

УДК 535.3, 535.5

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, Л.Р. Павлюк<sup>2</sup>, М.І. Белей<sup>3</sup>, Г.Д. Матеїк<sup>2</sup>, А.М. Яцура<sup>1</sup>

## Константи рівноваги і ентальпії утворення дефектів у кристалах телуриду і селеніду свинцю, легованих талієм і індієм

<sup>1</sup>Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,

<sup>3</sup>Коломийський інститут управління природними ресурсами

Запропоновано моделі дефектної підсистеми у кристалах PbTe і PbSe збагачених свинцем і легованих акцепторною домішкою (Tl), а також PbTe збагачених телуром і легованих донорною домішкою (In). Визначено константи рівноваги і ентальпії утворення дефектів. Отримано вирази, що визначають залежність концентрації носіїв струму і дефектів від надлишку, як власних компонентів (Pb, Te), так і легуючих елементів (Tl, In).

**Ключові слова:** телурид свинцю, селенід свинцю, дефекти, константи рівноваги, ентальпії.

*Стаття поступила до редакції 27.08.2002; прийнята до друку 23.09.2002*

### Вступ

Халькогеніди свинцю є базовими матеріалами для створення термоелектричних перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектру [1, 2].

Дефекти атомної кристалічної структури як власних, так і легованих напівпровідників у значній мірі визначають їх фізичні властивості [3, 4]. Тому дослідження фізики, хімії та інженерії атомних дефектів залишаються актуальними проблемами матеріалознавства. Із літературних джерел відомо [5, 7], що домішки елементів III групи Періодичної таблиці у напівпровідникових кристалах сполук  $A^{IV}B^{VI}$  по різному впливають на енергетичний спектр електронів. Спільною особливістю є стабілізація (піннінг) хімічного потенціалу на домішкових рівнях. Так, талій у халькогенідах свинцю утворює резонансні стани всередині валентної зони і являється акцептором [6]. Індій, залежно від вмісту, створює різні стани у зоні провідності поблизу її краю і виявляє донорну дію [5]. При цьому встановлено, що введення електрично активних елементів збільшує розчинність власних дефектів кристалічної ґратки, які компенсують легуючу дію домішки – явище самокомпенсації [8-10].

При дослідженні дефектної підсистеми у напівпровідникових сполуках  $A^{IV}B^{VI}$  використовують як термодинамічні підходи, які ґрунтуються на мінімізації вільної енергії Гіббса [8-10], так і квазіхімічний аналіз на основі закону діючих мас [3].

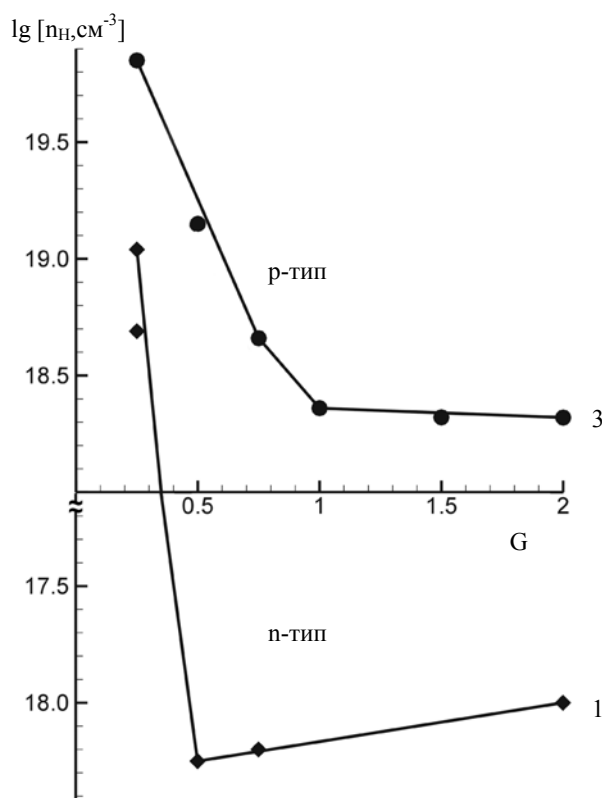
Не дивлячись на багаточисельні публікації із відмічених питань, ще до цих пір залишаються нез'ясованими механізми утворення дефектів, не визначені їх константи рівноваги та ентальпії для випадку легованих матеріалів. Наукова сторона питання потребує належної систематизації експериментальних результатів та їх теоретичного обґрунтування.

У роботі на основі квазіхімічного підходу та використання результатів термодинамічного аналізу запропоновано механізми процесів дефектоутворення у легованих PbTe і PbSe.

### Експеримент і його результати

Кристалічні зразки телуриду і селеніду свинцю, насичених свинцем і легованих талієм  $PbTe<Pb>:Tl$ ,  $PbSe<Pb>:Tl$ , а також телуриду свинцю, насичених телуром і легованих індієм  $PbTe<Te>:In$  отримували за керамічною технологією згідно [8-10]. Спочатку здійснювали гаряче пресування суміші компонентів відповідного складу, а гомогонізуючий відпал у вакуумі проводили при 920 K на протязі 100 год. Гартування до кімнатної температури проводили на повітрі. Вимірювання електричних параметрів зразків робили у постійних електричних і магнітних полях при 300 K. Вважали, що рівноважний стан дефектів у кристалах відповідає температурі гомогонізуючого відпалу.

Явище самокомпенсації вивчалася згідно [8-10] наступним чином. У кожній серії зразків із



**Рис. 1.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H = n - p$ ) від вмісту надлишкового свинцю  $G$  ( $G = N_{Pb}/N_{Tl}$ ) у зразках  $PbSe <Pb> : Tl$ . Концентрація талію у зразках  $N_{Tl}$ , ат. %: 1 – 0,2; 2 – 0,8 [8].

фіксованим значенням Tl (In) вивчалася залежність концентрації носіїв струму  $n_H$  (на основі виміряного значення сталої Холла  $R_H$  із співвідношення  $n_H = 1/eR_H$ ) від надлишкового свинцю (телуриду). Результати наведено на рис. 1-3.

