

III. ПРОЦЕСИ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У КРИСТАЛАХ СЕЛЕНІДУ СВИНЦЮ

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т.1, №2 (2000) С. 259-265

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V.1, №2 (2000) P.259-265

PACS72.70.M.7340

М.О.Галушак*, Л.Р.Павлюк*, В.В. Прокопів**, Г.Д.Матеїк*, В.В. Борик*

3.1. Рівноважна концентрація дефектів у кристалах селеніду свинцю

*Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу. 76000, Івано-Франківськ, Україна
**Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті ім. В.Стефаника,
76025 м Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57

На основі моделі дефектної підсистеми кристала із одночасним існуванням одно- і двозарядних міжвузлових атомів і вакансій у металевій підгратці селеніду свинцю розраховано залежність рівноважної концентрації дефектів $[Pb_i^+]$, $[V_{Pb}^-]$ і $[Pb_i^{2+}]$, $[V_{Pb}^{2-}]$ від технологічних факторів – температури відпалу T і парціального тиску P_{Se_2} – у методі двотемпературного відпалу.

Ключові слова: селенід свинцю, дефекти, константа рівноваги, відпал.

Стаття поступила до редакції: 5.04.2000; прийнята до друку 6.05.2000.

I. Вступ

Область гомогенності селеніду свинцю досить вузька, і її протяжність сягає 49,967 % атомного вмісту селену у сторону надлишкового вмісту свинцю при 1223 К і 50,029 % атомного вмісту селену у сторону надлишку селену при 1073 К [1-3]. Не дивлячись на це, їй відповідає значний діапазон зміни концентрації вільних носіїв заряду. Так, при надлишку свинцю максимальна концентрація дірок рівна $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [3]. Тому змінюючи ступінь відхилення від стехіометричного складу, у границях існування PbSe, можна ефективно керувати типом провідності матеріалу і концентрацією носіїв струму. З цієї точки зору найбільш технологічним методом є відпал кристала у парах компонентів при певній температурі випарника основної матриці – так званий двотемпературний відпал [4-6].

Зауважимо, що результати двотемпературного відпалу PbSe у літературі пояснено

з позиції існування однозарядних пар Френкеля $[Pb_i^+] - [V_{Pb}^-]$ у катіонній підгратці [4-6]. У роботі [7], на основі аналізу літературних даних, 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-} . Але у літературі відсутні результати розрахунків та їх порівняння із відомими експериментальними даними.

У запропонованій нами роботі виконано детальний теоретичний розрахунок залежності рівноважної концентрації дефектів у кристалах PbSe від технологічних факторів у двотемпературному відпалі. На основі аналізу і порівняння результатів експерименту і розрахунку зроблені висновки про особливості дефектної підсистеми.

II. Кристалохімічний розрахунок рівноважної концентрації атомних дефектів

Стехіометричний склад селеніду свинцю можна змінювати задавши парціальний тиск

складових компонентів (свинець, селен) над твердою фазою чи температуру у методі двотемпературного відпалу [3-6].

Рівновага “кристал – пара” в цьому випадку описується системою квазіхімічних рівнянь:

$$\text{PbSe}^s = \text{Pb}^v + \frac{1}{2}\text{Se}_2^v, \quad K_{\text{PbSe}} = P_{\text{Pb}} P_{\text{Se}_2}^{1/2}; \quad (1)$$

$$\text{Pb}^v = \text{Pb}_i^+ + e^-, \quad K_{\text{Pb},v}^{\prime} = [\text{Pb}_i^+] n P_{\text{Pb}}^{-1}; \quad (2)$$

$$\frac{1}{2}\text{Se}_2^v = \text{V}_{\text{Pb}}^- + \text{Se}_{\text{Se}}^0 + h^+, \quad K_{\text{Se}_2,v}^{\prime} = [\text{V}_{\text{Pb}}^-] p P_{\text{Se}_2}^{-1/2}; \quad (3)$$

$$\text{Pb}^v = \text{Pb}_i^{2+} + 2e^-, \quad K_{\text{Pb},v}^{\prime\prime} = [\text{Pb}_i^{2+}] n^2 P_{\text{Pb}}^{-1}; \quad (4)$$

$$\frac{1}{2}\text{Se}_2^v = \text{V}_{\text{Pb}}^{2-} + \text{Se}_{\text{Se}}^0 + 2h^+, \quad K_{\text{Se}_2,v}^{\prime\prime} = [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] p^2 P_{\text{Se}_2}^{-1/2}. \quad (5)$$

