

Д.М.Фреїк, В.В. Прокопів, І.М. Хацевич, В.Б. Ваньчук
Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів різного зарядового стану у селеніді свинцю

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

В роботі уточнено значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів в селеніді свинцю на основі апроксимації експериментальних результатів двотемпературного відпалу кристалів теоретичними моделями у припущенні існування двозарядних міжвузлових атомів і однозарядних вакансій у металевій підґратці. На основі аналізу загальної умови електронейтральності знайдено залежності концентрації дефектів і носіїв струму від температури і парціального тиску селену при реалізації двотемпературного відпалу.

Ключові слова: селенід свинцю, дефекти, константи рівноваги, квазіхімічні реакції.

Стаття постуила до редакції 19.05.2004; прийнята до друку 31.08.2004.

I. Вступ

Халькогеніди свинцю вже здавна привертають увагу значними перспективами практичного використання. Перш за все, вони є ефективними термоелектричними матеріалами для середньої області температур (~700 К) [1]. Їх також використовують для створення активних елементів у різних приладових структурах, що функціонують в інфрачервоному діапазоні оптичного спектра [2]. Зауважимо, що ступінь практичного використання матеріалу значною мірою визначається можливостями його одержання із наперед заданими властивостями.

Авторами [3-6] встановлено, що надстехіометричні атоми Pb розміщуються в основному в міжвузлі (Pb_i) і є відповідальними за електронну провідність. Надстехіометричні атоми селену відповідальні за утворення вакансій у підґратці металу (V_{Pb}) і обумовлюють діркову провідність. Одним із методів керування нестехіометричністю є відпал кристала PbSe в парі селену чи свинцю.

Не дивлячись на вже достатньо тривалі дослідження, ще і зараз немає єдиної думки відносно виду та електричної активності власних атомних дефектів у халькогенідах свинцю V_x. Таким чином, на основі аналізу всієї сукупності літературних джерел можна зробити висновки про те, що дефектна підсистема кристалів халькогенідів свинцю є досить складною і, найбільш імовірно, характеризується наявністю всього їх комплексу. Проте розрахунки

проведені в припущенні існування всіх видів дефектів показують, що концентрації одних дефектів значно перевищують концентрації інших тому для розрахунків можна використовувати простіші моделі дефектів, і при цьому отримувати досить точні результати. Тому нами запропонована кристалохімічна модель атомних дефектів у кристалах халькогенідів свинцю, яка передбачає існування двозарядних міжвузлових атомів свинцю Pb_i²⁺ однозарядних вакансій свинцю V_{Pb}⁻.

Метою даної роботи було уточнення значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення багатозарядних власних атомних дефектів у селеніді свинцю.

В роботі запропоновані моделі квазіхімічних реакцій, які описують процеси відпалу кристалів.

На основі квазіхімічних підходів одержано аналітичні вирази, що добре описують експериментальні залежності концентрації носіїв струму та температури термодинамічного p-p-переходу при відпалі кристалів PbSe у парі халькогену.

II. Квазіхімічне моделювання атомних дефектів

Встановлено, що для халькогенідів свинцю стехіометричний склад можна змінювати, задавши парціальний тиск складових компонентів (свинець, халькогени) над твердою фазою чи температуру у методі двотемпературного відпалу