На основі експериментальних результатів встановлено, що легування кристалів талієм обумовлює збільшення межі розчинності свинцю, що веде до зменшення концентрації дірок, а при малих дозах легування (0,1 ат. % для PbTe і 0,2 ат. % PbSe) і до зміни провідності з p- на n-тип. При цьому для  $PbTe <Te> : In$  з вмістом індію  $N_{In} \geq 0,25$  ат. % зразки мають електронний тип провідності, а при  $N_{In} \approx 0,1$  ат. % In спостерігається зміна типу провідності з n- на p-тип. На залежностях холлівської концентрації носіїв струму  $n_H$  від вмісту компонентів (свинцю для  $PbTe : Tl$  і  $PbSe : Tl$ ; телуру для  $PbTe : In$ ) для сталого вмісту домішки ( $N_{Tl}(N_{In}) = const$ ) спостерігається чітко виражена тенденція до насичення, що свідчить про досягнення межі області гомогенності з боку надлишку свинцю чи халькогену відповідно (рис. 1-3).

### Квазіхімічний і термодинамічний аналіз дефектної підсистеми

Кожний із пропонованих підходів дослідження рівноважних систем має як свої переваги, так і недоліки. Так, зокрема квазіхімічний метод

пов'язаний із аналізом великого числа реакцій і розрахункі відповідних констант рівноваги та ентальпій. Мінімізація термодинамічного потенціалу Гіббса дає можливість розрахувати рівноважну концентрацію носіїв тільки за умов чітко визначеної моделі дефектної підсистеми. Поєднання цих двох підходів дає можливість більш однозначної інтерпретації результатів експерименту. Зауважимо, що у роботах авторів [8-10] використано тільки термодинамічний підхід.

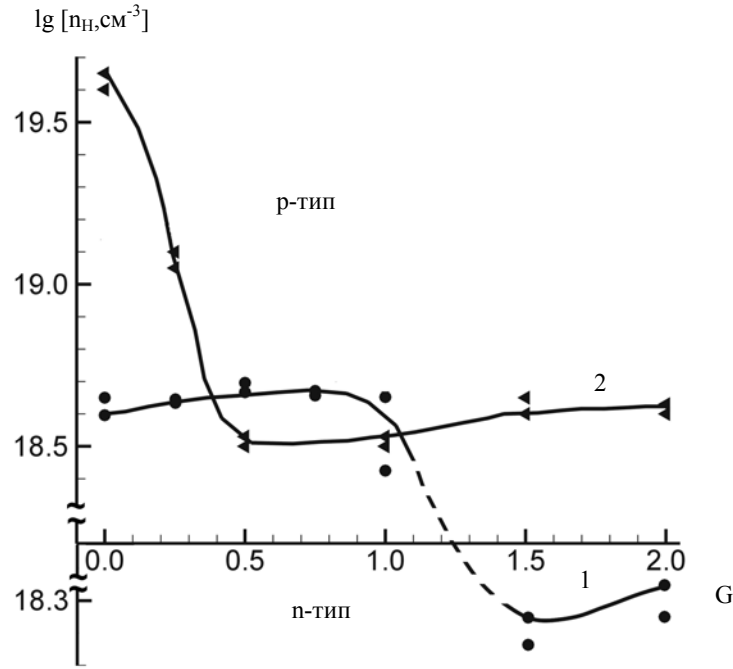
**Кристали  $PbSe <Pb> : Tl$ .** Рівноважний стан дефектної підсистеми при заданих температурі відпау  $T$ , концентрації надлишкового свинцю  $[Pb^S]$  і домішки  $[Tl^S]$  у твердій (S) фазі описується системою квазіхімічних рівнянь (I)-(IV) (табл. 1).

Тут реакція (I) описує утворення вакансій селену ( $V_{Se}^{2+}$ ) при переході свинцю із вільної фази ( $Pb^S$ ) на місце свинцю ( $Pb_{Pb}$ ) у вузлі кристалічної ґратки. При цьому вивільнюються два електрони ( $e^-$ ). Реакція (II) – перехід талію ( $Tl^S$ ) у міжвузля ( $Tl_i^-$ ) – іонізацію з утворенням дірки ( $h^+$ ), а (III) і (IV) – власну провідність і умову електронейтральності відповідно.

Концентрація вакансій  $[V_{Se}^{2+}]$  і міжвузлового талію  $[Tl_i^-]$ , а також електронів  $n$  визначаються із співвідношень (1)-(3).

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

$$[Tl_i^-] = N_{Tl} / (1 + K_i / K_{Tl} \cdot n), \quad (2)$$



**Рис. 2.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H=p-p$ ) від вмісту надлишкового свинцю  $G$  ( $G=N_{Pb}/N_{Tl}$ ) у зразках  $PbTe<Pb>:Tl$ . Концентрація талію у зразках  $N_{Tl}$ , ат. %: 1 – 0,05; 2 – 1,0 [9].

$$n + N_{Tl} / (1 + K_i / K_{Tl} \cdot n) = 2 \cdot N_{Pb} / (1 + n^2 / K_{Se}) + K_i / n. \quad (3)$$

Тут  $N_{Pb} = [Pb^S] + [V_{Te}^{2+}]$ ,  $N_{Tl} = [Tl_i^-] + [Tl^S]$ , де  $[Pb^S]$ ,  $[Tl^S]$  – концентрації свинцю і талію відповідно у вільній фазі.

Холлівська концентрація носіїв  $n_H = n-p$ , що визнається на експерименті, з врахуванням (IV) – (табл. 1) буде

$$n_H = n \cdot (1 - K_i / n). \quad (4)$$

Термодинамічний потенціал Гіббса  $\Phi$  даної дефектної системи буде визначатися

$$\Phi = \Delta H_{Se} \cdot [V_{Se}^{2+}] - T \cdot S + \Phi_e, \quad (5)$$

де  $\Delta H_{Se}$  – ентальпія утворення вакансії селену,  $S$  – конфігураційна ентропія,  $\Phi_e$  – термодинамічний потенціал електронів. На основі мінімуму термодинамічного потенціалу

$$\frac{\partial \Phi}{\partial [V_{Se}^{2+}]} = 0$$

знаходимо, що холлівська концентрація  $n_H$  рівна:

**Таблиця 1**

Квазіхімічні реакції, константи рівноваги ( $K = K^0 \exp(-\Delta H / kT)$ ) і ентальпії ( $\Delta H$ ) утворення дефектів у кристалів  $PbSe<Pb>:Tl$ .