Тут “s” – тверда фаза, “v” – пара; $K = K_0 \cdot \exp(-\Delta H/kT)$ – константи рівноваги, де K_0 і ΔH – величини, які залежать від температури; P_{Pb} і P_{Se_2} – парціальні тиски парів свинцю і селена відповідно; e^- – електрони; h^+ – дірки; n і p – концентрація електронів і дірок. Реакція (1) визначає перехід молекул PbSe із кристалу (s) в пару (v) та їх наступну дисоціацію при температурі T відпалу. Рівняння (2)-(5)

описують рівноважну концентрацію атомних дефектів у кристалі PbSe при взаємодії із парою металу чи селеном відповідно. Необхідно зауважити, що в умовах термодинамічної рівноваги для області гомогенності сполуки PbSe добуток $P_{\text{Pb}} P_{\text{Se}_2}$ при $T = \text{const}$ є сталою величиною.

Прояв власної провідності та іонізація дефектів Френкеля у металевій підґратці кристалу відбуваються згідно таких рівнянь:

$$"0" = e^- \cdot h^+, \quad K_i = n \cdot p; \quad (6)$$

$$\text{Pb}_{\text{Pb}} = \text{V}_{\text{Pb}}^- + \text{Pb}_i^+, \quad K_F^{\prime} = [\text{V}_{\text{Pb}}^-] [\text{Pb}_i^+]; \quad (7)$$

$$\text{Pb}_{\text{Pb}} = \text{V}_{\text{Pb}}^{2-} + \text{Pb}_i^{2+}, \quad K_F^{\prime\prime} = [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] [\text{Pb}_i^{2+}]; \quad (8)$$

$$\text{Pb}_{\text{Pb}} = \text{V}_{\text{Pb}}^- + \text{Pb}_i^{2+} + e^-, \quad K_F^{(e)} = [\text{V}_{\text{Pb}}^-] [\text{Pb}_i^{2+}] n; \quad (9)$$

$$\text{Pb}_{\text{Pb}} = \text{V}_{\text{Pb}}^{2-} + \text{Pb}_i^+ + h^+, \quad K_F^{(h)} = [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] [\text{Pb}_i^+] p. \quad (10)$$

Загальна умова електронейтральності:

$$p + [\text{Pb}_i^+] + 2[\text{Pb}_i^{2+}] = n + [\text{V}_{\text{Pb}}^-] + 2[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]. \quad (11)$$

Рівняння (1)-(11) дають можливість визначити концентрацію електронів (n)

через константи квазіхімічних реакцій K і парціальні тиски пари халькогена (P_{Se_2}).

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

Тут

$$A = 2K_{\text{Se}_2,v}^{\prime\prime} \cdot K_F^{\prime} \cdot (K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb},v}^{\prime} K_{\text{Se}_2,v}^{\prime} K_i)^{-1} P_{\text{Se}_2}^{1/2};$$

$$B = 1 + K_F^{\prime} \cdot (K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb},v}^{\prime})^{-1} P_{\text{Se}_2}^{1/2};$$

$$C = K_i + K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb},v}^{\prime} \cdot P_{\text{Se}_2}^{-1/2};$$

$$D = 2K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb},v}^{\prime\prime} \cdot P_{\text{Se}_2}^{-1/2}.$$

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

$$[\text{Pb}_i^+] = K_{\text{PbSe}} K'_{\text{Pb,V}} n^{-1} P_{\text{Se}_2}^{-1/2}; \quad (13)$$

$$[\text{Pb}_i^{2+}] = K_{\text{PbSe}} K''_{\text{Pb,V}} n^{-2} P_{\text{Se}_2}^{-1/2}; \quad (14)$$

