

УДК 539.2

Кристалохімічна модель власних атомних дефектів при двотемпературному відпалі кристалів монохалькогенідів свинцю

Д.М.Фреїк, В.В.Прокопів, В.М.Кланічка, О.В.Козич, В.М.Чобанюк
*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті ім.В.Стефаника,
Івано-Франківськ, 76000, Україна*

На основі моделі утворення атомних однозарядних дефектів Френкеля в катіонній підґратці $Pb_i^+ - V_{Pb}^-$ монохалькогенідів свинцю PbX ($X - S, Se, Te$) при двотемпературному відпалі в парах халькогену одержано аналітичні вирази для залежності концентрації (n) носіїв струму та температури (T_{n-p}) термодинамічного $n-p$ -переходу від технологічних факторів: температури відпалу (T_I) та парціального тиску парів халькогену P_{X_2} . Побудовані фазові діаграми рівноваги, визначенні умови формування матеріалу n - і p -типу провідності із заданою концентрацією носіїв струму. Результати розрахунку добре узгоджуються із наявними експериментальними даними.

Ключові слова: халькогеніди свинцю, атомні дефекти, кристалохімія, двотемпературний відпал.

Стаття постуила до редакції 11.11.1999; прийнята до друку 25.11.1999

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 визначається можливостями їх одержання із наперед заданими властивостями.

Область гомогенності халькогенідів свинцю зміщена як на боці металу, так і на боці халькогену. Змінюючи величину і характер нестехіометричності, можна задавати як тип провідності, так і значення концентрації носіїв струму. Встановлено, що надстехіометричні атоми Pb

розміщуються в основному в міжвузлях (Pb_i) і приводять до електронної провідності. Надстехіометричні атоми халькогену відповідальні за утворення вакансій у підґратці металу (V_{Pb}) і обумовлюють діркову провідність. Одним із методів керування нестехіометричністю є відпал кристала в парі халькогену.

Розрахунок умов вирощування кристалів із заданими властивостями базується на константах рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів [6]. У роботах [11-17] проведено детальне дослідження кристалів PbX і визначено значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення дефектів. Але так і не було знайдено загального аналітичного виразу, який би описував залежність концентрації дефектів і, відповідно, носіїв електричного струму від умов відпалу в

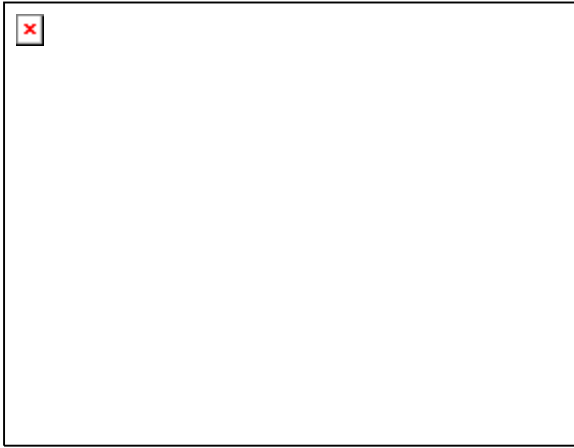


Рис.1. Схема двотемпературного відпалу (а) і профіль температури (б): 1 - кристал PbX ; 2 – халькоген [2].

усій області їх зміни. Поза увагою дослідників залишився також аналіз умов, при яких відбувається термодинамічний p - n -перехід у кристалах PbX .

У даній роботі на основі кристалохімічних підходів одержано аналітичні вирази, що добре описують експериментальні залежності концентрації носіїв струму та температури термодинамічного n - p -переходу при відпалі кристалів PbX у парах халькогену. Встановлено умови формування кристалів із задалегідь заданими електричними параметрами.

II. Експеримент

Термічний відпал синтезованих, згідно з [16], кристалів у парах халькогену проводився за методикою двотемпературного відпалу (рис.1). В один кінець кварцової ампули поміщали розплавлений халькоген, а в інший – кристали PbX . Після попереднього прогріву у вакуумі при 423-473 К і заповнення спектрально-чистим аргонем (до $6.6 \cdot 10^3 \div 1.3 \cdot 10^4$ Па) ампулу запаювали і поміщали у двозонну пічку. Парціальні тиски парів халькогену задавалися температурою T_2 їх нагріву (рис.1). Температуру T_1 відпалу кристалів задавали другою зоною (рис.1). Вона складала 900-1270 К. Після відпалу ампули із зразками швидко загартовували у крижаній воді.