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах селеніду свинцю

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K ₀ , (см ⁻³ , Па)		ΔH, еВ	
			Взяті з літератури	Пораховані	Взяті з літератури	Пораховані
(1)	$Pb_{pb} = Pb_i^0 + V_{pb}^0$	$K_F = [V_{pb}^0] \cdot [Pb_i^0]$	$1,09 \cdot 10^{42}$	$6,40 \cdot 10^{40}$	2,12	2,15
(2)	$Pb_i^0 = Pb_i^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [Pb_i^{2+}] \cdot n^2 / [Pb_i^0]$	$3,06 \cdot 10^{42}$	$11,08 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,28	0,02
(3)	$V_{pb}^0 = V_{pb}^- + h^+$	$K_b = [V_{pb}^-] \cdot p / [V_{pb}^0]$	$1,75 \cdot 10^{21}$	$5,54 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2}$	0,14	0,01
(4)	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$7,76 \cdot 10^{41}$	$3,07 \cdot 10^{29} \cdot T^3$	0,95	0,35
(5)	$\frac{1}{2} Se_2^V = V_{pb}^0 + Se_{Se}^0$	$K_{Se_2,V} = [V_{pb}^0] \cdot P_{Se_2}^{-1/2}$	$5,69 \cdot 10^{16}$	$5,29 \cdot 10^{16}$	0,22	0,17
(6)	$[V_{pb}^-] + n = [Pb_i^{2+}] + p$					

Рівновагу "кристал – пара" в цьому випадку можна описати за допомогою системи рівнянь квазіхімічних реакцій, наведених у таблиці.

Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ – константи рівноваги, де K_0 і ΔH – величини, які не залежать від температури; P_{Se_2} – парціальний тиск пари селену; e^- – електрони; h^+ – дірки; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно; „V” – пара

Реакція (1) описує утворення нейтральних вакансій та міжвузлових атомів свинцю за механізмом Френкеля, а (5) – нейтральних вакансій свинцю при взаємодії з парою селену; (2)-(3) – реакції іонізації утворених дефектів; (4) – реакція збудження власної провідності. Рівняння (6) – загальна умова електронейтральності кристала.

Рівняння (1)-(6) дають можливість визначити концентрацію дірок p через константи рівноваги K , парціальний тиск пари селену P_{Se_2} :

$$Ap^3 + Bp^2 - C = 0 \quad (7)$$

Тут

$$\begin{aligned} A &= 2K'_a \cdot K_F \cdot (R \cdot K_i^2)^{-1}; \\ B &= K_a \cdot K_F \cdot (R \cdot K_i)^{-1} + 1; \\ C &= R \cdot K_b + K_i \end{aligned} \quad (8)$$

Розв'язавши рівняння (7) можна визначити концентрацію дірок p , а знаючи її, користуючись співвідношеннями (1)-(6), можна знайти холлівську концентрацію носіїв заряду n_x , концентрацію електронів n , вакансій свинцю $[V_{pb}^-]$, міжвузлових атомів свинцю $[Pb_i^{2+}]$:

$$n_x = p - K_i / p; \quad n = K_i / p; \quad (9)$$

$$[V_{pb}^-] = R \cdot K_b \cdot p^{-1}; \quad (10)$$

$$[Pb_i^{2+}] = K'_a \cdot K_F \cdot p^2 \cdot (R \cdot K_i^2)^{-1} \quad (11)$$

де $R = K_{Se_2,V} \cdot P_{Se_2}^{1/2}$.

III. Константи дефектів різного зарядового стану

Константи K_a, K_b, K_i розраховали теоретично, використовуючи зонну теорію невироджених напівпровідників. Константу рівноваги реакції іонізації дефектів визначали з формули: $K_b = N_v \exp(-E_a/kT)$, де E_a – енергії іонізації акцепторних точкових дефектів; N_v – густина станів у валентній зоні $N_v = 2(2\pi m_{pd}^* kT/h^2)^{3/2}$ тут m_{pd}^* – ефективна маса дірок для густини станів екстремумів енергії. Приймали, що $K'_b = K_b^2$, а $K_a = K_b, K'_a = K'_b$.

Константу рівноваги реакції збудження власної провідності одержимо з виразу $K_i = N_c N_v \cdot \exp(-E_g/kT)$ де E_g – ширина забороненої зони.

Обчислені значення K_0 і ΔH для констант K_a, K_b, K_i наведені у таблиці. Константу $K_{Se_2,V}$ знаходили апроксимуючи експериментальні залежності логарифма парціального тиску селену від оберненої температури припускаючи існування однократно іонізованих вакансій свинцю V_{pb}^- і двократно іонізованих міжвузлових атомів свинцю Pb_i^{2+} (рис. 1). Знайдені, таким чином, ефективні значення K_0 і ΔH для константи $K_{Se_2,V}$ наведені в таблиці.