№	Реакція	Константа	$K^0$	$\Delta H$ , eB
I	$Pb^S \Leftrightarrow Pb_{Pb} + V_{Se}^{2+} + 2e^-$	$K_{Se} = [V_{Se}^{2+}] \cdot n^2 / [Pb^S]$	$2,3 \cdot 10^{41}$ , см <sup>-6</sup>	0,88
II	$Tl^S \Leftrightarrow Tl_i^- + h^+$	$K_{Tl} = [Tl_i^-] \cdot p / [Tl^S]$	$5,8 \cdot 10^{21}$ , см <sup>-3</sup>	0,14
III	$"0" \Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$1,13 \cdot 10^{40}$ , см <sup>-6</sup>	0,59
IV	$n + [Tl_i^-] = p + 2 \cdot [V_{Se}^{2+}]$			

$$n - p = n_i \cdot \frac{([Tl_i^-]/[Tl_i^-]^* - 1)}{\sqrt{[Tl_i^-]/[Tl_i^-]^*}}, \quad (6) \quad \text{де}$$

$$[Tl_i^-]^* = 2 \cdot [V_{Se}^{2+}] = 2 \cdot N \cdot \frac{N_c}{N_v} \exp\left(\frac{E_g}{k_0 T} - \frac{\Delta H_{Se}}{k_0 T}\right), \quad (7)$$

концентрація талію, при якій має місце термодинамічний n-p-перехід ( $n-p=0$ ). Тут  $N_c$  і  $N_v$  – густини станів у зоні провідності і валентній зоні.

**Кристали PbTe<Pb>:Tl.** Дефектна підсистема характеризується не тільки двократно іонізованими вакансіями телуру ( $V_{Te}^{2+}$ ), і однократно негативно зарядженими міжвузловими атомами талію ( $Tl_i^-$ ), але ще позитивно зарядженими комплексами “вакансія телуру – іон талію”  $[V_{Te}^{2+} - Tl_i^-]^+$ . Тоді квазіхімічні рівняння утворення рівноважної концентрації дефектів при легуванні основної матриці PbTe як власними компонентами, так і домішкою талію, за заданих умов відпалу можна описати рівняннями (I)-(V) (табл. 2).

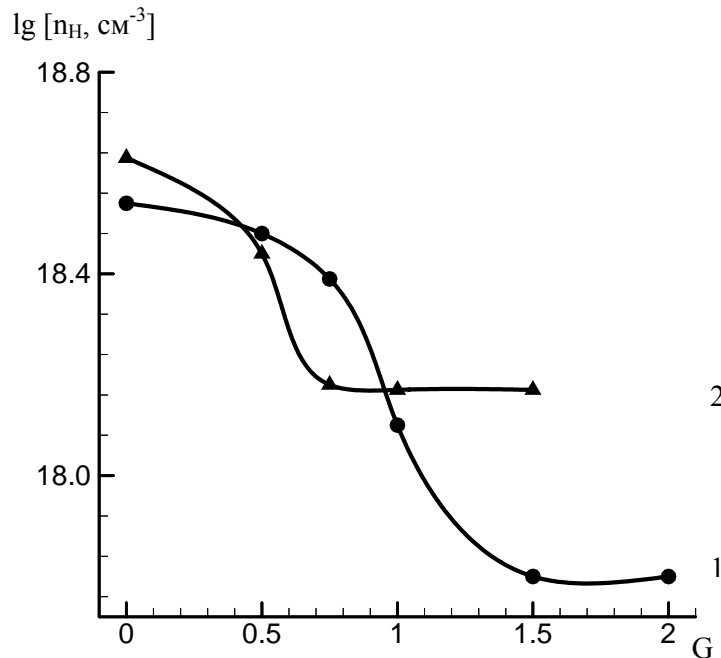
Беручи до уваги, що  $N_{Pb} = [Pb^S] + [V_{Te}^{2+}]$  та  $N_{Tl} = [Tl_i^-] + [Tl^S] + [V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+$ , для концентрацій дефектів одержимо:

$$[V_{Te}^{2+}] = N_{Pb} / (1 + n^2 / K_{V_{Te}}), \quad (8)$$

$$[Tl_i^-] = N_{Tl} / (1 + K_i / K_{Tl} \cdot n + K_k \cdot [V_{Te}^{2+}]), \quad (9)$$

$$[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ = K_k \cdot [V_{Te}^{2+}] \cdot [Tl_i^-]. \quad (10)$$

Враховуючи рівняння електронейтральності (V) (табл. 3), а також (8)-(10) можна визначити залежність концентрації електронів від надлишкового свинцю ( $N_{Pb}$ ) та талію ( $N_{Tl}$ ).



**Рис. 3.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H=n-p$ ) в PbTe<Te>:In від вмісту надлишкового телуру G ( $G=N_{Te}/N_{In}$ ). Концентрація індію у зразках  $N_{In}$ , ат. %: 1 – 0.25; 2 – 0.5 [10].

$$n + \frac{N_{\text{Tl}}}{1 + \frac{K_i}{n \cdot K_{\text{Tl}}} + \frac{K_k \cdot N_{\text{Pb}}}{1 + \frac{n^2}{K_{\text{VTe}}}}} =$$

$$= 2 \cdot \frac{N_{\text{Pb}}}{1 + \frac{n^2}{K_{\text{VTe}}}} + \frac{K_i}{n} + \frac{K_k \cdot N_{\text{Pb}} \cdot N_{\text{Tl}}}{\left(1 + \frac{K_i}{n \cdot K_{\text{Tl}}} + \frac{K_k \cdot N_{\text{Pb}}}{1 + \frac{n^2}{K_{\text{VTe}}}}\right) \cdot \left(1 + \frac{n^2}{K_{\text{VTe}}}\right)} \quad (11)$$

Рівноважну концентрацію дефектів і носіїв струму можна визначити також із мінімуму термодинамічного потенціалу

$$\frac{\partial \Phi}{\partial [V_{\text{Te}}^{2+}]} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial [V_{\text{Te}}^{2+} - \text{Tl}_i^-]^+} = 0.$$

Тут

$$\Phi = \Delta H_{\text{Te}} \cdot [V_{\text{Te}}^{2+}] + \Delta H_k \cdot [V_{\text{Te}}^{2+} - \text{Tl}_i^-]^+ - T \cdot S + \Phi_e,$$

$\Delta H_k$  – ентальпії утворення комплексу.  
Для нашого випадку

$$n_H = n - p = n_i \cdot \sqrt{\frac{2}{\beta}} - n_i \cdot \sqrt{\frac{\beta}{2}}, \quad (12)$$

Таблиця 2

Квазіхімічні реакції, константи рівноваги ( $K = K^0 \cdot \exp(-\Delta H/kT)$ ) і ентальпії ( $\Delta H$ ) утворення дефектів у кристалах  $\text{PbTe} < \text{Pb} > \text{Tl}$ .

