

PACS 72.20.M.7340

Нові підходи у кристалохімії власних атомних дефектів халькогенідів свинцю

М.А.Рувінський*, Д.М.Фреїк*, Б.М.Рувінський*, Г.Д.Матеїк**

* Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
76000, Івано-Франківськ, Україна

** Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу, 76000, Івано-Франківськ, Україна

Запропонована модель дефектної підсистеми кристала із одночасним існуванням одно- і двозарядних міжвузлових атомів і вакансій у металевій підґратці халькогенідів свинцю. На основі аналізу загальної та “парціальних” умов електронейтральності знайдено залежності концентрації дефектів і носіїв струму від тиску халькогена при реалізації двотемпературного відпалу.

Ключеві слова: халькогеніди свинцю, дефекти, константи рівноваги, кристалохімія.

Стаття поступила до редакції: 3.12.1999; прийнята до друку 15.12.1999

I. Вступ

Халькогеніди свинцю відносяться до класу напівпровідникових матеріалів нестехіометричного складу [1-3]. Область стабільної гомогенної фази при відхиленні від стехіометрії (в атомних процентах) достатньо вузька, але їй відповідає значний діапазон концентрації вільних носіїв заряду [3]. Відомо, що халькогеніди свинцю мають провідність n – типу при надлишку свинцю відносно стехіометричного складу і провідність p – типу при надлишку халькогена [1]. Так, у випадку PbS концентрація електронів досягає максимального значення $1.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 1348 К з надлишком свинцю, а концентрація дірок доходить до $6.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 1123 – 1173 К. Для селеніду свинцю максимальна концентрація $2.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ електронів спостерігалась при 1223 К, а концентрація дірок при 1073 К складала $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. У теллуриді свинцю ці значення такі: $1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ електронів при 993 К; $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ дірок при 1053 К.

Не дивлячись на вже достатньо тривалі дослідження, ще і зараз немає єдиної думки відносно виду та електричної активності власних атомних дефектів у халькогенідах свинцю [4-18]. В основу загальноприйнятого на сьогоднішній день пояснення електричної активності власних дефектів у сполуках PbX (де X – S, Se, Te) покладено чисельний розрахунок енергетичного спектра вакансій металу V_{Pb} і халькогена V_{X} . Згідно з розрахунком ці вакансії є двократно зарядженими донорами (V_{X}^{2+}) або акцепторами (V_{Pb}^{2+}). Ці результати підтверджені кластерними і аналітичними розрахунками у наближенні центрально – симетричного оточення дефектів. Зовсім протилежної думки дотримуються автори робіт [4-6] при поясненні процесів відпалу кристалів та особливостей діаграм рівноваги: тільки однозарядні вакансії (V_{Pb}^-) і міжвузлові атоми свинцю (Pb_i^+). Зауважимо, що дефектний стан у плівках пояснено з позицій утворення як однозарядних Pb_i^+ , так і двозарядних

вакансій халькогена V_X^{2-} [19-20]. Міжвузловий атом халькогена більшість авторів вважають електрично нейтральними X_i^0 [18]. Що стосується антиструктурних дефектів, то згідно [18] свинець на місці халькогенів в PbX – двократно заряджений акцептор, а халькогени S, Se, Te на місці Pb – двократно заряджені донори. Певний вихід із такої неоднозначної ситуації щодо електричної активності атомних дефектів у халькогенідах свинцю запропоновано на основі розрахунків у рамках наближення Хартрі-Фока. Показано, що положення енергетичних рівнів вакансій халькогенідів свинцю визначаються міжелектронною взаємодією. Основний результат розрахунку полягає в тому, що передбачено існування рівнів перезарядки вакансій поблизу дозволених зон.