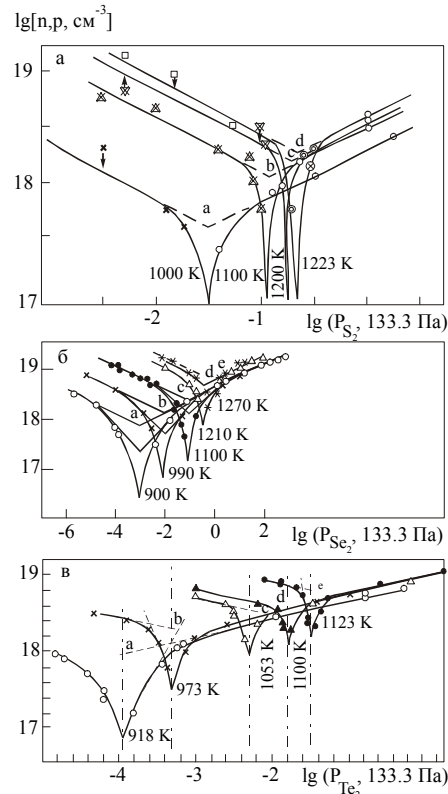


Рис.2. Експериментальні ізотерми концентрації носіїв струму від парціального тиску пари халькогену для кристалів:
а - PbS , T_1 , К: 1 - 1000, 2 - 1100, 3 - 1200, 4 - 1223 [14]; б - $PbSe$, T_1 , К: 1 - 900, 2 - 990, 3 - 1100, 4 - 1210, 5 - 1270 [11]; в - $PbTe$, T_1 , К: 1 - 918, 2 - 973, 3 - 1053, 4 - 1100, 5 - 1123 [16].

Концентрацію носіїв струму в таких зразках визначали на основі холлівських вимірювань при 300 К.

Експериментальні результати залежності концентрації носіїв струму у відпалених кристалах PbX від парціального тиску при різних температурах відпалу зображено на рис.2. Видно, що в області низьких парціальних тисків пари халькогену кристали володіють n -типом провідності. Підвищення парціального тиску пари халькогену спричинює до конверсії типу провідності з n - на p -тип (термодинамічний n - p -перехід) і подальшого зростання концентрації дірок (рис.2, праві вітки кривих). Зауважимо, що значення парціального тиску пари халькогену, при якому відбувається термодинамічний n - p -перехід, суттєво залежить від температури відпалу (рис. 2). При цьому характерна така закономірність: підвищення температури

Таблиця 1

Квазіхімічні реакції та константи рівноваги при відпалі кристалів PbX

№ п.п.	Рівняння	Константа
I	$\frac{1}{2} X_2^V \leftrightarrow X_X + V_{Pb}$	$K_{X_2,V}(T_2) = [V_{Pb}] P_{X_2}^{-1/2}(T_2)$
II	$Pb_{Pb} \leftrightarrow Pb_i + V_{Pb}$	$K_F(T_1) = [Pb_i][V_{Pb}]$
III	$Pb_i \leftrightarrow Pb_i^+ + e^-$	$K_a(T_1) = [Pb_i^+] \cdot n \cdot [Pb_i]^{-1}$
IV	$V_{Pb} \leftrightarrow V_{Pb}^- + h^+$	$K_b(T_1) = [V_{Pb}^-] \cdot p \cdot [V_{Pb}]^{-1}$
V	$0 \leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i(T_1) = n \cdot p$
VI	$n + [V_{Pb}^-] = p + [Pb_i^+]$	

Таблиця 2

Значення передекспоненціальних коефіцієнтів K_0 і енергій ширини забороненої зони ΔH констант рівноваги квазіхімічних реакцій $K = K_0 \exp(-\Delta H / k / T)$ для кристалів PbX.