№	Реакція	Константа	$K^0$	$\Delta H$ , еВ
I	$\text{Pb}^S \Leftrightarrow \text{Pb}_{\text{Pb}} + V_{\text{Te}}^{2+} + 2e^-$	$K_{\text{VTe}} = [V_{\text{Te}}^{2+}] \cdot n^2 / [\text{Pb}^S]$	$2.25 \cdot 10^{41} \text{ см}^{-6}$	0.87
II	$\text{Tl}^S \Leftrightarrow \text{Tl}_i^- + h^+$	$K_{\text{Tl}} = [\text{Tl}_i^-] \cdot p / [\text{Tl}^S]$	$4.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$	0.24
III	$\text{Tl}_i^- + V_{\text{Te}}^{2+} = [V_{\text{Te}}^{2+} \cdot \text{Tl}_i^-]^+$	$K_k = [V_{\text{Te}}^{2+} \cdot \text{Tl}_i^-]^+ / ([V_{\text{Te}}^{2+}] \cdot [\text{Tl}_i^-])$	$1.32 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3}$	0.41
IV	"0" $\Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$1.06 \cdot 10^{41} \text{ см}^{-3}$	0.58
V	$n + [\text{Tl}_i^-] = p + 2 \cdot [V_{\text{Te}}^{2+}]$			

Таблиця 3

Квазіхімічні рівняння утворення дефектів і їх константи рівноваги  $K = K^0 \exp(-\Delta H/kT)$  та ентальпії  $\Delta H$  кристалічного  $\text{PbTe} < \text{Te} > \text{In}$ .

№	Реакція	Константа	$K^0$	$\Delta H$ , еВ
I	$\text{Te}^S \Leftrightarrow \text{Te}_{\text{Te}} + V_{\text{Pb}}^{2-} + 2h^+$	$K_{\text{Vpb}} = [V_{\text{Pb}}^{2-}] \cdot p^2 / [\text{Te}^S]$	$2.5 \cdot 10^{36} \text{ см}^{-6}$	0,2
II	$\text{In}_{\text{Pb}}^0 \Leftrightarrow \text{In}_{\text{Pb}}^+ + e^-$	$K_{\text{In}} = [\text{In}_{\text{Pb}}^+] \cdot n / [\text{In}_{\text{Pb}}^0]$	$2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	0,1
III	"0" $\Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$1.06 \cdot 10^{41} \text{ см}^{-6}$	0,58
IV	$n + 2 \cdot [V_{\text{Pb}}^{2-}] = p + [\text{In}_{\text{Pb}}^+]$			

де  $\beta = \frac{1}{N} \cdot Z \cdot e^{\Delta\phi} \cdot [Tl_i^-]^*$ ,  $N$  – число елементарних комірок в  $1 \text{ см}^{-3}$ ,  $Z$  – число вузлів біля домішки, де може утворитися вакансія,  $\Delta\phi = \Delta H_{Te} - \Delta H_k$  – енергія зв'язку комплексу,

$[Tl_i^-]^* = [Tl_i^-]** \cdot (1 - 2\beta/(\beta + 2))$  – концентрація талію, що відповідає реалізації термодинамічного  $p$ -переходу у відсутності комплексу,  $[Tl_i^-]**$  – визначається із експерименту,  $n_i$  – власна концентрація. Де

$$[Tl_i^-]^* = 2 \cdot [V_{Te}^{2+}] = 2 \cdot N \cdot \frac{N_e}{N_v} \exp\left(\frac{E_g}{k_0 T} - \frac{\Delta H_{Te}}{k_0 T}\right), \quad (13)$$

$$n_i = (p \cdot n)^{1/2} = \sqrt{N_v N_e} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right), \quad (14)$$

$$[V_{Te}^{2+} - Tl_i^-]^+ = \frac{N_{Tl}}{\left(1 + \frac{[Tl_i^-]^*}{[V_{Te}^{2+}] \cdot \beta}\right)}. \quad (15)$$

**Кристали PbTe<Te>:In.** Донорний вплив індію в PbTe<Te>:In буде проявлятися за умови заміщення свинцю ( $In_{Pb}^+$ ) згідно реакції (II) (табл. 3). Реакція (I) описує перехід надлишкового телуру у аніонну підгратку з утворенням вакансій свинцю ( $V_{Pb}^{2-}$ ), а (III) і (IV) – власну провідність і електронейтральність відповідно (табл. 3).

Беручи до уваги, що  $N_{Te} = [Te^S] + [V_{Pb}^{2-}]$ , а  $N_{In} = [In_{Pb}^0] + [In_{Pb}^+]$ , одержимо для концентрацій вакансій свинцю  $[V_{Pb}^{2-}]$  і іонізованого індію  $[In_{Pb}^+]$  та концентрації електронів  $n$ :

$$[V_{Pb}^{2-}] = N_{Te} / (1 + K_i^2 / K_{V_{Pb}} \cdot n^2), \quad (16)$$

$$[In_{Pb}^+] = N_{In} / (1 + n / K_{In}). \quad (17)$$

$$n + 2 \cdot N_{Te} / (1 + K_i^2 / K_{V_{Pb}} \cdot n^2) = N_{In} / (1 + n / K_{In}) + K_i / n. \quad (18)$$

Що до термодинамічного потенціалу Гіббса, то необхідно врахувати крім двозарядних вакансій ( $V_{Pb}^{2-}$ ) ще частково заповнений домішковий рівень індію з густиною станів  $n_i = 2 \cdot N_{In} / (1 + \exp(\epsilon_i^* - \mu^*))$ ,  $\epsilon_i = 0,07 \pm 0,01 \text{ eV}$ , при  $T=0 \text{ K}$ ,

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} = -(3 \pm 1) \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}},$$

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ eV/бар} [10]$$

При цьому термодинамічний потенціал

$$\Phi = \Delta H_{Pb} \cdot [V_{Pb}^{2-}] - T \cdot S + \Phi_e, \quad (19)$$

$$\text{де } \Delta H_{Pb} - k_0 \cdot T \cdot \ln \frac{N}{[V_{Pb}^{2-}]} + 2\mu = 0.$$