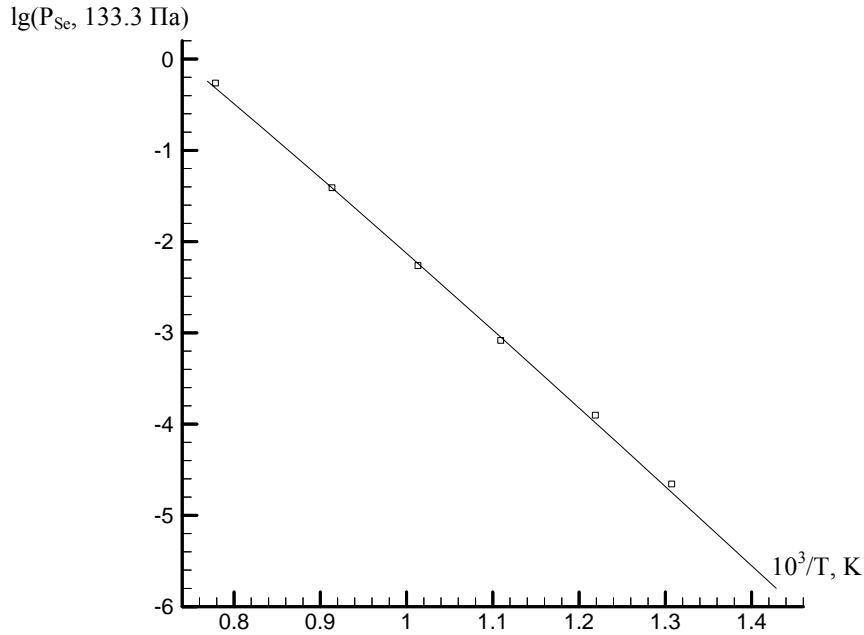


Рис. 1 Залежність тиску пари селену від оберненої температури при р-п-переході ($p = n$).

IV. Обговорення результатів

Результати розрахунку залежності холлівської концентрації носіїв заряду n_x від температури відпалу T при сталих парціальних тисках пари селену P_{Se_2} за знайденими значеннями констант наведені на рис. 2. З графіка видно, що при сталому парціальному тиску пари селену з підвищенням температури відпалу холлівська концентрація носіїв заряду спочатку зменшується потім проходить через

мінімум (відбувається зміна типу провідності PbSe з р-типу на n-тип) і починає зростати, що досить непогано узгоджується з експериментом (рис. 2). Причому, крива розрахована за уточненими значеннями констант значно краще корелює із експериментальними точками, ніж крива розрахована за константами взятими із [7].

Результати розрахунку залежності холлівської концентрації електронів n_x від тиску пари селену P_{Se_2} при сталих температурах відпалу T за уточненими значеннями констант наведені на рис. 3. З графіка

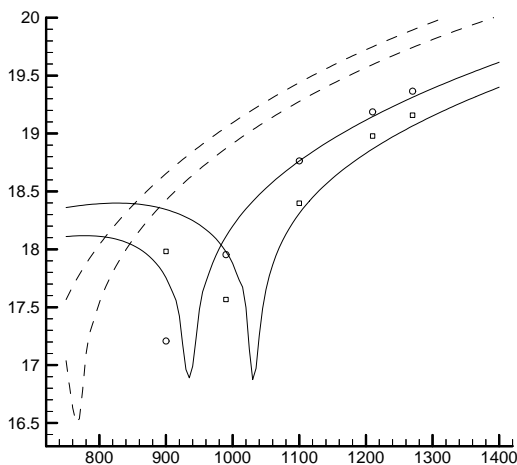


Рис. 2. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду від температури відпалу при сталих значеннях тиску: 1 – $P_{Se_2} = 0,27$ Па, 2 – $P_{Se_2} = 1,88$ Па; розрахована теоретично за константами: новими – суцільна лінія, з роботи [7] – штрихована; точки – експеримент.