№ реакцій	PbS		PbSe		PbTe	
	$K_0, \text{см}^{-3}, \text{Па}$	$\Delta H, \text{еВ}$	$K_0, \text{см}^{-3}, \text{Па}$	$\Delta H, \text{еВ}$	$K_0, \text{см}^{-3}, \text{Па}$	$\Delta H, \text{еВ}$
I	$1,5 \cdot 10^{16}$	0.5	$4.05 \cdot 10^{18}$	0.21	$1.8 \cdot 10^{17}$	0.11
II	$2,1 \cdot 10^{42}$	2.5	$6.71 \cdot 10^{43}$	2.11	$2.22 \cdot 10^{46}$	2.47
III	$1.42 \cdot 10^{21}$	0.14	$2.12 \cdot 10^{20}$	0.14	$6.49 \cdot 10^{20}$	0.14
IV	$1.42 \cdot 10^{21}$	0.14	$2.12 \cdot 10^{20}$	0.14	$6.49 \cdot 10^{20}$	0.14
V	$4,8 \cdot 10^{41}$	1.0	$1.13 \cdot 10^{40}$	0.59	$1.06 \cdot 10^{41}$	0.58

відпалу зумовлює збільшення парціального тиску пари халькогену, при якому настає конверсія типу провідності.

III. Кристалохімія атомних дефектів

Рівноважний стан власних атомних дефектів кристалів PbX при їх термодинамічному відпалі у парі халькогену можна описати системою кристалохімічних рівнянь (табл.1). Тут: S – тверда фаза; V – пара; Pb_{Pb} , X_X , атоми у вузлі; Pb_i , X_i – міжвузлові атоми; V_{Pb} – вакансії; e^- – електрон, h^+ – дірка; +, - – знак заряду.

У запропонованій моделі реакція I описує перехід халькогену з пари в кристал; реакція II – утворення пари Френкеля у металевій підґратці; реакції III і IV –

іонізацію міжвузлових атомів свинцю та вакансій свинцю відповідно; реакція V – виникнення власної провідності та VI – рівняння електронейтральності.

Зауважимо, що процеси I-V здійснюються при температурі відпалу кристалу T_1 , а парціальний тиск халькогену P_{X_2} визначається переважно температурою T_2 другої зони пічки (рис.1).

Сумісний розв'язок системи рівнянь I-V дає можливість визначити концентрацію вакансій та міжвузлових атомів свинцю через константи рівноваги K та парціальний тиск P_{X_2} :

$$[V_{Pb}^-] = K_b K_{X_2,V} P_{X_2}^{1/2} K_i^{-1} n, \quad (1)$$

$$[Pb_i^+] = K_a K_F n^{-1} K_{X_2,V}^{-1} P_{X_2}^{-1/2}. \quad (2)$$

З врахуванням умови електронейтральності VI, одержимо, що:

