонізованого талію:

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

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

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

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

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

$$n_H = n - p, \quad p = K_i / n \quad \text{і} \quad (6)$$

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

можна знайти залежності експериментально визначеної концентрації носіїв струму, а також концентрації дефектів $[V_{Te}^{2+}]$ і $[Tl_i^-]$ від відношення $G = N_{Pb} / N_{Tl}$ (рис. 3), а також від концентрації легуючої домішки N_{Tl} (рис. 4). Просторові залежності досліджуваних величин зображено на

діаграмах (рис. 5).

IV. Обговорення результатів

Експериментальні дані PbTe:Тl (рис. 1, 2) погоджуються із результатами розрахунків методами квазіхімії (3, 4) за наступних значень констант рівноваги для температури $T = 950$ К:

– для іонізованого талію (Tl_i^-)

$$K_{Tl} = 2,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3};$$

– для вакансій телуру (V_{Te}^{2+})

$$K_{Te} = 3,1 \cdot 10^{37} \text{ см}^{-6}.$$

Зауважимо, що за умови сталої концентрації легуючої домішки талію, збільшення надлишкового свинцю на початкових етапах веде до зростання

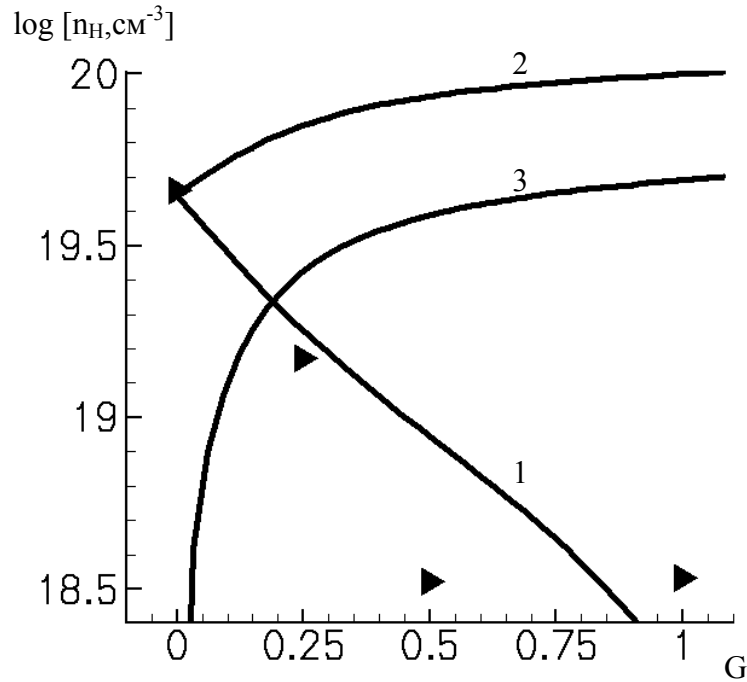


Рис 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 – n_H) і концентрації дефектів (2 – $[TI_i^-]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$) у PbTe від вмісту надлишкового свинцю G ($G = N_{Pb}/N_{TI}$). Δ – експеримент (холлівська концентрація носіїв струму). $N_{TI} = 1$ ат. %, $T = 973$ К.

