

М.О. Галушак, Л.Р. Павлюк

Точкові дефекти у селеніді та телуридї свинцю, легованих талієм

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 25, м. Івано-Франківськ, 76000 Україна*

Виконано квазіхімічний розрахунок рівноважної концентрації дефектів у кристалах PbSe та PbTe, легованих талієм. Проаналізовано механізми процесу легування талієм кристалів PbSe та PbTe. На основі порівняння експериментальних даних із результатами розрахунків визначено константи рівноваги квазіхімічних реакцій і ентальпії утворення для вакансій халькогену та міжвузлового талію.

Ключові слова: дефекти, селенід свинцю, телурид свинцю, квазіхімічні реакції.

Стаття постуила до редакції 11.04.2006; прийнята до друку 15.09.2006

Вступ

Халькогеніди свинцю – перспективні матеріали для використання у пристроях інфрачервоної техніки та термоелектричних перетворювачах [1,2].

Селенід і телурид свинцю, як гомогенна фаза, існують із надлишком металу відносно стехіометричного складу, а також із надлишком халькогену, що, відповідно, обумовлює їх електронну або діркову провідність [1,2]. Встановлено [3,4], що надстехіометричний свинець є причиною утворення вакансій в аніонній підгратці і обумовлює n-тип провідності, а надстехіометричний халькоген – вакансій у катіонній підгратці і p-тип провідності.

Точкові дефекти та їх комплекси суттєво впливають на властивості напівпровідників. При введенні у кристал електрично активних домішок зростає розчинність власних атомних дефектів, які компенсують легуючу дію цих домішок [5,6].

При легуванні талієм халькогенідів свинцю з'являється вузька смуга домішкових станів у валентній зоні, яка відповідає концентраціям дірок $5 \cdot 10^{19}$ - $1 \cdot 10^{20}$ см⁻³ [5]. Тому стає можливим отримання напівпровідників із малими холлівськими концентраціями (10^{12} - 10^{16} см⁻³).

У даній роботі для пояснення процесів легування талієм халькогенідів свинцю (PbSe і PbTe) використано метод квазіхімічних реакцій [7,8].

I. Методика експерименту і його результати

Зразки PbSe для досліджень готували методом гарячого пресування з наступним гомогонізованим відпалом при 920 K на протязі 100 год. [5]. Концентрація талію складала до 0,8 ат.%, при поступовій зміні концентрації надстехіометричного свинцю у межах до 1,6 ат. %.

На основі проведених холлівських вимірювань встановлено, що домішка талію обумовлює p-тип провідності зразків. Введення надстехіометричного свинцю у межах до 0,8 ат. % веде до зменшення концентрації дірок (рис. 1).

Зразки PbTe для досліджень також готували методом гарячого пресування з наступним гомогонізуючим відпалом [6]. Концентрація талію складала до 2,0 ат.%, при зміні надлишкового свинцю до 4,0 ат. %.

На основі проведених холлівських вимірювань встановлено, що зразки із незначною кількістю домішки (до 0,05 ат. %) мають n-тип провідності, а подальше збільшення концентрації талію обумовлює інверсію типу провідності з n- на p-тип і початковий ріст концентрації дірок (рис. 2).

II. Квазіхімія дефектної підсистеми PbSe

Рівноважний стан дефектної підсистеми у кристалах PbSe, що збагачені свинцем і леговані