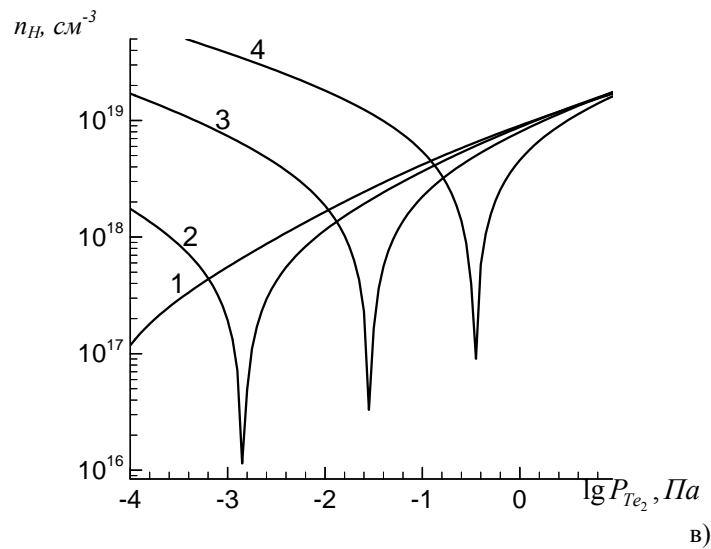
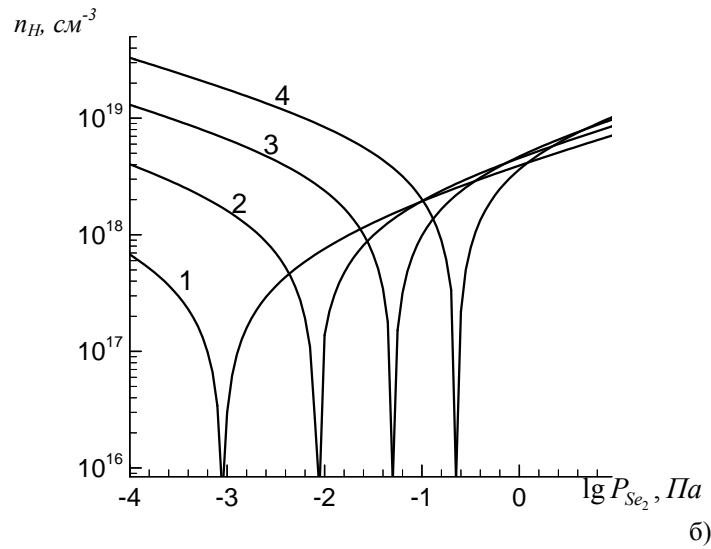
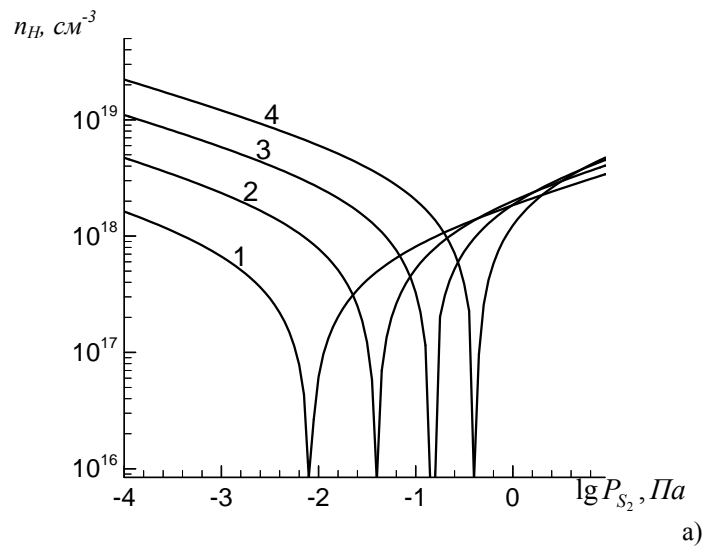
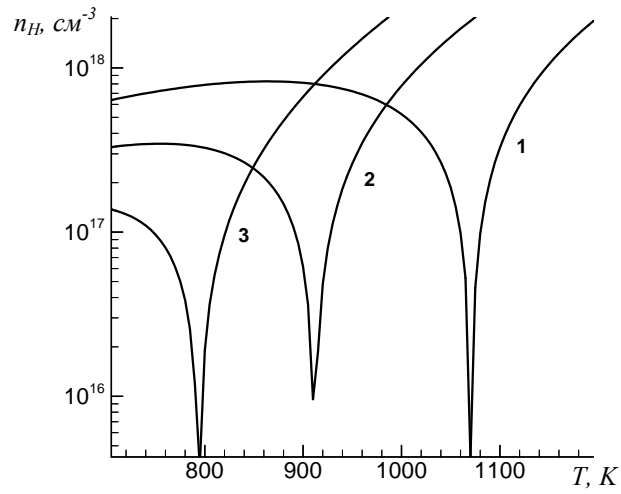
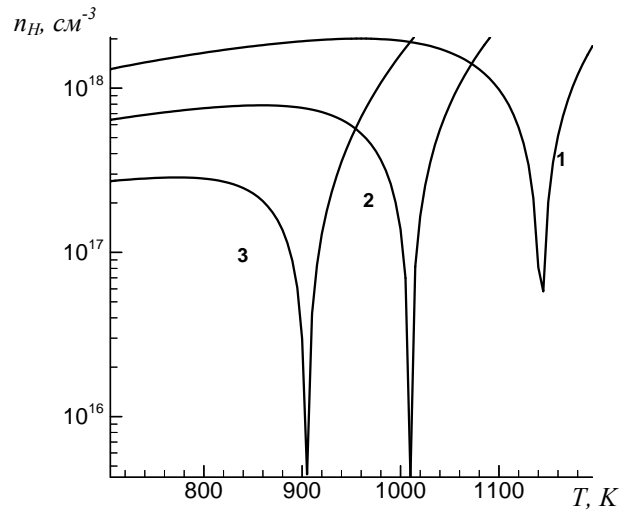