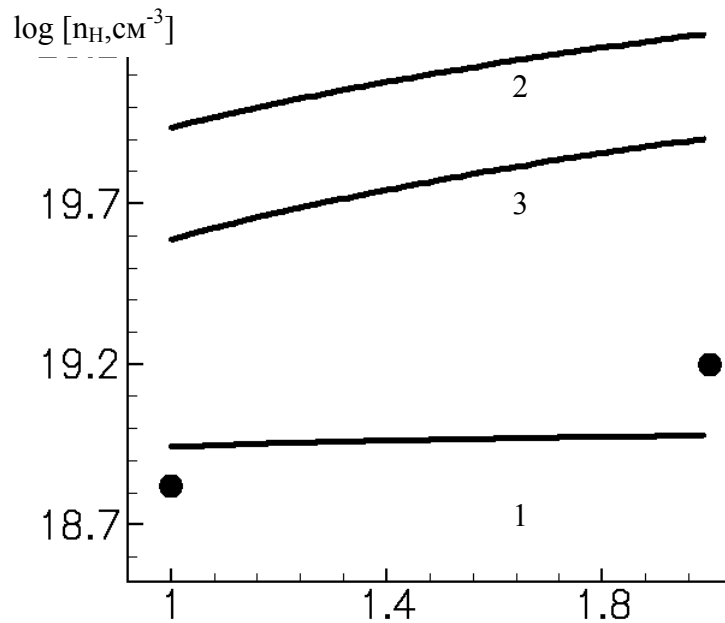


Рис 4. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (N_{TI} , ат.%) і концентрації дефектів (2 – $[TI_i^-]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$) у PbTe:TI від концентрації легуючої домішки талію (N_{TI}). \bullet – експеримент (холлівська концентрація носіїв струму). $G = 0,5$ ($G=N_{Pb}/N_{TI}$). $T = 923$ К.

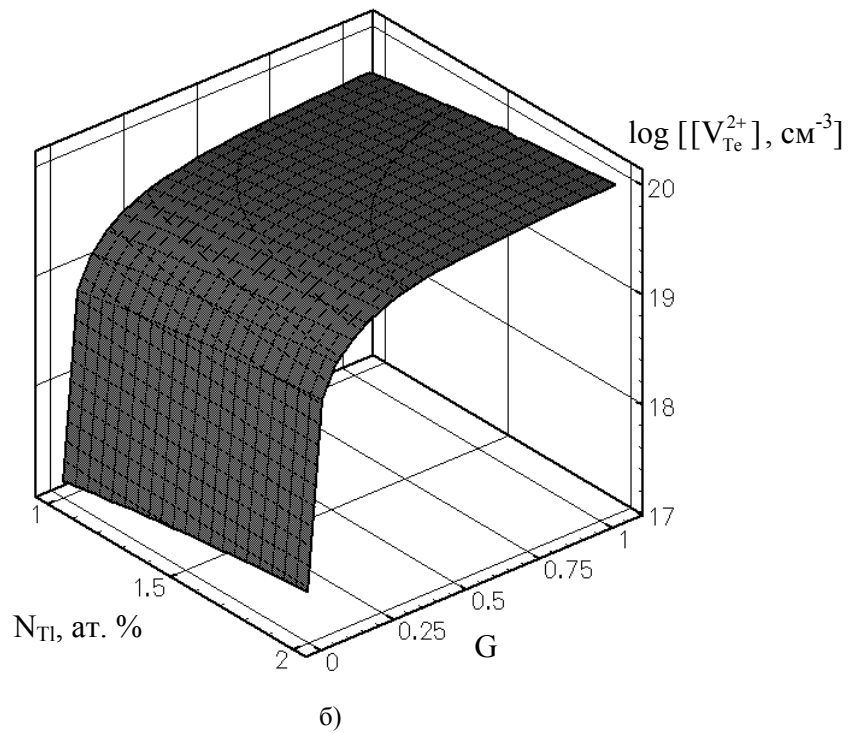
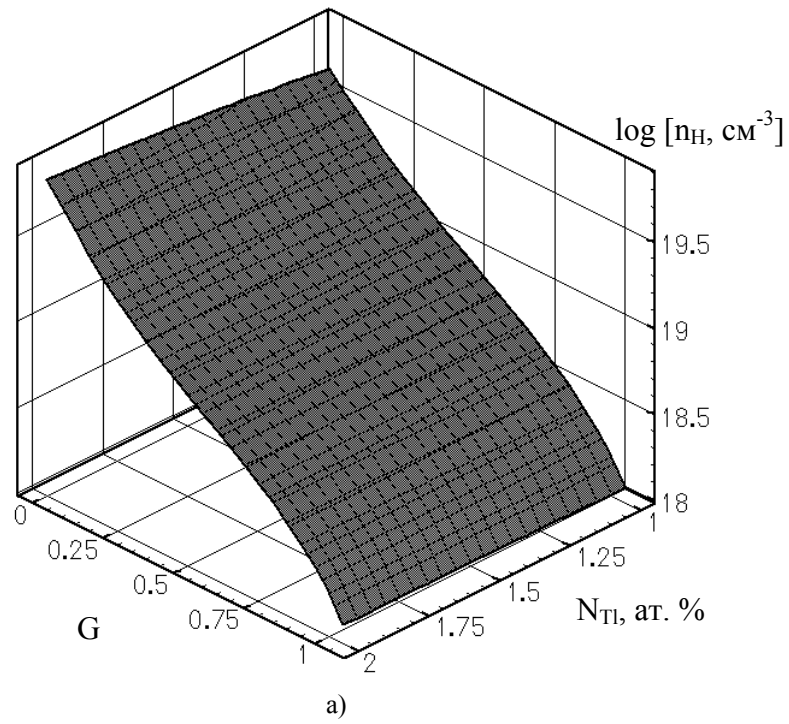