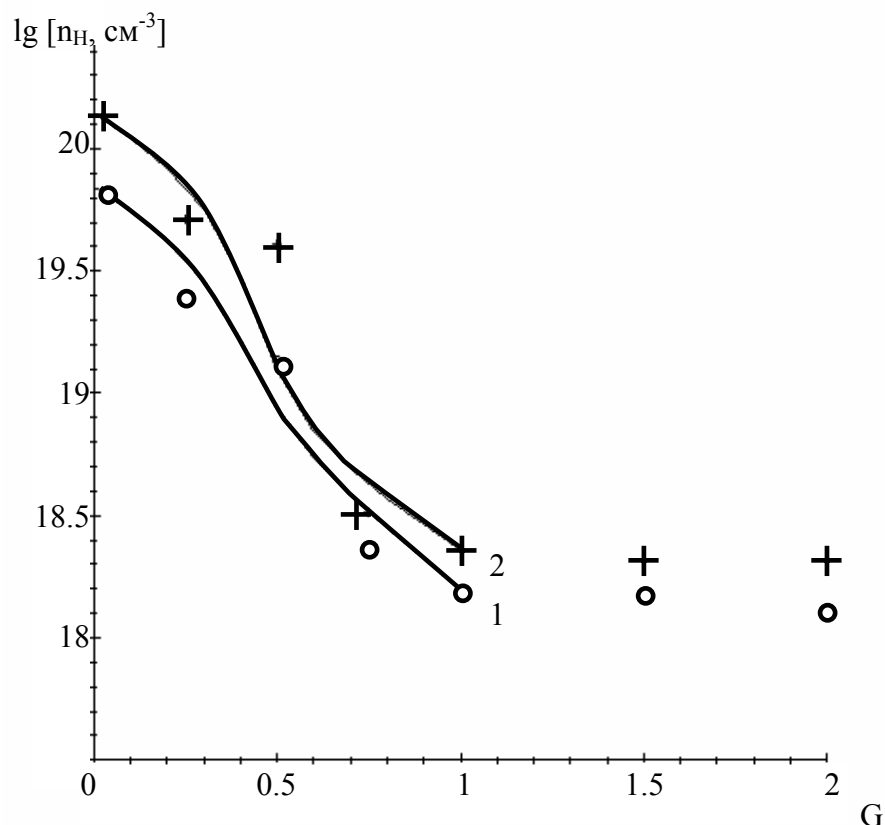
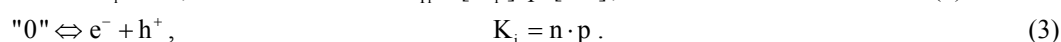
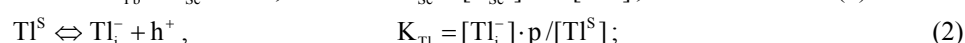
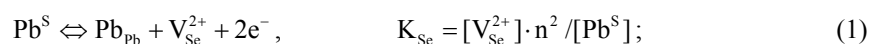


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму у кристалах PbSe:Tl від концентрації надлишкового свинцю ($G=N_{Pb}/N_{Tl}$) для вмісту талію N_{Tl} , ат.‰: 1 – 0,4; 2 – 0,8 (o, + – експеримент; – – розрахунок).

талієм, можна описати наступними квазіхімічними співвідношеннями:



Реакція (1) описує перехід свинцю у катіонну підгратку PbSe і утворення позитивних двозарядних вакансій селену (V_{Se}^{2+}). Реакція (2) описує перехід талію з твердої фази у міжвузля кристалічної ґратки PbSe з утворенням однозарядних акцепторів (Tl_i^-) і дірок h^+ . Реакція (3) описує власну провідність.

Рівняння електронейтральності для даної дефектної підсистеми матиме вигляд:

$$n + [Tl_i^-] = p + 2[V_{Se}^{2+}]. \quad (4)$$

Концентрація надлишкового свинцю у зразку N_{Pb} чисельно дорівнює сумі концентрації свинцю у вільній фазі $[Pb^S]$ і концентрації двозарядних вакансій селену $[V_{Se}^{2+}]$

$$N_{Pb} = [Pb^S] + [V_{Se}^{2+}], \quad (5)$$

а концентрація талію у зразку N_{Tl} чисельно дорівнює сумі концентрації талію у вільній фазі $[Tl^S]$ і концентрації міжвузлових іонізованих атомів талію $[Tl_i^-]$

$$N_{Tl} = [Tl_i^-] + [Tl^S]. \quad (6)$$

Отже, для концентрацій вакансій селену і міжвузлового талію одержимо:

$$[V_{Se}^{2+}] = N_{Pb} / (1 + n^2 / K_{Se}), \quad (7)$$

$$[Tl_i^-] = N_{Tl} / (1 + K_i / K_{Tl} \cdot n). \quad (8)$$

На основі співвідношень (7) і (8) рівняння електронейтральності (4) набуде вигляду:

$$n + N_{Tl} / (1 + K_i / K_{Tl} \cdot n) = 2 \cdot N_{Pb} / (1 + n^2 / K_{Se}) + K_i / n. \quad (9)$$