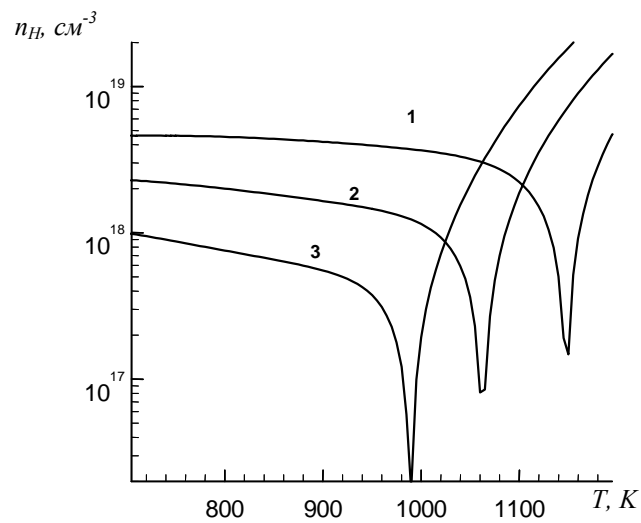
Рис.3. Розрахункові ізотерми концентрації носіїв струму від парціального тиску пари халькогену для кристалів а - PbS, б - PbSe, в - PbTe при температурі відпалу T_1 , К: 1 - 900, 2 - 1000, 3 - 1100, 4 - 1200.



a)



б)



в)

Рис.4. Розрахункові ізобари концентрації носіїв струму від температури відпалу для кристалів а - PbS, б - PbSe, в - PbTe при парціальному тиску P_{X_2} Па: 1 - 10^{-3} , 2 - 10^{-2} , 3 - 10^{-1} .