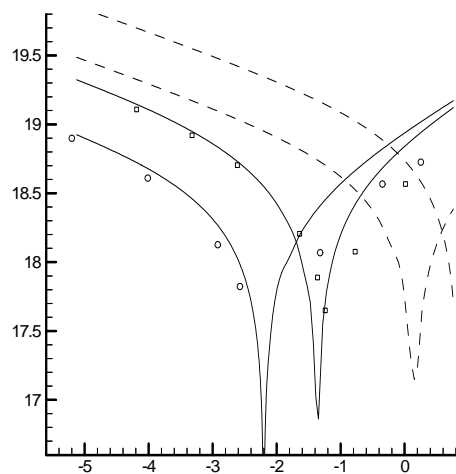


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду від тиску пари селену при сталих значеннях температури відпалу: 1 – $T = 990$ К, 2 – $T = 1100$ К; розрахована теоретично за константами: новими – суцільна лінія, з роботи [7] – штрихована; точки – експеримент.

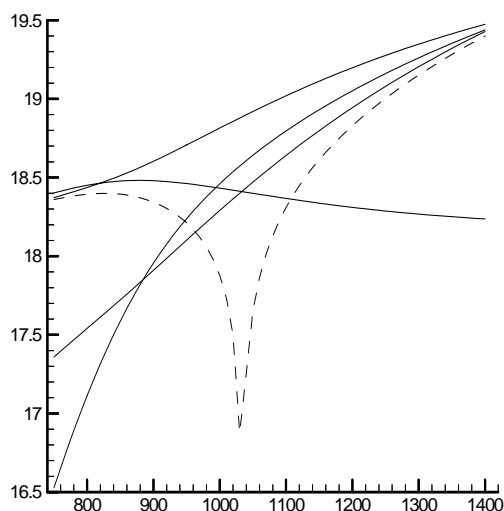


Рис. 4. Залежність концентрацій носіїв заряду та іонізованих дефектів від температури відпалу кристалу розрахована теоретично при тиску пари селену 1,88 Па

1 – p , 2 – n , 3 – $[Pb_i^{2+}]$, 4 – $[V_{Pb}^-]$, 5 – n_x .

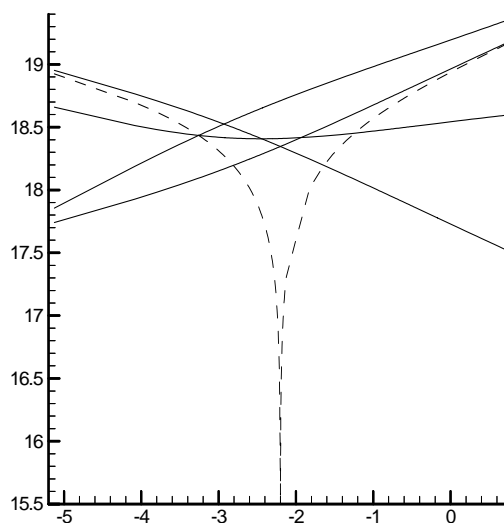


Рис. 5. Залежність концентрацій носіїв заряду та іонізованих дефектів від тиску пари селену розрахована теоретично при температурі відпалу кристалу 990 К

1 – p , 2 – n , 3 – $[Pb_i^{2+}]$, 4 – $[V_{Pb}^-]$, 5 – n_x .

видно, що із збільшенням парціального тиску пари селену при постійній температурі відпалу спостерігається зміна типу провідності PbSe з n-типу на р-тип (мінімуми кривих на рис. 2 відповідають тискам при яких відбувається зміна типу провідності).