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,

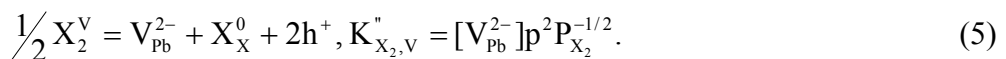
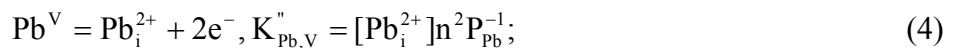
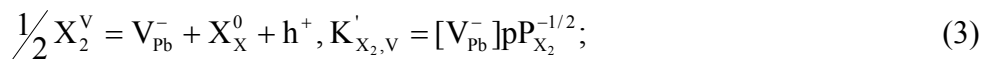
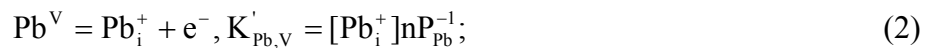
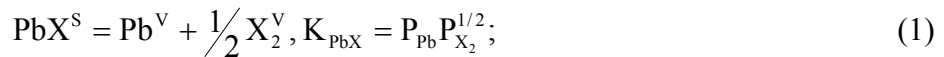
характеризується наявністю всього їх комплексу.

В нашій роботі вперше запропонована кристалохімічна модель атомних дефектів у кристалах халькогенідів свинцю, яка передбачає одночасне існування як однозарядних, так і двозарядних міжвузлових атомів свинцю Pb_i^+ , Pb_i^{2+} і вакансій свинцю V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} .

II. Кристалохімічна модель 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 [3-6].

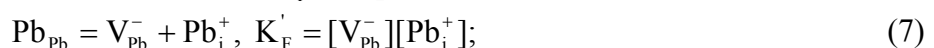
Рівновагу “кристал – пара” в цьому випадку можна описати за допомогою такої системи рівнянь квазіхімічних реакцій:



Тут “s” – тверда фаза, “v” – пара; $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ – константи рівноваги, де K_0 і ΔH – величини, які залежать від температури; P_{Pb} і P_{X_2} – парціальні тиски парів свинцю і халькогенів відповідно; e^- – електрони; h^+ – дірки; n і p – концентрації електронів і дірок. Реакція (1) визначає перехід молекул PbX із кристалу (s) в пару (v) та їх наступну дисоціацію при температурі T відпалу. Рівняння (2)-(5) описують рівноважну концентрацію

власних атомних дефектів у кристалі PbX при взаємодії із парою металу чи халькогена відповідно. Необхідно зауважити, що в умовах термодинамічної рівноваги для області гомогенності сполук PbX добуток $P_{Pb} P_{X_2}^{1/2}$ при $T = \text{const}$ є сталою величиною.

Прояв власної провідності та іонізація дефектів Френкеля у металевій підгратці Pb_{Pb} кристалу відбуваються згідно таких рівнянь:



$$Pb_{pb} = V_{pb}^{2-} + Pb_i^{2+}, K_F'' = [V_{pb}^{2-}][Pb_i^{2+}]; \quad (8)$$

$$Pb_{pb} = V_{pb}^- + Pb_i^+ + e^-, K_F^{(e)} = [V_{pb}^-][Pb_i^+]n; \quad (9)$$

$$Pb_{pb} = V_{pb}^{2-} + Pb_i^+ + h^+, K_F^{(h)} = [V_{pb}^{2-}][Pb_i^+]p. \quad (10)$$

Загальна умова електронейтральності має вигляд:

$$p + [Pb_i^+] + 2[Pb_i^{2+}] = n + [V_{pb}^-] + 2[V_{pb}^{2-}]. \quad (11)$$

Рівняння (1)-(11) дають можливість визначити концентрацію електронів (n) через константи квазіхімічних реакцій K і парціальні тиски пари халькогена (P_{X_2}).

$$An^4 + Bn^3 - Cn - D = 0. \quad (12)$$

Тут

$$A = 2K_{X_2,V}'' K_F' \cdot (K_{pbX} K_{pb,V}' K_{X_2,V}' K_i)^{-1} P_{X_2}^{1/2};$$

$$B = 1 + K_F' \cdot (K_{pbX} K_{pb,V}')^{-1} P_{X_2}^{1/2};$$

$$C = K_i + K_{pbX} K_{pb,V}' \cdot P_{X_2}^{-1/2};$$

$$D = 2K_{pbX} K_{pb,V}'' \cdot P_{X_2}^{-1/2}.$$

На основі співвідношень (1)-(11) можна визначити також концентрації для всього спектра дефектної підсистеми кристала:

$$[Pb_i^+] = K_{pbX} K_{pb,V}' n^{-1} P_{X_2}^{-1/2}; \quad (13)$$

$$[Pb_i^{2+}] = K_{pbX} K_{pb,V}'' n^{-2} P_{X_2}^{-1/2}; \quad (14)$$

$$[V_{pb}^-] = K_F' \cdot n \cdot (K_{pbX} K_{pb,V}')^{-1} P_{X_2}^{1/2}; \quad (15)$$

$$[V_{pb}^{2-}] = K_{X_2,V}'' K_F' \cdot n^2 \cdot (K_{pbX} K_{pb,V}' K_{X_2,V}' K_i)^{-1} P_{Te_2}^{1/2}. \quad (16)$$

