

ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА КРИСТАЛІВ $PbTe<Pb>:Tl$

Запропоновано квазіхімічні рівняння утворення дефектів у телуриді свинцю збагаченого свинцем і легovanого талієм. Показано, що основними дефектами, які підтверджують експеримент, є вакансії телуру (V_{Tl}^{2+}), міжвузловий атом талію (Tl_i) і комплекси ($[V_{Tl}^{2+} \cdot Tl_i^-]^{+}$).

І. Вступ

Дефекти атомної кристалічної структури як власних, так і легованих напівпровідників у значній мірі визначають їх фізичні властивості [1]. Тому дослідження фізики, хімії та інженерії атомних дефектів залишаються актуальними проблемами матеріалознавства.

Дефектна підсистема кристалів $PbTe<Pb>:Tl$ вивчалася у роботах [2, 3] на основі мінімізації термодинамічного потенціал Гіббса.

Для розрахунку рівноважної концентрації точкових дефектів на практиці використовують також метод квазіхімічних реакцій, який ґрунтується на законі діючих мас [4]. При цьому необхідно виконати аналіз великого числа реакцій і визначити відповідні значення констант рівноваги. Кінцевий результат цього підходу залежить як від вибору вихідних квазіхімічних рівнянь утворення дефектів, так і обрахованих числових значень констант рівноваги.

Нами для аналізу атомних дефектів у системі $PbTe<Pb>:Tl$ і визначення механізмів утворення використана квазіхімічних підхід [1].

ІІ. Методика експерименту і його результати

Зразки $PbTe$ із талієм отримували згідно [3] методом гарячого пресування суміші компонентів відповідного складу з наступним відпалом при 920 К на протязі 100 год. і гартуванням на повітрі. Концентрація легуючої домішки талію сягала до 2 ат.%. На одержаних таким чином зразках проводили холлівські вимірювання у постійних електричних і магнітних полях.

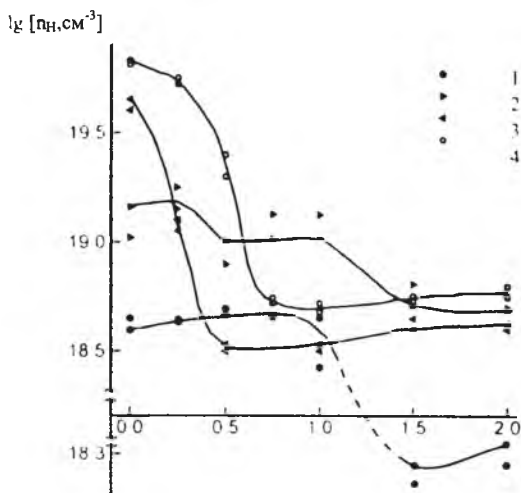


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму від вмісту надлишкового свинцю $G (G=N_{Pb}/N_{Tl})$ у зразках $PbTe<Pb>:Tl$. Концентрація талію у зразках N_{Tl} , ат. %: 1 – 0,05; 2 – 0,2; 3 – 1,0; 4 – 2,0. [3]

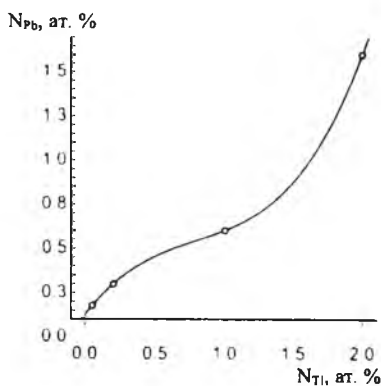


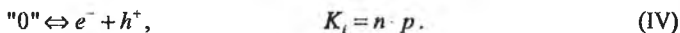
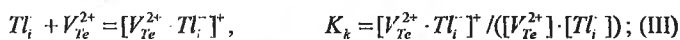
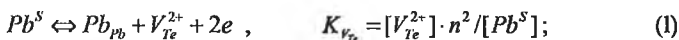
Рис. 2. Залежність надлишкового свинцю, який відповідає межі гомогенності у зразках $PbTe<Pb>:Tl$ від вмісту талію