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^-] = K'_F \cdot n \cdot (K_{\text{PbSe}} K'_{\text{Pb,V}})^{-1} P_{\text{Se}_2}^{1/2}; \quad (15)$$

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] = K''_{\text{Se}_2,\text{V}} \cdot K'_F \cdot n^2 \cdot (K_{\text{PbSe}} K'_{\text{Pb,V}} K'_{\text{Se}_2,\text{V}} K_i)^{-1} P_{\text{Se}_2}^{1/2}. \quad (16)$$

III. Баричні залежності концентрації рівноважних дефектів

Результати розрахунків, проведенні із використанням відомих констант рівноваги (таблиця) і аналітичних рівнянь (13)-(16) наведені на рис. 1-6. Зауважимо, що

дані теоретичних розрахунків, з врахуванням всього комплексу дефектної підсистеми у кристалах селеніду свинцю, достатньо добре як якісно, так і кількісно узгоджуються із експериментом (рис. 1). Видно, що в області низьких парціальних тисків пари селену кристали PbSe володіють n-типом провідності.

Таблиця

Значення констант рівноваги $K=K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ квазіхімічних реакцій для кристалів PbSe.

Константа	K_0 , (см ⁻³ , Па)	ΔH , eV
$K_{\text{PbSe}} = P_{\text{Pb}} P_{\text{Se}_2}^{1/2}$;	$1.61 \cdot 10^{19}$	3.86
$K'_{\text{Pb,V}} = [\text{Pb}_i^+] n P_{\text{Pb}}^{-1}$;	$1.73 \cdot 10^{27}$	-1.82
$K'_{\text{Se}_2,\text{V}} = [\text{V}_{\text{Pb}}^-] p P_{\text{Se}_2}^{-1/2}$;	$7.42 \cdot 10^{37}$	0.35
$K''_{\text{Pb,V}} = [\text{Pb}_i^{2+}] n^2 P_{\text{Pb}}^{-1}$;	$3.67 \cdot 10^{47}$	-1.68
$K''_{\text{Se}_2,\text{V}} = [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] p^2 P_{\text{Se}_2}^{-1/2}$;	$1.57 \cdot 10^{58}$	0.49
$K_i = n \cdot p$;	$1.13 \cdot 10^{40}$	0.59
$K'_F = [\text{V}_{\text{Pb}}^-] [\text{Pb}_i^+]$;	$6.71 \cdot 10^{43}$	2.11

Підвищення парціального тиску пари халькогену спричинює до конверсії типу провідності з n- на р-тип (термодинамічний n-p- перехід) і подальшого зростання концентрації дірок (рис. 1, праві вітки кривих). Відмічені закономірності у зміні типу провідності та концентрації носіїв струму кристалів PbSe обумовлені станом дефектної підсистеми. Так, зокрема, при малих значеннях парціального тиску халькогена, в області реалізації n-типу провідності переважають дефекти, пов'язані із міжвузловими атомами свинцю Pb_i^+ , Pb_i^{2+} і вільні електрони e^- . Це й зумовлює електронну провідність матеріалу (рис. 2,3). Значні парціальні тиски халькогену

приводять до інтенсифікації процесів генерації вакансій у металевій підгратці V_{Pb}^- , $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ і дірок (рис. 2,3). Такій дефектній підсистемі відповідає р-тип провідності кристала.

При низьких температурах відпалу концентрація носіїв струму визначається внеском як одноратно- так і двократно-іонізованих дефектів (рис. 2). Високі температури відпалу приводять до того, що двократноіонізовані дефекти, міжвузлові атоми свинцю Pb_i^{2+} і вакансії свинцю $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ – взаємокомпенсуються (рис. 3) і однократно-іонізовані дефекти Pb_i^+ , V_{Pb}^- у рівній мірі визначають концентрацію носіїв струму.