III. Баричні залежності концентрації дефектів

Запропонована кристалохімічна модель може бути застосована для чисельних розрахунків рівноважних концентрацій носіїв струму та концентрацій атомних дефектів в усіх халькогенідах свинцю при врахуванні загальної умови електронейтральності, якщо відомі з достатньою точністю основні константи рівноваги квазіхімічних реакцій та їхні температурні залежності. Приклад результатів таких детальних розрахунків для випадку PbTe [3] наведено на рис. 1,2.

При відсутності надійних даних про температурні залежності параметрів K_0 і ΔH для квазіхімічних констант особливий інтерес має виявлення всіх можливих типів залежностей рівноважних концентрацій носіїв струму і дефектів від величини парціального тиску пари халькогена P_{X_2} при сталій температурі і різних “парціальних” умовах нейтральності, які є

частинними випадками загальної умови (11) електронейтральності. Лише порівняння з експериментом дає можливість виявити, яка з цих “парціальних” умов електронейтральності є переважаючою в певному діапазоні зміни тиску халькогена P_{X_2} . У наведеній нижче таблиці отримано всі можливі значення показників степеня тиску P_{X_2} для досліджуваних концентрацій характерних величин системи при певних “парціальних” умовах нейтральності, які узгоджуються із загальною умовою (11).

Для випадку плівок PbTe в експерименті [22] з достатньою точністю виконується умова $[V_{pb}^{2-}] \approx [Pb_i^{2+}]$, при якій концентрація Pb_i^+ із зростанням тиску пари P_{Te_2} зменшується ($n \sim P_{Te_2}^{-1/4}$), а концентрація V_{pb}^- зростає ($p \sim P_{Te_2}^{1/4}$). Концентрації двозарядних дефектів Pb_i^{2+} і V_{pb}^{2-} при значній їх кількості змінюються дуже повільно у досить широкому інтервалі тисків, в якому відбувається інверсія провідності (з n – до p – типу). Внаслідок сильної, але не повної

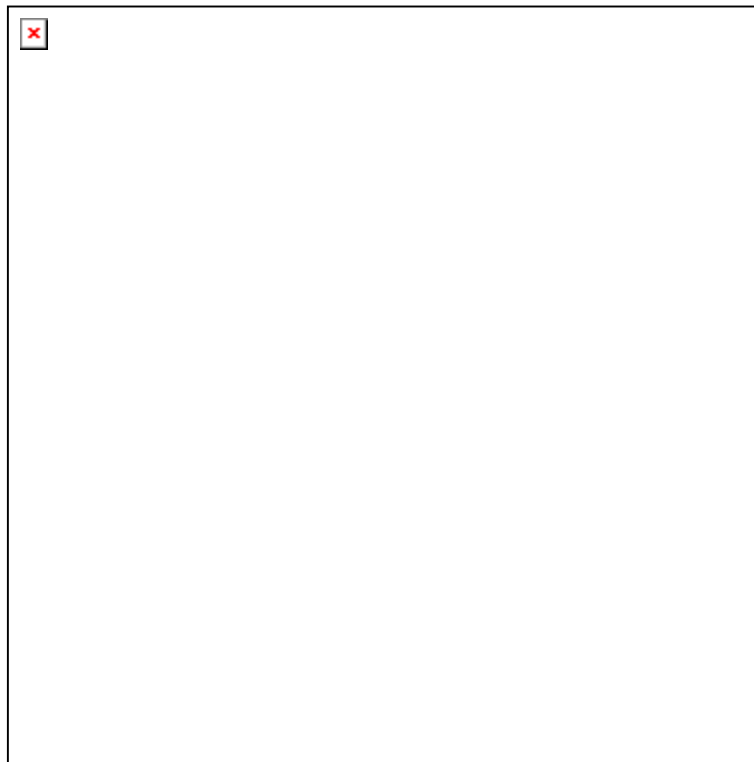


Рис. 1. Залежність розрахункових значень холлівської ($n_H = n-p$) концентрації носіїв струму для PbTe від тиску телура при температурі відпалу 833 К.