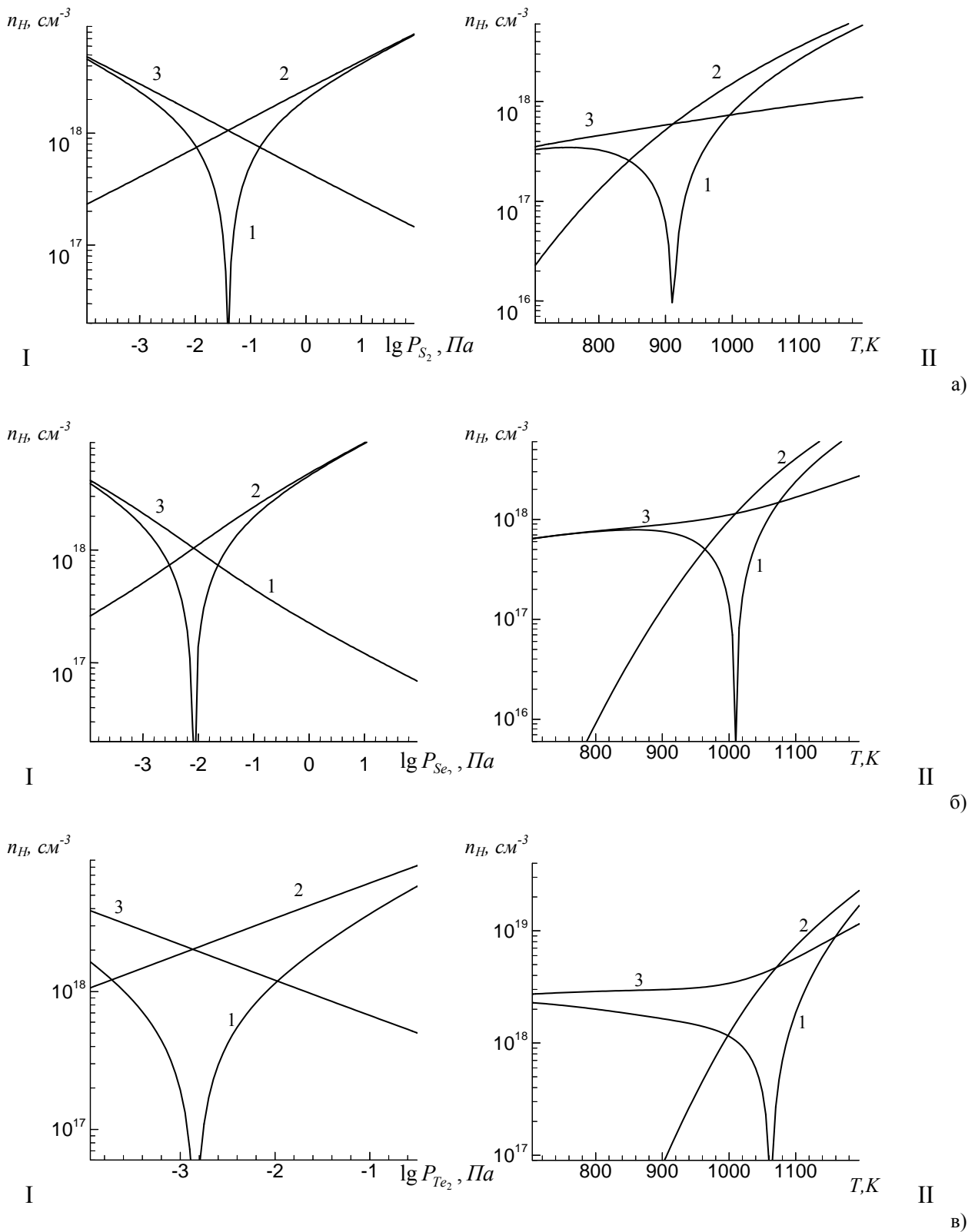
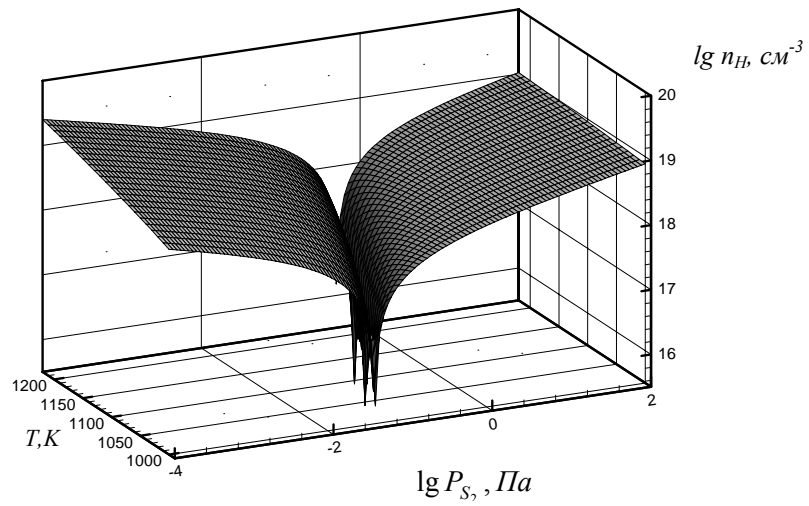
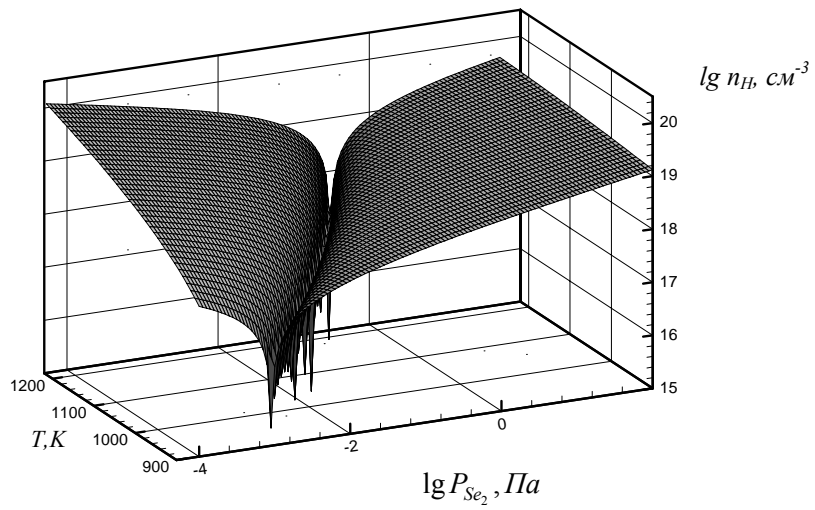