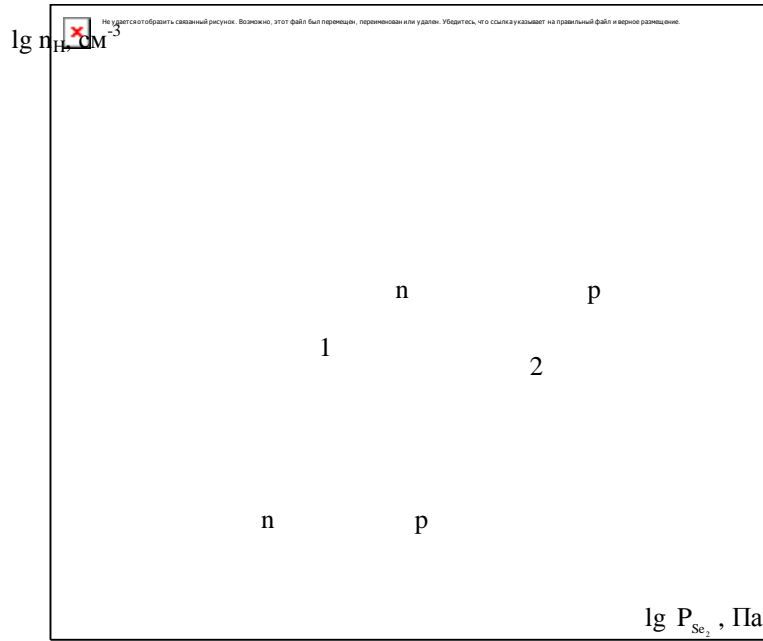


Рис. 1 Експериментальні [3] та розрахункові ізотерми концентрації носіїв струму від парціального тиску пари селену для кристалів PbSe: 1 – 900 К, 2 – 1270 К.

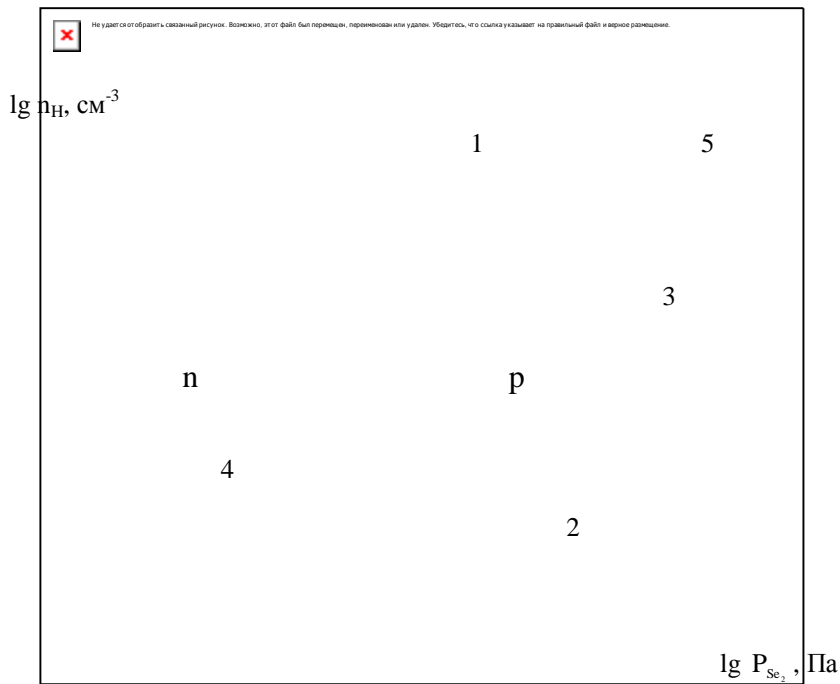


Рис. 2. Залежність розрахункових значень концентрації носіїв струму (1), міжвузлових атомів свинцю $[\text{Pb}_i^+]$ - (2), $[\text{Pb}_i^{2+}]$ - (3) та вакансій свинцю $[\text{V}_{\text{Pb}}^-]$ - (4), $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$ - (5) від парціального тиску пари селену ($T=900 \text{ K}$) для кристалів PbSe.

Рівноважна концентрація дефектів ...