На рис. 4 подані розраховані залежності концентрацій носіїв заряду і іонізованих дефектів від температури відпалу. З залежності бачимо, що з ростом температури зростає концентрація всіх дефектів і найшвидше – $[Pb_i^{2+}]$, а концентрація дірок в кристалі PbSe зменшується. Отже, при низьких температурах відпалу значно переважають однократно іонізовані вакансії свинцю V_{Pb}^- (рис. 4 – крива 4), а при високих температурах відпалу концентрації вакансій і міжвузлових атомів практично рівні (рис. 4 – криві 3, 4).

На рис. 5 подано залежності концентрацій носіїв заряду та іонізованих дефектів у кристалах PbSe від тиску пари селену. Підвищення тиску пари селену при незмінній температурі відпалу приводить до росту концентрації дірок (рис. 5 – крива 1), концентрація електронів в кристалі при цьому зменшується (крива 2). Тому при певному значенні тиску пари селену при відпалі спостерігається зміна типу провідності кристалів PbSe. Тобто при нижчих тисках пари селену при температурі відпалу 990 К отримуються кристали PbSe n-типу провідності, а при вищих тисках – кристали р-типу. Щодо концентрації дефектів, то при збільшенні тиску пари селену при відпалі кристалів, концентрація V_{Pb}^-

зростає (рис. 5 – крива 4), а концентрація Pb_i^{2+} спочатка спадає, а поблизу тиску р-n-переходу починає зростати (крива 3).

V. Висновки

За допомогою квазіхімічних реакцій описано дефектоутворення в кристалах селеніду свинцю при двотемпературному відпалі у припущенні існування однократно іонізованих вакансій і двократно іонізованих міжвузлових атомів свинцю (дефектоутворення за Френкелем).

Одержано аналітичні вирази для визначення холлівської концентрації носіїв заряду n_x , концентрації електронів n , дірок p , вакансій $[V_{Pb}^-]$ та міжвузлових атомів $[Pb_i^{2+}]$ свинцю, через константи рівноваги квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари селену P_{Se_2} .

Уточнено значення констант квазіхімічних реакцій утворення дефектів у селеніді свинцю, припускаючи існування однократно іонізованих вакансій і двократно іонізованих міжвузлових атомів свинцю.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, д.х.н., професор, директор Фізико-хімічного інституту;
Проконів В.В. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Хацевич І.М. – студент V курсу кафедри радіофізики і електроніки;
Ваньчук В.Б. – студент V курсу кафедри радіофізики і електроніки.

- [1] Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. 384 с. (1968).
- [2] Раренко И.М., Фреїк Д.М. *Полупроводниковые материалы и приборы инфракрасной техники*. ЧДУ, Черновцы 98 с. (1980).
- [3] Абрикосов Н.Х., Шалимова Л.Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI*. Наука, М. 196 с. (1975).
- [4] Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. Наука, М. 219 с. (1975).
- [5] Зломанов В.П., Новоселова А.В. *P-T-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген*. Наука, М. 207 с. (1987).
- [6] Заячук Д.Н., Шендеровський В.А. Власні дефекти та електронні процеси в AIVBVI // *Укр. фіз. журн.*, **36**(11), сс. 1692-1713 (1991).
- [7] Зломанов В.П. и др. Физико-химическое исследование селенида свинца // *Вестник МГУ. Химия*, **5**, сс. 81-89 (1967).

D.M. Freik, V.V. Prokopiv, I.M. Khatsevych, V.B. Vanchuk

Equilibrium Constants of Quasi-Chemical Reactions of Own Atomic Defect Formation by Any Charge States on Lead Selenium

*Physical_chemical Institute at the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian National University,
201, Galyska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

In paper the value of equilibrium constants of quasi-chemical reactions of own atomic defect formation on lead selenium on the basis of approximation of the experimental data of two-temperature is specified to annealing of crystals by theoretical models in supposition of existence double-charge interlattice atoms and single-charge vacancies in metallic sublattice. On the basis of analysis the general condition both of electro-neutrality dependences of defect concentration and charge carriers are found on a temperature and partial pressure of selenium during realization of two-temperature annealing.