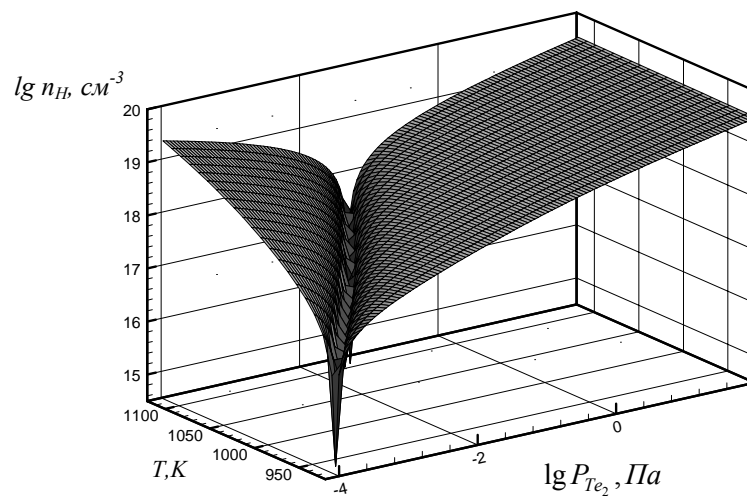
Рис.5. Залежність розрахункових значень концентрації носіїв струму (1), міжвузлових атомів свинцю $[Pb_i^+]$ (2) та вакансій свинцю $[V_{Pb}^-]$ (3) від парціального тиску пари халькогену (I) ($T_1=1000$ K) і температури відпалу (II) ($P_{X_2} = 10^{-2}$ Па) для кристалів PbS (а), PbSe (б), PbTe (в).



а)



б)



в)

Рис.6. Розрахункові P-T-n(x)- фазові діаграми рівноваги кристалів PbS (а), PbSe (б), PbTe (в).

$$n^2 = (K_i + K_a K_F K_{X_2,V}^{-1} P_{X_2}^{-1/2}) (1 + K_b K_{X_2,V} P_{X_2}^{1/2} K_i^{-1})^{-1}. \quad (3)$$

Останнє рівняння дає можливість визначити концентрацію електронів чи дірок в залежності від температури відпалу T_I та парціального тиску пари селену $P_{X_2}(T_2)$.

Холлівська концентрація носіїв струму n_H , яку визначають експериментально, пов'язана із n співвідношенням $n_H = n - p$.

Маючи на увазі, що $p = K_i n^{-1}$ (табл.1), у кінцевому підсумку матимемо

$$n_H = n - K_i n^{-1}. \quad (4)$$

Температуру $T_{(n-p)}$ термодинамічного $n-p$ -переходу легко знайти за умови, що $n=p$. Тоді, згідно з квазіхімічними рівняннями (таблиця), маємо:

$$T_{(n-p)} = (2 \cdot \Delta H_{X_2,V} - \Delta H_F) / (k \cdot \ln((K_{X_2,V}^0)^2 \cdot P_{X_2} / K_F^0)). \quad (5)$$

IV. Результати розрахунків та їх обговорення

Результати розрахунків, проведені із використанням відомих констант рівноваги (табл.2), вказують на те, що збільшення парціального тиску халькогену (рис.3), як і зниження температури відпалу (рис.4), зумовлюють топологічно ідентичні зміни. Для випадку збільшення парціального тиску халькогену має місце зменшення концентрації електронів, конверсія провідності з n - на p -тип (термодинамічний $n-p$ -перехід) і подальше зростання концентрації дірок (рис.3). При підвищенні температури відпалу спочатку спадає концентрація дірок, потім настає $n-p$ -перехід, а далі зростає концентрація електронів (рис.4). При цьому якщо при значних тисках характерне насичення для зміни концентрації дірок (рис.3 – праві вітки кривих), то при високих температурах відпалу – для зміни концентрації електронів (рис.4 – праві вітки кривих). Враховуючи зарядовий стан власних точкових дефектів (табл.1), можна стверджувати, що малі парціальні тиски халькогену чи високі температури відпалу сприяють утворенню (генеруванню) переважаючих дефектів, пов'язаних із міжвузловими атомами свинцю Pb_i^+ і вільними електронами e^- . Це й зумовлює електронну провідність матеріалу (рис.5). Значні парціальні тиски халькогену та низькі температури відпалу

приводять до інтенсифікації процесів генерації вакансій у металевій підгратці V_{Pb}^- і дірок h^+ . Останнє й визначає p -тип провідності кристалів (рис.5).