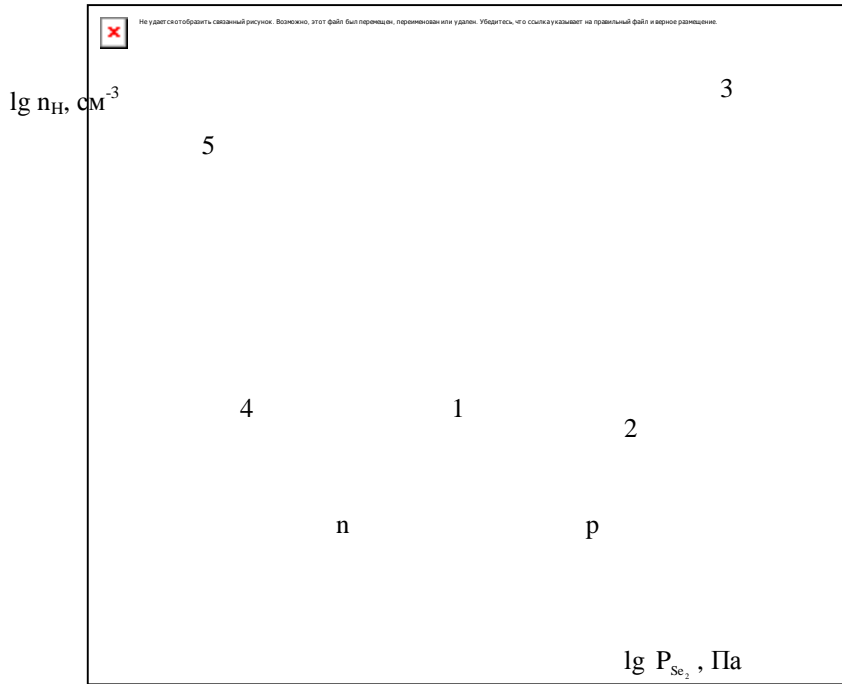


Рис. 3. Залежність розрахункових значень концентрації носіїв струму (1), міжвузлових атомів свинцю $[\text{Pb}_i^+]$ - (2), $[\text{Pb}_i^{2+}]$ - (3) та вакансій свинцю $[\text{V}_{\text{Pb}}^-]$ - (4), $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$ - (5) від парціального тиску пари селену ($T=1270 \text{ K}$) для кристалів PbSe.

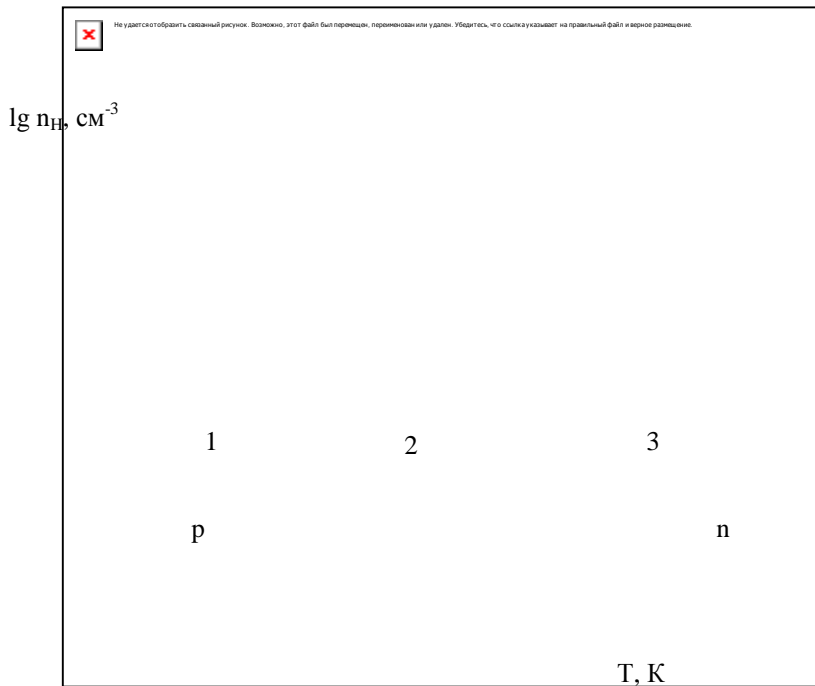


Рис. 4. Розрахункові ізобари концентрації носіїв струму від температури відпалу для кристалів PbSe при парціальному тиску P_{Se_2} Па: 1 – 1, 2 – 10^1 , 3 – 10^2 .