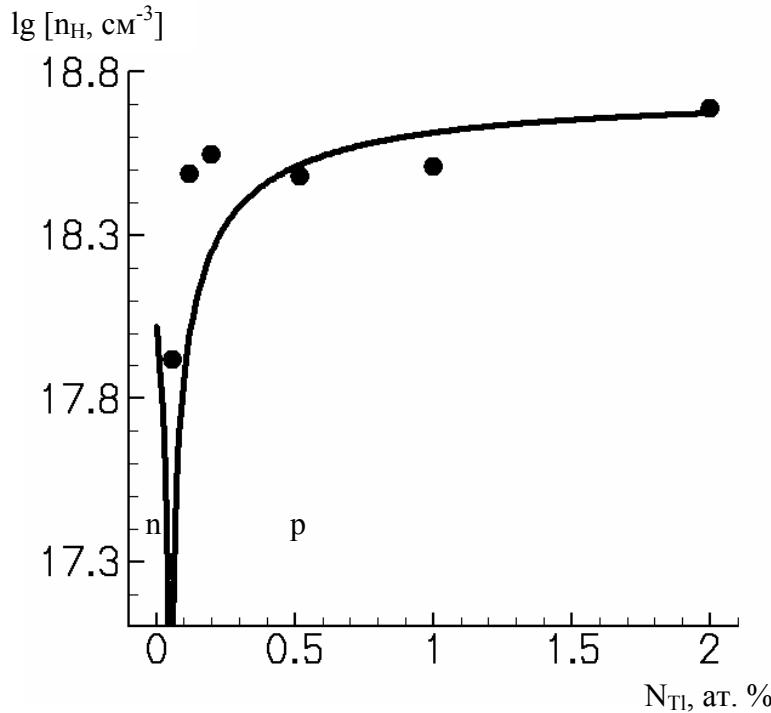


Рис. 2. Залежність концентрації носіїв струму PbTe:Тl від вмісту легуючої домішки талію N_{Tl} .

Вираз (9) є рівнянням п'ятого степеня відносно n і визначає залежність концентрації електронів у зразку від концентрації надлишкового свинцю і талію. Холлівська концентрація носіїв струму пов'язана із концентраціями електронів і дірок співвідношенням

$$n_H = n - p, p = K_i / n$$

або остаточно

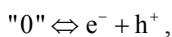
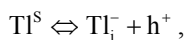
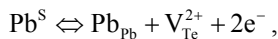
$$n_H = n(1 - K_i n^{-2}). \quad (10)$$

Отже, можна знайти залежності концентрації

носіїв струму і концентрації атомних дефектів $[V_{Te}^{2+}]$ та $[Tl_i^-]$ від відношення G ($G = N_{Pb} / N_{Tl}$) (рис. 1, 3).

III. Квазіхімія дефектної підсистеми PbTe

Рівноважний стан дефектної підсистеми у кристалах PbTe, збагачених свинцем і легуваних талієм можна описати такими квазіхімічними співвідношеннями:



$$K_{Te} = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [Pb^S]; \quad (11)$$

$$K_{Tl} = [Tl_i^-] \cdot p / [Tl^S]; \quad (12)$$

$$K_i = n \cdot p. \quad (13)$$

Реакція (11) описує перехід надлишкового свинцю у катіонну підгратку PbTe, як наслідок – утворюються позитивні двозарядні вакансії телуру (V_{Te}^{2+}). Реакція (12) описує перехід талію з твердої фази у кристалічну гратку PbTe з утворенням однозарядних акцепторів (Tl_i^-) і дірок h^+ . Реакція (13) описує власну провідність.