Основна робоча формула має вигляд:

$$N_{In} \cdot \frac{1 - \exp(\mu^* - \epsilon_i^*)}{1 + \exp(\mu^* - \epsilon_i^*)} - 2 \cdot [V_{Pb}^{2-}] - N_c \cdot \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot I_{2/2,0}^0(\mu^*, E_g^{*-1}) + N_{v1} \cdot \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot I_{2/2,0}^0(-\mu^* - E_g^*, E_g^{*-1}) + N_{v2} \cdot F'_{1/2}(-\mu^* - E_g^* - \Delta \epsilon_v^*) = 0, \quad (20)$$

де  $N_{In}$  – концентрація індію,  $N_c, N_{v1}, N_{v2}$  – ефективні густини станів в зоні провідності і в валентних зонах,  $\Delta \epsilon_v^* = \Delta E_v / k_0 T$ ,  $\Delta E_v$  –

енергетична щілина між екстремумами  $L$  і  $\Sigma$ ,  $F'_{1/2}$  – інтеграл Фермі,  $I_{3/2,0}^0$  – двопараметричний інтеграл Фермі,  $E_g^* = E_g / k_0 T$ ,  $E_g$  – ширина забороненої

зони,  $\mu^* = E_g / k_0 T$ ,  $\mu^*$  – хімічний потенціал електронів,  $\varepsilon_i^* = \varepsilon_i / k_0 T$ ,  $\varepsilon_i$  – енергетичне положення домішкового рівня.

### Обговорення результатів досліджень

Деякі із результатів проведених розрахунків і їх співставлення з експериментами наведено на рис. 4-8. Аналіз цих даних дає можливість зробити ряд узагальнень відносно характеру процесів дефектоутворення у легованих кристалічних матеріалах, визначити їх основні енергетичні параметри (табл. 1-3).

Конкретизуємо це для кристалічного  $PbSe<Pb>:Tl$ . Так, згідно (7), визначивши із експерименту  $N_{Tl}^*$  (значення акцепторів при якому реалізується власна провідність ( $p-n=0$ )) можна розрахувати ентальпію утворення вакансій селену  $\Delta H_{Se}$  у рівняннях (5) та (I) (табл. 1).  $N_V$  і  $N_C$  у (7) – густини станів у валентній і зоні провідності відповідно. При розрахунку  $N_V$  необхідно враховувати наявність другої валентної зони, а також домішкової зони талію [8]:

$$N_V = N_{V1} + N_{V2} \cdot e^{-\Delta E_V / kT} + 2 \cdot N_{Tl} \cdot e^{-\Delta E_{Tl} / kT} \quad (21)$$

Тут  $N_{V1}$  і  $N_{V2}$  – густини станів у зонах легких і важких дірок відповідно;  $\Delta E_V$  – експериментальне значення енергетичної щілини між валентними зонами;  $E_{Tl}$  – рівень домішкової зони, відрахований від краю зони легких дірок. Для температур відпалу

(920 K):  $E_g=0,54$  eV,  $\Delta E_V=0,10$  eV,  $E_{Tl}=0,14$  eV,  $m_e \approx m_{V1} = 0,37m_0$ ,  $m_{V2} = 4,2m_0$  [8].

Розраховане таким чином значення  $\Delta H_{Se} \approx 0,88$  eV (табл. 1). Зауважимо, що при відомих значеннях  $n_i$  ( $n_i = 3,3 \cdot 10^{18}$   $cm^{-3}$ ) і  $N_{Te}^*$  (експеримент) за (6) можна розрахувати холлівську концентрацію носіїв струму без будь-яких додаткових чи підгоночних параметрів.

Значення константи рівноваги талію  $K_{Tl}$  при 920 K визначається із рівняння електронейтральності (3) та умови  $N_{Pb} = 0$  (відсутність надлишку свинцю)

$$n + N_{Tl} / (1 + K_i / K_{Tl} \cdot n) = K_i / n \quad (3')$$

і відомими із експериментів (рис. 1, 4), чи обрахованих згідно термодинамічних розрахунків (6) холлівської концентрації  $n_H$ . Знаючи ентальпію  $E_{Tl} = \Delta H_{Tl} = 0,14$  eV, знаходимо

$K_{0Tl} = 5.5 \cdot 10^{21}$   $cm^{-3}$  (табл. 1). Константу рівноваги утворення вакансій селену  $K_{Se}$  при 920 K знаходили, мінімізуючи за методом найменших квадратів розраховані значення холлівської концентрації носіїв струму за співвідношеннями (3), (4), одержаних за результатами квазіхімічного аналізу та експериментальні дані (рис. 1.4). При вже відомій  $\Delta H_{Se}$   $K_{0Se} = 2.3 \cdot 10^{41}$   $cm^{-3}$ .

Визначені константи рівноваги  $K_0$  і ентальпії  $\Delta H$  (табл. 1) дають можливість розрахувати залежності концентрації дефектів  $[V_{Se}^{2+}]$  і  $[Tl_i^-]$  від