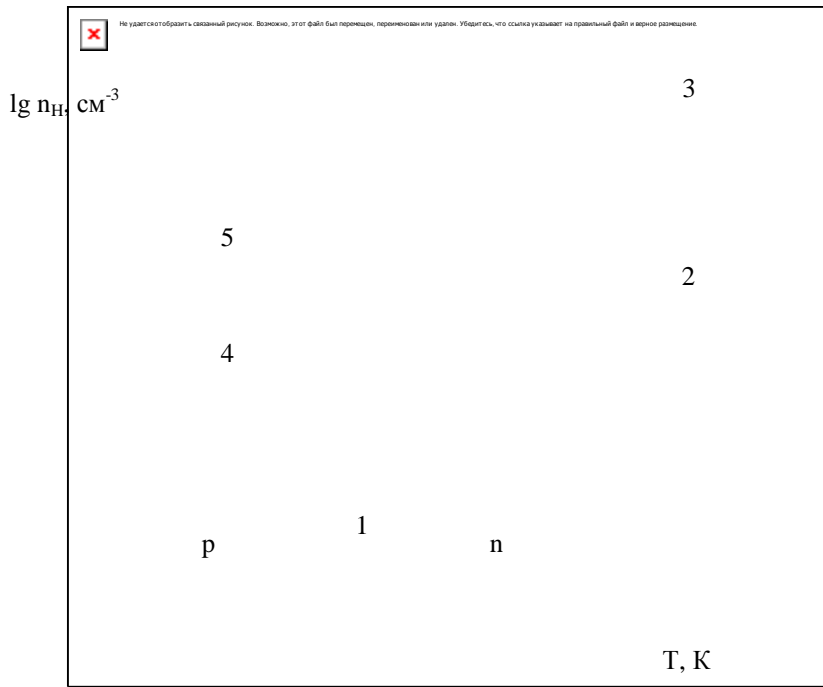


Рис. 5. Залежність розрахункових значень концентрації носіїв струму (1), міжвузлових атомів свинцю $[Pb_i^+]$ - (2), $[Pb_i^{2+}]$ - (3) та вакансій свинцю $[V_{Pb}^-]$ - (4), $[V_{Pb}^{2-}]$ - (5) від температури відпалу ($P_{Se_2} = 1$ Па) для кристалів PbSe.