Рівняння електронейтральності для даної дефектної підсистеми буде мати вигляд:

$$n + [Tl_i^-] = p + 2[V_{Te}^{2+}]. \quad (14)$$

Концентрація надлишкового свинцю у зразку N_{Pb} чисельно дорівнює сумі концентрації свинцю у вільній фазі $[Pb^S]$ і концентрації двозарядних

вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$

$$N_{Pb} = [Pb^S] + [V_{Te}^{2+}], \quad (15)$$

а концентрація талію у зразку N_{Tl} чисельно дорівнює сумі концентрації талію у вільній фазі $[Tl^S]$ і концентрації міжвузлових іонізованих атомів талію $[Tl_i^-]$

$$N_{Tl} = [Tl_i^-] + [Tl^S]. \quad (16)$$

Тоді для концентрацій вакансій телуру і іонізованого талію дістанемо:

$$[V_{Te}^{2+}] = N_{Pb} / (1 + n^2 / K_{Te}), \quad (17)$$

$$[Tl_i^-] = N_{Tl} / (1 + K_i / K_{Tl} \cdot n). \quad (18)$$

На основі одержаних співвідношень (17) і (18)

рівняння (14) набуде вигляду:

$$n + N_{\text{Tl}} / (1 + K_i / K_{\text{Tl}} \cdot n) = 2 \cdot N_{\text{Pb}} / (1 + n^2 / K_{\text{Te}}) + K_i / n. \quad (19)$$

Вираз (19) є рівнянням п'ятого степеня відносно n і визначає залежність концентрації електронів у зразку від концентрації надлишкового свинцю та талію.

Так як холлівська концентрація носіїв струму пов'язана із концентраціями електронів і дірок співвідношеннями

$$\begin{aligned} n_H &= n - p, \quad p = K_i / n \quad (20) \\ n_H &= n(1 - K_i n^{-2}), \end{aligned}$$

то можна знайти залежності концентрації носіїв струму і концентрації атомних дефектів $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ та

Для міжвузлового талію (TI_i^-) $K_{\text{Tl}} -$

$$K_{\text{Tl}}^0 = 5,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}, \quad \Delta H_{\text{Tl}} = 0,13 \text{ еВ},$$

а для вакансій селену (V_{Se}^{2+}) $K_{\text{Se}} -$

$$K_{\text{Se}}^0 = 2,4 \cdot 10^{41} \text{ см}^{-6}, \quad \Delta H_{\text{Se}} = 0,89 \text{ еВ}.$$

Відмітимо, що при сталій концентрації міжвузлового талію, збільшення концентрації свинцю на початкових етапах веде до зростання концентрації вакансій селену (рис. 3). Це, в свою чергу, обумовлює зменшення концентрації дірок у р-PbSe (рис. 1). При значному збільшенні концентрації