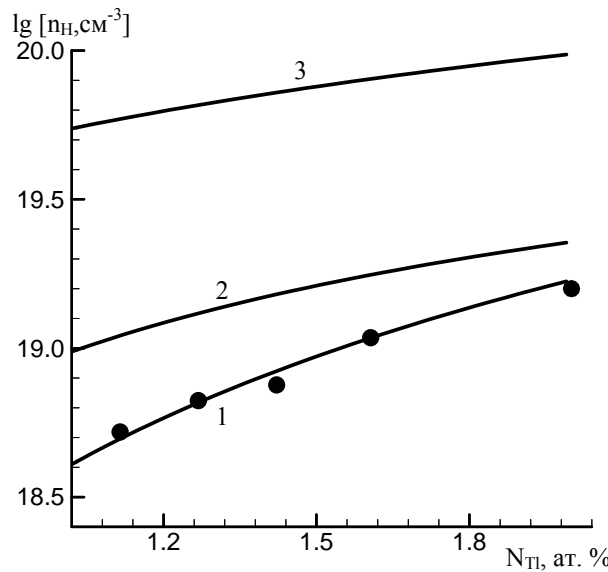
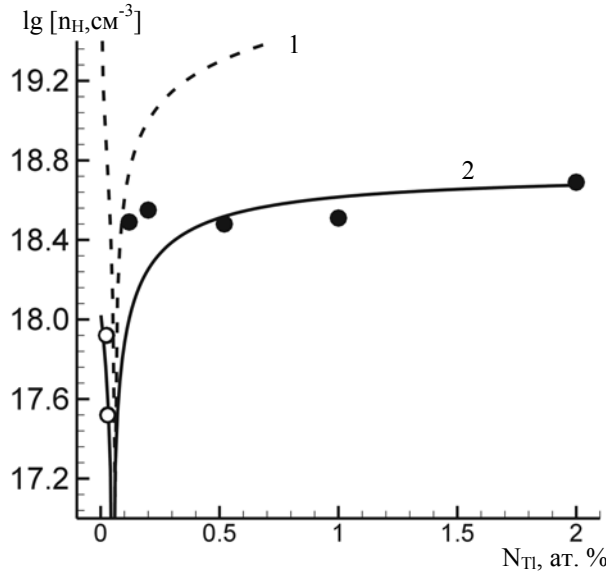
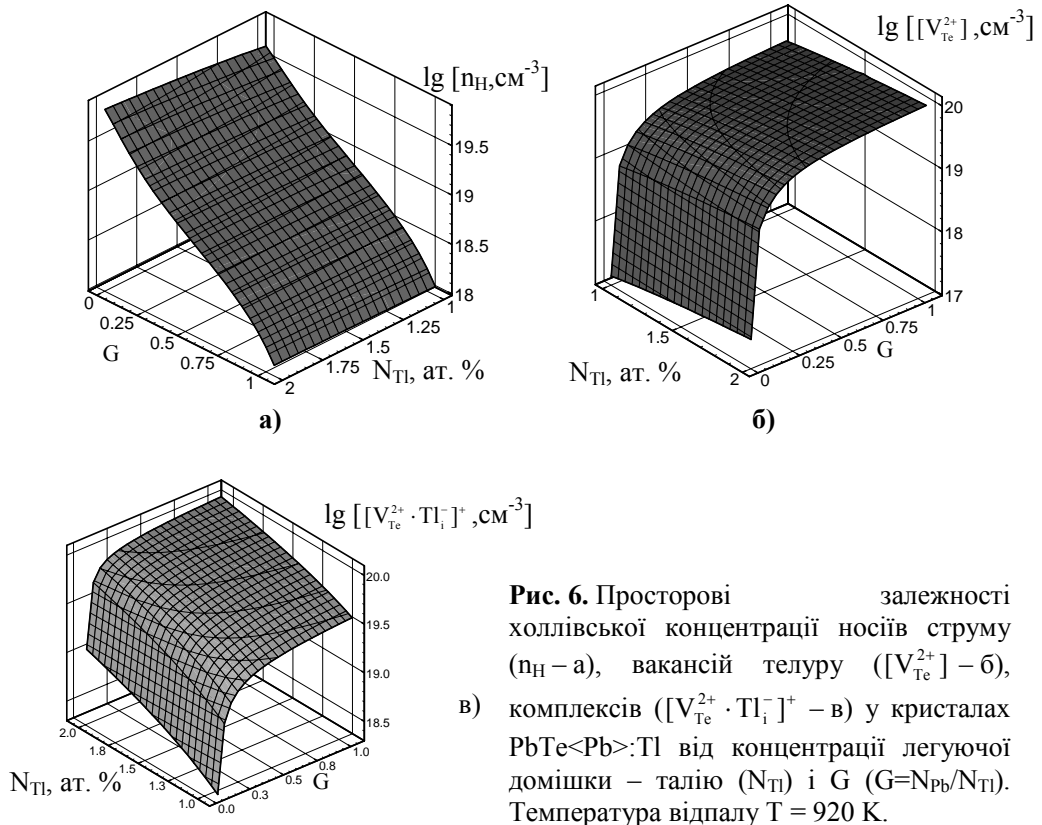


Рис. 4. Залежність розрахованих значень холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H - 1$ ) і концентрації дефектів ( $[V_{Se}^{2+}] - 2$ ), ( $[Tl_i^-] - 3$ ) від концентрації легуючої домішки – талію ( $N_{Tl}$ ) у кристалах  $PbSe<Pb>:Tl$ .  $G = 0.5$  ( $G=N_{Pb}/N_{Tl}$ );  $T = 920$  K; ● – експеримент.

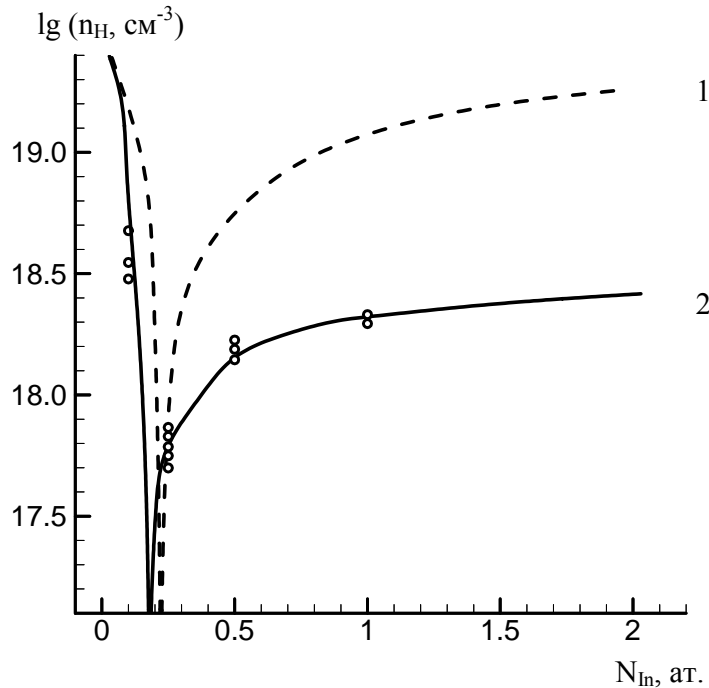


**Рис. 5.** Залежності концентрації носіїв струму від концентрації талію  $N_{Tl}$ , у кристалах  $PbTe<Pb>:Tl$ , гранично насичених  $Pb$  при  $T = 920$  К. 1 – крива за моделлю утворення двократнозаряджених вакансій телуру  $[V_{Te}^{2+}]$  і міжвузлових атомів талію  $[TI_i^-]$ ; 2 – крива за моделлю утворення  $[V_{Te}^{2+}]$ ,  $[TI_i^-]$  і комплексів  $[V_{Te}^{2+} \cdot TI_i^-]^+$ ;  $\circ$ ,  $\bullet$  – експеримент,  $\circ$  – n-тип,  $\bullet$  – p-тип.