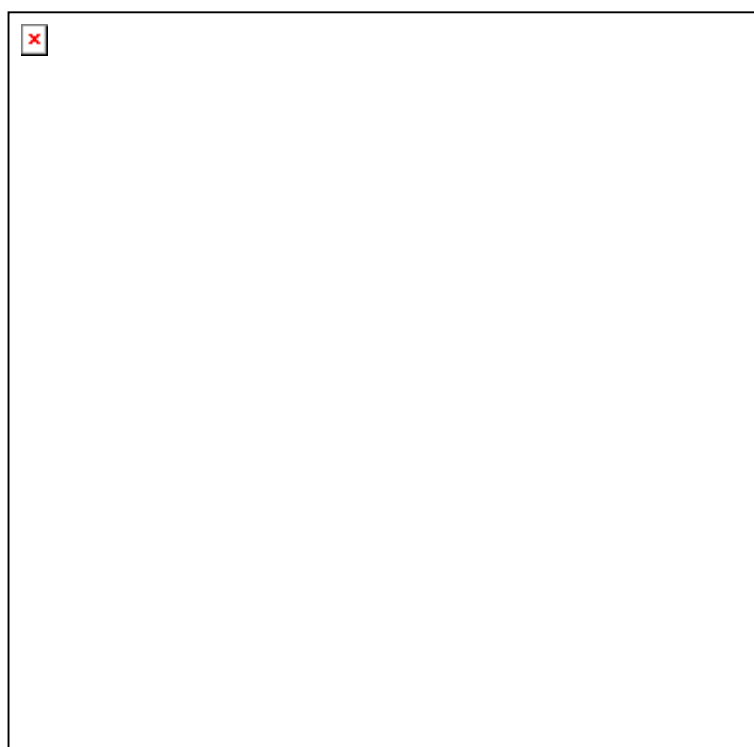


Рис. 2. Залежності концентрації дефектів у кристалах PbTe від тиску телура при температурі відпалу 833 К: 1 – $[V_{Pb}^{2-}]$, 2 – $[Pb_i^{2+}]$, 3 – $[Pb_i^+]$, 4 – $[V_{Pb}^-]$.

компенсації двозарядних дефектів, крім них, за інверсію типу провідності

відповідають також і однозарядні дефекти. Таким чином, зазначена кристалохімічна

Таблиця

Залежності концентрації носіїв струму і дефектів від тиску халькогена при різних “парціальних” умовах електронейтральності

Умови нейтральності	Показник степеня тиску халькогена P_{X_2}					
	$[Pb_i^+]$	$[Pb_i^{2+}]$	n	p	$[V_{Pb}^-]$	$[V_{Pb}^{2-}]$
$[V_{Pb}^-] = [Pb_i^+]$	0	1/2	-1/2	1/2	0	-1/2
$2[V_{Pb}^-] = [Pb_i^+]$	-1/6	1/6	-1/3	1/3	1/6	-1/6
$n = [Pb_i^+]$	-1/4	0	-1/4	1/4	1/4	0
$[V_{Pb}^-] = 2[Pb_i^{2+}]$	-1/6	1/6	-1/3	1/3	1/6	-1/6
$[V_{Pb}^{2-}] = [Pb_i^{2+}]$	-1/4	0	-1/4	1/4	1/4	0
$n = 2[Pb_i^{2+}]$	-1/3	-1/6	-1/6	1/6	1/3	1/6
$[V_{Pb}^-] = p$	-1/4	0	-1/4	1/4	1/4	0
$2[V_{Pb}^{2-}] = p$	-1/3	-1/6	-1/6	1/6	1/3	1/6
$n = p$	-1/2	-1/2	0	0	1/2	1/2

модель дає можливість з успіхом залежності від технологічних факторів аналізувати складний спектр дефектної виращування кристалів і тонких плівок підсистеми халькогенідів свинцю в