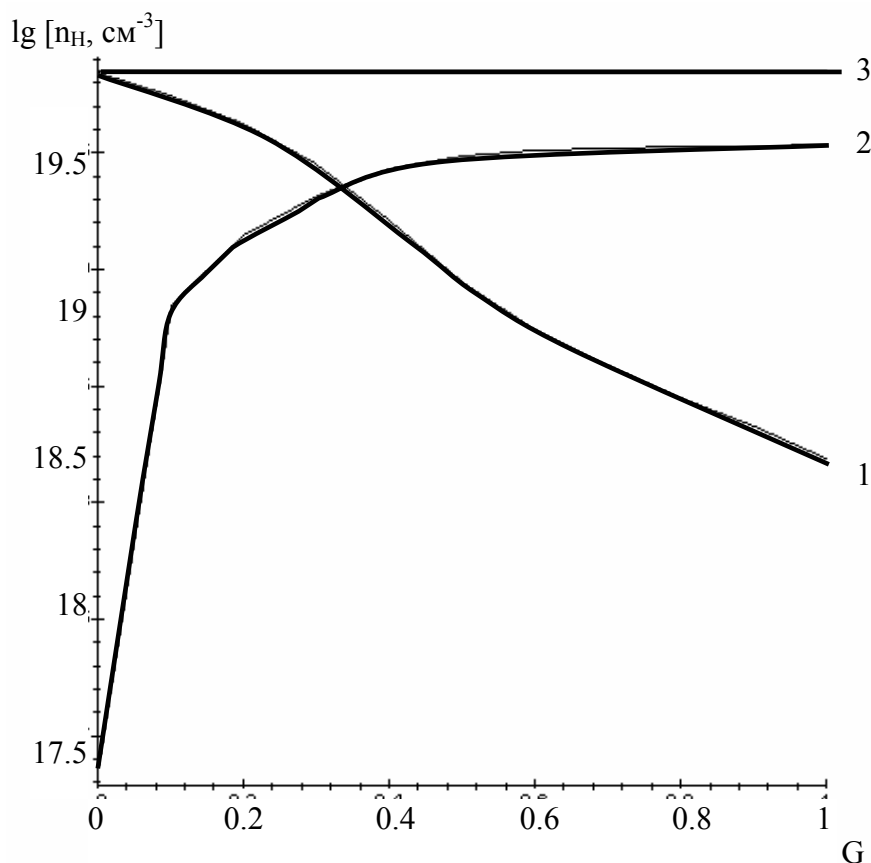


Рис. 3. Теоретичні залежності холлівської концентрації (1 – n_H), концентрації вакансій селену (2 – $[V_{\text{Se}}^{2+}]$) та талію (3 – $[\text{TI}_i^-]$) у PbSe:TI від вмісту свинцю ($G = N_{\text{Pb}}/N_{\text{TI}}$). Вміст талію $N_{\text{TI}} = 0,4$ ат. %.

$[\text{TI}_i^-]$ від відношення G ($G = N_{\text{Pb}} / N_{\text{TI}}$) (рис. 4).

IV. Аналіз результатів дослідження

Дослідні дані для PbSe:TI добре узгоджуються з результатами квазіхімічного розрахунку (рис. 1) при наступних значеннях констант рівноваги K_{TI} і K_{Se} ($K = K^0 \exp(-\Delta H / kT)$)

свинцю у PbSe, яка виходить за межі розчинності, концентрація вакансій не змінюється (рис. 2).

Експериментальні дані PbTe:TI (рис. 2, 4) узгоджуються із результатами розрахунків методами квазіхімії за наступних значень констант рівноваги для температури $T = 950$ K:

$$\text{для іонізованого талію } (\text{TI}_i^-) - K_{\text{TI}} = 2,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3};$$

$$\text{для вакансій телуру } (V_{\text{Te}}^{2+}) - K_{\text{Te}} = 3,2 \cdot 10^{37} \text{ см}^{-6}.$$