**Рис. 6.** Просторові залежності холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H$  – а), вакансій телуру ( $[V_{Te}^{2+}]$  – б), комплексів ( $[V_{Te}^{2+} \cdot TI_i^-]^+$  – в) у кристалах  $PbTe<Pb>:Tl$  від концентрації легуючої домішки – талію ( $N_{Tl}$ ) і  $G$  ( $G=N_{Pb}/N_{Tl}$ ). Температура відпалу  $T = 920$  К.





**Рис. 7.** Залежність холівської концентрації носіїв струму  $n_H$  від вмісту легуючої домішки – індію  $N_{In}$  у зразках  $PbTe:In\langle Te \rangle$  при кімнатній температурі (біля краю області гомогенності).  $\circ$  – експеримент, 1 – розрахунок без врахування впливу домішкових станів (донорна домішка повністю іонізована), 2 – розрахунок з врахуванням впливу домішкових станів ( $\epsilon_i = -0.1$  eV).

вмісту домішки  $N_{Tl}$  та надлишкового свинцю ( $G=N_{Pb}/N_{Tl}$ ) (рис. 4). Аналіз результатів (рис. 4), вказує на те, що характер легування  $PbSe$  талієм добре описується моделлю, у якій акцепторна дія домішки ( $TI_i^-$ ) компенсується донорним впливом вакансій селену ( $V_{Se}^{2+}$ ). При цьому холівська концентрація  $n_H$  (рис. 4. – крива 1) на два порядки менша за концентрацію  $[TI_i^-]$  (рис. 4 – крива 3).

Тепер, що стосується енергетичних параметрів дефектів у кристалах  $PbTe$ , легуваних талієм. Дослідження кінетичних параметрів, а також оптичних спектрів поглинання  $PbTe\langle Tl \rangle$  показали [11], що домішкова смуга талію з енергією  $E_{Tl} = (0.24 \pm 0.06)$  eV і великою густиною станів розміщена на фоні дозволених станів валентної зони. Звідси можна стверджувати, що ентальпія реакції  $TI_i^- \Leftrightarrow TI_i^0 + e^-$  складає 0,24 eV. Реакція  $TI_i^0 \Leftrightarrow TI_i^- + h^+$  пов'язана із попередньою через  $K_i$   $\Delta H_{Ki} = 0.58$  eV (табл. 2). За умови, що ентальпія реакції  $TI^S = TI_i^0$  складає  $\sim 0,01$  eV [9], маємо  $\Delta H_{Tl} = (0.58 - 0.24)$  eV = 0.24 eV (табл. 2).

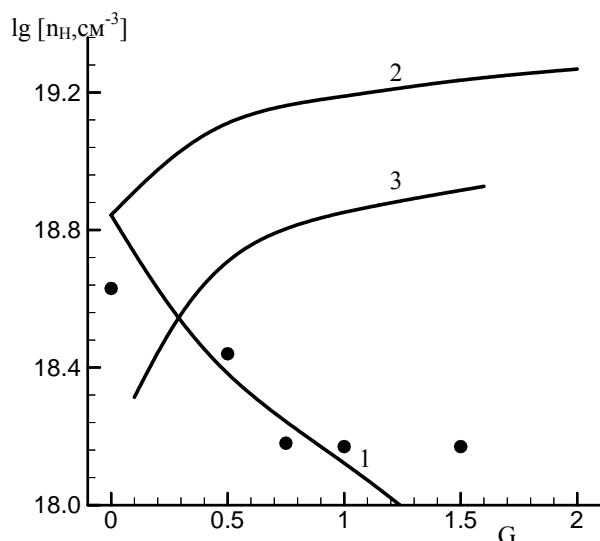
Ентальпії утворення вакансій телуру  $\Delta H_{Te}$  і комплексів  $\Delta H_K$  (табл. 2) можна оцінити із наступних міркувань. Згідно виразу для холівської концентрації  $n_H$  (12), отриманого на основі

мінімізації термодинамічного потенціалу Гіббса, і експериментальних результатів (рис. 2) визначаємо  $\beta$ . Зауважимо, що співвідношення (12) справедливе тільки для глибокого легування ( $N_{Tl} \geq 2$  ат. %). Маючи із експерименту (рис. 2)  $[TI_i^-]^{**}$ , визначаємо  $[TI_i^-]^*$ , а також енергію зв'язку комплексу  $\Delta\phi = 0.46$  eV. Значення  $\Delta H_{Te}$  розраховується із співвідношення (13), а  $\Delta H_K = \Delta H_{Te} - \Delta\phi = 0.41$  eV (табл. 2). За умови  $N_{Pb}=0$ , рівняння електронейтральності (11) прийме вигляд

$$n + \frac{N_{Tl}}{1 + \frac{K_i}{n \cdot K_{Te}}} = \frac{K_i}{n}, \quad (11)$$

що дає змогу обчислити  $K_{Te}$  при температурі відпалу, а знаючи ентальпію  $\Delta H_{Te}$  знайдемо і  $K_{0Te} = 1.84 \cdot 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> (табл. 2). Константи рівноваги утворення вакансій і комплексів знаходили мінімізуючи методом найменших квадратів результати експериментів (рис. 2, 5) і розрахунків згідно (11) і (12) (табл. 2).

Для кристалів  $PbTe\langle Pb \rangle:Tl$  в області слабкого (до 0,1 ат. %  $N_{Tl}$ ) легування залежність холівської концентрації носіїв струму ( $n_H$ ) від вмісту талію ( $N_{Tl}$ ) добре описується спрощеною моделлю процесів



**Рис 8.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму ( $1 - n_H$ ) і концентрації дефектів ( $2 - [In_{Pb}^+]$ ,  $3 - [V_{Pb}^{2-}]$ ) у  $PbTe<Te>:In$  від вмісту надлишкового телуру  $G$  ( $G=N_{Te}/N_{In}$ ).  
• – експеримент.  $N_{In} = 0.5$  ат. %,  $T = 973$  К.