Рис. 5. Просторова залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H – а) і концентрації вакансій телуру ($[V_{\text{Te}}^{2+}]$ – б) у $\text{PbTe}:\text{Tl}$ від концентрації легуючої домішки талію (N_{Tl}) і G ($G = N_{\text{Pb}}/N_{\text{Tl}}$). $T = 923 \text{ K}$.

концентрації вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (рис. 3 – крива 3), які чинять компенсуючу донорну дію. Це і є причиною різкого зменшення концентрації основних носіїв у р-PbTe (рис. 2, рис. 3 – крива 1). При подальшому збільшенні вмісту надлишкового свинцю у PbTe за межі розчинності, концентрації вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ виходить на насичення (рис. 3 – крива 3, рис. 5, б). За цих умов надлишковий свинець не впливає на процеси дефектоутворення.

Показано, що легуючий талій у PbTe призводить до утворення вакансій телуру (V_{Te}^{2+}) та міжвузлового однозарядного талію (Tl_i^-) акцепторного типу.

Визначено константи рівноваги утворення вакансій телуру і міжвузлового талію у PbTe:Tl при 923 К.

*М.О. Галушчак – к.ф.-м.н., професор, директор інституту;
Л.Р. Павлюк – аспірант;
В.М. Бойчук – аспірант;
Г.Д. Матеїк – к.ф.-м.н., доцент;
А.М. Яцура – аспірант.*

V. Висновки

Запропоновано квазіхімічні рівняння утворення дефектів у PbTe:Tl.

- [1] В.И. Фистуль. *Физика и химия полупроводников*. Металлургия, М. (1995).
- [2] С.В. Буляровський, В.И. Фистуль. *Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках*. Наука, М. (1997).
- [3] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. (1975).
- [4] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушчак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плаї. Івано-Франківськ (2000).
- [5] Л.И. Быжинский, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация акцепторов вакансиями в сульфиде и селениде свинца, легированных таллием // *Физ. и техника полупроводников*. 14 (1), сс. 74-79 (1980).
- [6] V.J. Galuschak, A.D. Freik, L.R. Pavlyuk, V.V. Prokopiv, V.M. Boychuk. Defect subsystem of thallium doped lead selenide // *Phys. and Chem of Solid State*. 2(3), pp. 421-424 (2001).
- [7] М.К. Житинская, В.И. Кайданов, С.А. Немов, Л.А. Афанасева. Особенности явления самокомпенсации в PbTe<Tl, Pb_{изб}>. *Физ. и техника полупроводников*. 22(11), сс. 2043-2045 (1988).

М.О. Galushchak, L.R. Pavlyuk, V.M. Boychuk¹, G.D. Mateik, A.M. Yatsura¹

Quasichemistry of Defects on Lead Tellurides, Doped by Tallium

*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15, Karpatska St., Ivano-Frankivsk, 76000
¹Vasyl Stefanyk Prekarpathian University
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76000*

Is offered quasichemistry calculation of an equilibrium defects concentration in crystals PbTe, doped tallium. On the basis of comparison of experimental datas with results of calculations is spotted equilibrium constants quasichemistry reactions for vacancies of a tellurium (V_{Te}^{2+}) and unlattice tallium (Tl_i^-).