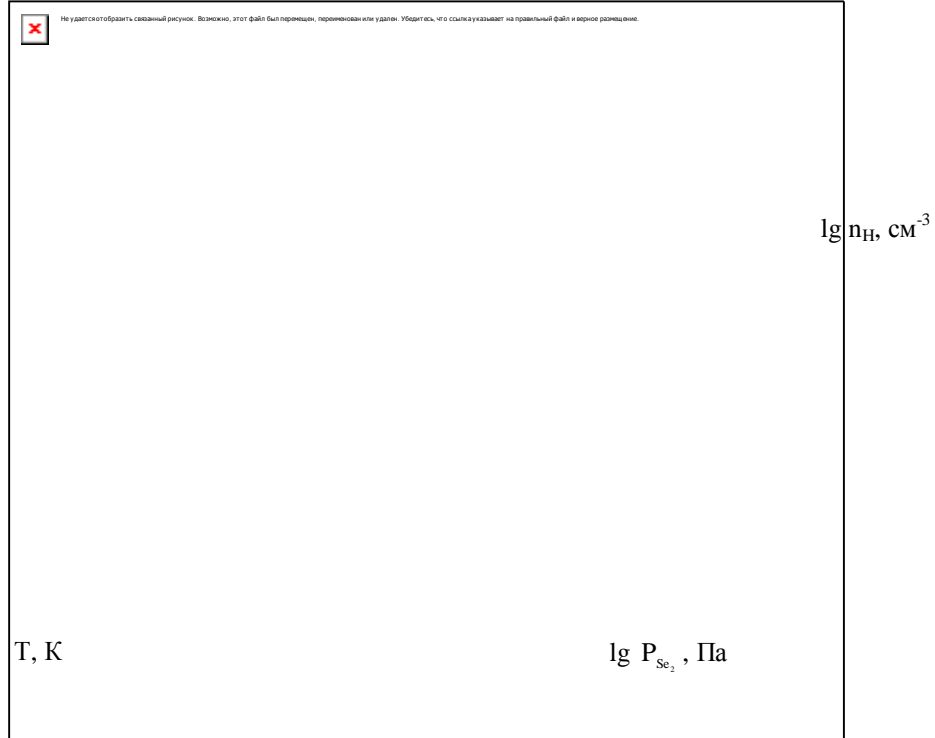


Рис. 6. Розрахункова P-T-n(x)- фазова діаграма рівноваги кристалів PbSe.

IV. Температурні залежності концентрації рівноважних дефектів

Температурні залежності концентрації рівноважних дефектів (рис. 4) топологічно подібні до баричних (рис. 1). Суттєва різниця полягає в тому, що при низьких температурах відпалу формується матеріал р-типу (рис. 4), де переважають вакансії халькогену V_{Pb}^- (рис. 5). З підвищенням температури відпалу швидкість зміни концентрації міжвузлових атомів свинцю переважає над швидкістю зміни вакансій свинцю (рис. 5 – криві 2 і 4). Це і приводить до зменшення концентрації дірок із підвищенням температури, настанню n-р-переходу і наступному росту концентрації електронів (рис. 4,5).

Результати кристалохімічного аналізу процесів дефектоутворення у кристалах PbSe при двотемпературному відпалу дають можливість просторового зображення залежності концентрації носіїв струму від

технологічних факторів (рис. 6). Така діаграма визначає умови формування напівпровідникового матеріалу із наперед заданими типом провідності і концентрацією носії заряду.

V. Висновки

1. Модель дефектової підсистеми кристала із одночасним існуванням одно- і двозарядних міжвузлових атомів і вакансій у металевій підґратці добре пояснює результати двотемпературного відпалу селеніду свинцю.
2. Низькі парціальні тиски халькогена і високі температури відпалу обумовлюють генерування переважаючих міжвузлових атомів свинцю і n-тип провідності.
3. Високі тиски халькогена і низькі температури відпалу приводять до переважання вакансій свинцю і р-типу провідності.
4. При високих температурах відпалу має місце значна компенсація двозарядних дефектів.

- [1] Н.Х. 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. Неорганические 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 равновесии дефектов в селениде свинца // *Вест. Моск. унив.* 6. сс. 67-71 (1968).
- [7] М.А. Рувінський, Д.М. Фреїк, Б.М. Рувінський, Г.Д. Матеїк. Нові підходи у кристалохімії власних атомних дефектів халькогенідів свинцю. // *Фізика і хімія твердого тіла*. 1. 1. сс. 125-129 (2000).

М.І. Galushchak*, L.R. Pavlyuk**, V.V. Prokopiv**, G.D. Mateik*, V.V. Boryk**

Equilibrium concentration of defects in the lead selenide crystals

*Ivano-Frankivsk technical University of the oil and gas, 76000, Ivano-Frankivsk, Ukraine

** Physics and chemistry institute at the Precarpathian University named by V.Stefanyk, 76025, Ivano-Frankivsc, Shevchenko str., 57

The due of equilibrium function of the defects concentrations $[Pb_i^+]$, $[V_{Pb}^-]$ і $[Pb_i^{2+}]$, $[V_{Pb}^{2-}]$ from technological factors, as annealing temperature T and partial pressure P_{Se_2} both at the two-temperature annealing with bases model of defects subsystem of crystal with one and two charge intermodal atoms and vacancies being at the metal subgrating of lead selenide is calculated.