дефектоутворення без комплексів (рис. 5 – крива 1). При глибокому легуванні необхідно врахувати утворення комплексів (рис. 5 – крива 2). Крім того пропорційно до вмісту  $N_{Tl}$  зростають як концентрація вакансій телуру  $[V_{Te}^{2+}]$  (рис. 6, б), так і концентрація комплексів  $[V_{Te}^{2+} - Tl_i^-]^+$  (рис. 6, в). Це підтверджує самокомпенсацію акцепторної домішки донорними дефектами атомної структури основної матриці.

Єдиним підгоночним параметром при термодинамічному аналізі дефектної підсистеми  $PbTe<Te>:In$  є ентальпія утворення вакансій  $\Delta H_{V_{Pb}}$ , яку можна визначити із межі області гомогенності нелегованого кристалу. Так, за умови  $N_{In}=0$  згідно (20) знаходимо значення хімічного потенціалу  $\mu$  при температурі відпалу, а із (19) і ентальпію ( $\Delta H_{V_{Pb}} = 0.2$  еВ, табл. 3) [10], на основі мінімізації результатів експерименту (рис. 3, 7, 8) і квазіхімічних розрахунків (18) знайдемо значення констант рівноваги  $K_{V_{Pb}}$  і  $K_{In}$  при 920 К, а за відомими ентальпіями і  $K_{0V_{Pb}}$  і  $K_{0In}$  (табл. 3).

Аналіз результатів експерименту і розрахунків (рис. 3, 7, 8) дають можливість зробити ряд узагальнень. Так, згідно (рис. 7) видно, що добре співпадання із експериментом маємо за умови врахування домішкових станів донорної дії індію.

Збільшення вмісту телуру у сполуці  $PbTe<Te>:In$  обумовлює зростання концентрації вакансій свинцю  $[V_{Pb}^{2-}]$  і  $[In_{Pb}^+]$  (рис. 8 – криві 2, 3) за умови зменшення концентрації носіїв струму  $n_H$  (рис. 8 – крива 1), що є прямим свідченням реалізації явища самокомпенсації. Зауважимо також, що отримані теоретичні вирази для розрахунків концентрації носіїв струму та дефектів, а також їх просторові

образи (рис. 6) дають можливість вибору технологічних факторів для синтезу матеріалу із наперед заданими електричними параметрами.

## Висновки

1. Методами квазіхімії та термодинаміки виконано розрахунок рівноважної концентрації носіїв струму та атомних дефектів у кристалічних  $PbTe<Pb>:Tl$ ,  $PbSe<Pb>:Tl$  і  $PbTe<Te>:In$  від вмісту надстехіометричних компонентів (Pb, Te) та легуючих елементів (Tl, In).

2. Встановлено, що переважаючими дефектами у  $PbSe<Pb>:Tl$  є вакансії селену ( $V_{Se}^{2+}$ ) та міжвузловий талій ( $Tl_i^-$ ). Для кристалічного  $PbTe<Pb>:Tl$  характерно утворення крім ( $V_{Se}^{2+}$ ) і ( $Tl_i^-$ ) ще і заряджених комплексів “вакансія телуру – міжвузловий талій”  $[V_{Te}^{2+} - Tl_i^-]^+$ . Легування індієм гранично насичених телуридом кристалів телуриду свинцю веде до виникнення вакансій у катіонній підґратці ( $V_{Pb}^{2-}$ ) і дефектів заміщення індієм свинцю ( $In_{Pb}^+$ ).

3. На основі мінімізації результатів експерименту і квазіхімічних розрахунків, а також термодинамічних підходів визначено константи рівноваги та ентальпії утворення атомних дефектів, їх комплексів.

4. Показано, що процеси легування супроводжуються самокомпенсацією власними атомними дефектами кристалічної структури основної матриці.

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI*. М.: Наука, 176 с. (1975).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.І. Запхляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Івано-Франківськ: Плаї, 250 с. (2000).
- [3] Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках AIVBVI*. Івано-Франківськ: Плаї, 164 с. (1999).
- [4] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти і електронні процеси в AIVBVI // *Український фізичний журнал*, **32**(6), сс. 261-272 (1996)
- [5] В.Н. Кайданов, Ю.Н. Равич. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа AIVBVI // *Успехи физических наук*, **145**(1), сс. 51-86 (1985).
- [6] С.А. Немов, Ю.Н. Равич. Примесь таллия в халькогенидах свинца // *Успехи физических наук*, **165**(8), сс. 817-842 (1998).
- [7] Ю.И. Равич, С.А. Немов. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в RbTe и твердых растворах на его основе // *Физика и техника полупроводников*, **36**(1), сс. 3-23 (2002).
- [8] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация акцепторов вакансиями в сульфиде и селениде свинца, легированных таллием // *Физика и техника полупроводников*, **14**(1), сс. 74-79 (1980).
- [9] М.К. Житинская, М.К. Кайданов, С.А. Немов, Л.А. Афанасьева. Особенности явления самокомпенсации в RbTe <Tl, Rbizb> // *Физика и техника полупроводников*, **22**(11), сс. 2043-2045 (1988).
- [10] С.А. Немов, В.И. Прошин, Т.Г. Абдулина. Влияние квазилокальных состояний In на дефектообразование в RbTe // *Физика и техника полупроводников*, **30**(7), сс. 1285-1292 (1996).
- [11] А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, С.А. Немов, С.Н. Емелин, А.Я. Ксендзов, Ю.К. Шалабутов. Примесные состояния таллия в теллуриде свинца // *Физика и техника полупроводников*, **13**(1), сс. 185-187 (1971).

D.M. Freik<sup>1</sup>, L.P. Pavlyuk<sup>2</sup>, M.I. Beley<sup>3</sup>, G.D. Mateik<sup>2</sup>, A.M. Yatsura<sup>1</sup>

## Equilibrium Constants and Entalphy of defect formation on both telluride and selenide of lead crystals doped by thallium and indium

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Prekarpathian University

Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National University of Oil and Gas,

<sup>3</sup>Kolomiya Institute of Menegment of the Earth Resources

Is propose the model of defect subsystem on PbTe and PbSe crystals rich by lead and doped by acceptor impurity of (Tl), and PbTe also, rich tellurium and doped by donor impurity of (In). Equilibrium Constants and Entalphy of defect formation is determined. The expression, that define concentration dependence of carriers current and defect from surplus, as own components (Pb, Te), and impurities elements (Tl, In) too.