Зауважимо, що температура $T_{(n-p)}$ – термодинамічного $n-p$ -переходу кристалів визначається величиною парціального тиску халькогену P_{X_2} . Вона зростає із збільшенням P_{X_2} . За умов, що визначаються координатами кривої $T_{(n-p)} = T(P_{X_2})$, генеруються в однакових концентраціях як міжвузлові атоми свинцю $[Pb_i^+]$, так і вакансії свинцю $[V_{Pb}^-]$. При значеннях $T > T_{(n-p)}$ при заданих $P_{X_2}^0 = const$ переважає генерування вакансій свинцю V_{Pb}^- і формування матеріалу p -типу, а при $T < T_{(n-p)}$ – міжвузлових атомів свинцю Pb_i^+ і матеріалу n -типу. Топологічно аналогічні зміни характерні й при зміні парціального тиску P_{X_2} за сталої температури відпалу ($T_I = const$).

Нарешті необхідно відзначити, що виведені аналітичні вирази для концентрації носіїв струму (3) та температури $T_{(n-p)}$ – термодинамічного $n-p$ -переходу (5), а також побудовані на їх основі двомірні (рис.3-5) та просторові (рис.6) діаграми добре якісно та кількісно пояснюють експериментальні результати (рис.2). Крім того, одержані теоретичні вирази визначають значення технологічних факторів процесу відпалу

кристалів PbX (температуру відпалу T_1 , парціальний тиск пари халькогену P_{X_2}), що заданих електричних параметрів кристалів монохалькогенідів свинцю. забезпечують формування заздалегідь

- [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, Твёрдые 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] В.П.Зломанов, А.В.Новоселова, *P-T-x-диаграммы состояния системы металл-халькоген*, Наука, М. (1987).
- [7] 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).
- [8] Д.Н.Заячук, В.А.Шендеровский, Власні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // *Укр. фіз. журн.* 36(11), сс.1692-1713 (1991).
- [9] Н.Henrich, Defects in IV-VI compounds // *Lect. Notes.* 133, pp.407-726 (1980).
- [10] К.Lischka, Bound defects stategin IV-VI semiconductors // *Appl. Phys.* 29(3), pp.177-189 (1982).
- [11] В.П.Зломанов, О.В.Матвеев, А.В.Новоселова, Физико-химическое исследование селенида свинца // *Вестник МГУ. Химия*, 5, сс.81-89 (1967).
- [12] В.П.Зломанов, О.В.Матвеев, А.В.Новоселова, Определение констант равновесий дефектов в селениде свинца // *Вестник МГУ. Химия*, 6, сс.67-71 (1968).
- [13] А.В.Новоселова, В.П.Зломанов, Физико-химическое исследование селенида свинца // *Неорган. материалы*, 3(8), сс.1323-1329 (1967).
- [14] Ф.Крегер, *Химия несовершенных кристаллов*, Мир, М. (1969).
- [15] В.П.Зломанов, *P-T-x-диаграммы двухкомпонентных систем*, МГУ, М. (1980).
- [16] А.М.Гаськов, О.В.Матвеев, В.П.Зломанов, А.В.Новоселова, Исследование теллурида свинца // *Неорган. материалы*. 4(11), сс. 1889-1894 (1969)
- [17] А.М.Гаськов, В.П.Зломанов, А.В.Новоселова, Область гомогенности теллурида свинца // *Неорган. материалы*. 15(8), сс.1476-1478 (1979)

Crystallo-chemical model of own atomic defects at two-temperature annealing chalkogenide of lead

D.Freik, V.Prokopiv, V.Klanichka, O.Kozych, V.Chobanyuk

On the basis of model of deriving of own atomic Fraenkel defects of monochalkogenide of lead PbX ($X - S, Se, Te$) at two-temperature anneal is obtained analytical expressions for dependence of concentration (n) of carriers and temperature (T_{n-p}) thermodynamic $n-p$ -transition from technology factors: temperatures of annealing (T_1) and partial pressure a vapour chalkogen. The phase diagrams of equilibrium are build, the requirements of forming of a material n - and p -type conductance with by given concentration of carriers are spotted.

Keywords: chalkogenide of lead, atomic defects, crystal chemistry, two-temperature annealing.