- [1] Н.Д. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. Наука. М. (1975).
- [2] В.П. Зломанов Р-Т-х – диаграммы двухкомпонентных систем. МГУ. М. (1980).
- [3] 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).
- [4] А.В. Новоселова, В.П. Зломанов, О.В. Матвеев. Физико-химическое исследование селенида свинца // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. **3**. 8. сс. 1323-1329 (1967).
- [5] В.П. Зломанов, О.В.Матвеев, А.В. Новоселова. Физико-химическое исследование селенида свинца // *Вест. Моск. унив.* **5**. сс. 81-89 (1967).
- [6] В.П. Зломанов, О.В.Матвеев, А.В. Новоселова. Определение констант равновесий дефектов в селениде свинца // *Вест. Моск. унив.* **6**. сс. 67-71 (1968).
- [7] N.I. Parada Localized defects in PbTe // *Phys. Rev. B*. **3**. 6. pp. 2042-2055 (1971).
- [8] L.A. Hemstreet. Cluster calculations of the effects of single vacancies on the electronic properties of PbS // *Phys. Rev. B. Solid State*. **11**. 6. pp. 2260-2270 (1975).
- [9] L.A. Hemstreet. Cluster calculations of the effects of single vacancies in PbTe and SnTe // *Phys. Rev. B. Solid State*. **12**. 4. pp. 1212-1216 (1975).
- [10] Б.А.Волков, О.А. Панкратов. Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ // *Ж. эксперим. и теор. физики*. **75**. 4. сс. 1362-1379 (1978).
- [11] H. Heinrich. Defects in IV-VI compounds // *Lect. Notes*. **133**. pp. 407-426 (1980).
- [12] K. Lischka. Bound defects states in IV-VI semiconductors // *Appl. Phys.* **29**, 3. pp. 177-189 (1982).
- [13] Б.А.Волков, О.А. Панкратов. Электронная структура точечных дефектов в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // *Ж. эксперим. и теор. физики*. **88**. 1. сс. 280-293 (1985).
- [14] О.А. Панкратов, П.П. Поваров. Многоэлектронные эффекты и зарядовые состояния вакансий в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // *ФТТ*, **306**. 3. сс. 880-882 (1988).
- [15] Ф.Ф. Сизов. Нестехиометрические дефекты в узкощелевых полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **24**. 12. сс. 1972-1976 (1988).

- [16] M. Schenk, H. Berger, A. Klinakov. Non stoichiometry and Point Defects in PbTe // *Cryst. Res. and Technol.* **23**. 1. pp. 77-84 (1988).
- [17] К.Р. Мендибаев, В.П. Зломанов, В.Н. Вигдорович, А.М. Соколов. Собственные точечные дефекты в твердом растворе $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Se}_y$ // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* **25**. 6. сс. 942-945 (1989).
- [18] Д.М.Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти та електронні процеси в $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ // *УФЖ.* **36**. 11. сс. 1692-1713 (1991).
- [19] D.M. Freik, V.V.Prokopiv, A.B.Nych, V.A.Shepetyuk, L.V.Titova. Directed synthesis and formation of the defects in thin films of PbTe // *Materials Science and Engineering.* **В 48**. pp. 226-228 (1997).
- [20] Д.М. Фреїк, Я.П. Салий, И.М. Лишинский. Свойства тонких пленок PbTe и квазихимическое моделирование их парафазной эпитаксии // *Ж. физ. химии.* **71**. 12. сс. 2135-2137 (1997).
- [21] Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов. Мир. М. (1969).
- [22] A. Lopez-Otero. The use of a phase diagram as a guide for the growth of PbTe Films // *Appl. Phys. Lett.* **26**. 8. pp. 470-472 (1975).

THE APPROACHES IN CRYSTAL CHEMISTRY OF THE INTRINSIC ATOMIC DEFECTS OF LEAD CHALCOGENIDES

M.A. Ruvinskii, D.M. Freik, B.M. Ruvinskii, G.D. Mateik

The model of defect subsystem of crystal with the simultaneous existence of singly and doubly charged interstitial atoms and vacancies in the metallic sublattice of lead chalcogenides is proposed. On the basis of analysis of the general and "partial" conditions of electroneutrality the dependencies of charge carriers' and defects' concentrations upon the chalcogen's pressure have been investigated under the realization of double temperature annealing.

Keywords: lead chalcogenides, defects, constants of equilibrium, crystal chemistry.