За умови сталої концентрації легуючої домішки

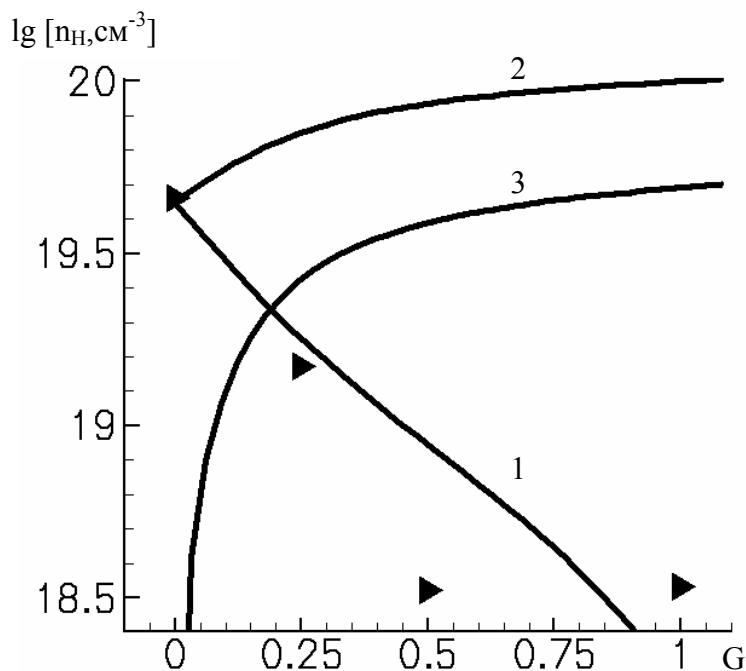


Рис 4. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 – n_H) і концентрації дефектів (2 – $[TI_i^-]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$) у PbTe від вмісту надлишкового свинцю G ($G = N_{Pb}/N_{Tl}$). Δ – експеримент (холлівська концентрація носіїв струму). $N_{Tl} = 1$ ат. %, $T = 973$ К.

талію, спочатку збільшення надлишкового свинцю веде до зростання концентрації вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (рис. 4 – крива 3). При збільшенні вмісту надлишкового свинцю у PbTe за межі розчинності, концентрація вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ виходить на насичення (рис. 4 – крива 3). При цьому надлишковий свинець не впливає на процеси утворення дефектів.

Отже, процеси легування проходять майже однаково у селеніді та телуриді свинцю. Як у PbSe, так і у PbTe міжвузловий талій проявляє акцепторні властивості. Збільшуючи концентрацію надлишкового свинцю, можна суттєво зменшити холлівську концентрацію i , тим самим, отримати матеріал із великим питомим опором.

Таким чином, одержані результати визначають технологічні умови і аналітичні залежності, що забезпечують виготовлення кристалічних зразків із наперед заданими співвідношеннями концентрацій електрично активних власних і домішкових дефектів.

Висновки

1. Використано квазіхімічний метод для

встановлення природи власних і домішкових дефектів та вивчення механізмів їх взаємодії у легованих талієм кристалах PbSe і PbTe.

2. Показано, що легуючий талій у кристалах PbSe і PbTe виступає однозарядним акцептором.

3. Виконано квазіхімічний розрахунок рівноважної концентрації носіїв струму та атомних дефектів у кристалічному PbSe:Tl і PbTe:Tl

4. Визначено константи рівноваги і ентальпії реакцій утворення міжвузлового талію і вакансій селену та телуру на основі порівняння результатів експерименту та розрахунків.

5. Зроблені узагальнення щодо характеру процесів дефектоутворення у легованих талієм кристалах PbSe:Tl і PbTe:Tl.

Павлюк Л.Р. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики новітніх технологій;
Галушак М.О. – доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики новітніх технологій, директор Інституту фундаментальної підготовки.

[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. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плай. 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.О. Галушак, А.Д. Фреїк, Л.Р. Павлюк, В.В. Прокопів, В.М. Бойчук. Дефектна підсистема селеніду свинцю, легованого талієм // *Фізика і хімія твердого тіла*. **2**(3), сс. 421-424 (2001).
- [8] М.О. Галушак, Л.Р. Павлюк, В.М. Бойчук, Г.Д. Матеїк, А.М. Яцура. Квазіхімія дефектів у телуриді свинцю, легованих талієм // *Фізика і хімія твердого тіла*. **3**(1), сс. 134-139 (2002).

М.О. Galuschak, L.R. Pavlyuk

Point Defects in PbSe and PbTe of Tl-doped Steel

*Ivano-Frankivsk National Technical University of the oil and gas,
15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

This article has made a quasi-chemical calculation of defects balanced concentration in thallium-alloyed PbSe and PbTe crystals and has analyzed the mechanism of Tl-doping PbSe and PbTe crystals. The experimental data and the calculation data obtained has determined quasi-chemical reactions const and enthalpy balance for creating chalcogen and inter-cluster thallium vacancies.