Встановлено, що величина і знак сталої Холла залежать як від вмісту галію, так і надлишкового, понад стехіометрію, свинцю. Збільшення надлишкового свинцю у зразках, при малому вмісті талію для значень $N_{Pb} = (0, 0 - 1, 0)$ N_{Tl} (N_{Pb} – концентрація надлишкового свинцю, N_{Tl} – концентрація талію у зразку), обумовлює початкове різке зменшення концентрації дірок (рис. 1).

При вмісті галію менше за 0,1 ат. % спостерігається при цьому і конверсія типу провідності (рис. 1). В області великого надлишку свинцю холлівська концентрація суттєво не змінюється (рис. 1). Характерний злом на залежностях $n_H - f(N_{Pb}/N_{Tl})$ (рис. 1) автори [3] пов'язують із досягненням межі гомогенності $PbTe$ у присутності домішки талію. Проведена оцінка вказує на зростання межі розчинності свинцю у кристалічній ґратці телуриду свинцю із збільшенням легуючої домішки талію (рис. 2). Крім того, як видно із рис. 1, концентрація дірок у зразках, що знаходяться поблизу краю області гомогенності значно менша концентрації введеної домішки.

III. Квазіхімічні рівняння утворення дефектів і константи рівноваги

Квазіхімічні рівняння утворення рівноважної концентрації дефектів при легуванні основної матриці $PbTe$ як власними компонентами – свинцем, так і домішкою талію, за заданих умов (температура, парціальні тиски компонентів), будуть мати вигляд:



Де реакція (I) описує перехід надлишкового свинцю у катіонну підґратку $PbTe$ і утворення двозарядних позитивних вакансії телуру (V_{Te}^{2+}). Реакція (II) визначає перехід галію з твердої фази у кристалічну

кристалу $PbTe$ із утворенням однозарядних акцепторів (Tl_i^-) і дірок $n + [Tl_i^-] = p + [V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ + 2 \cdot [V_{Te}^{2+}]$. Реакція (III) – утворення зарядженого комплексу, а реакція (IV) – власну провідність.

Рівноважний стан такої дефектної підсистеми у кристалах $PbTe$ для цього випадку у загальному вигляді можна описати рівнянням електронейтральності:

$$n + [Tl_i^-] + [V_{Pb}^-] + 2 \cdot [V_{Pb}^{2-}] = p + [V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ + [V_{Te}^+] + 2 [V_{Te}^{2+}]. \quad (1)$$

Беручи до уваги, що при надлишку свинцю концентрації вакансій $[V_{Pb}]$, $[V_{Pb}^{2-}]$ будуть незначними, у порівнянні із іншими дефектами [3], рівняння електронейтральності (1) перетвориться до вигляду:

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

Крім того, згідно [1] $[V_{Te}^+] \ll [V_{Te}^{2+}]$, тоді (2) буде:

$$n + [Tl_i^-] = p + [V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ + 2 \cdot [V_{Te}^{2+}]. \quad (3)$$

Тут $[Tl_i^-]$ – концентрація талію у кристалі, $n(p)$ – концентрації електронів (дірок).

Беручи до уваги, що концентрація надлишкового свинцю у кристалу N_{Pb} чисельно дорівнює сумі концентрації свинцю у вільній фазі $[Pb^s]$ і концентрації вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ у кристалі:

$$N_{Pb} = [Pb^s] + [V_{Te}^{2+}], \quad (4)$$

в талію

$$N_{Tl} = [Tl_i^-] + [Tl^s] + [V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+, \quad (5)$$

для концентрацій вакансій телуру, міжвузлового талію і комплексу одержимо:

$$[V_{Te}^{2+}] = N_{Pb} / (1 + n^2 / K_{V_{Te}}), \quad (6)$$

$$[Tl_i^-] = N_{Tl} / (1 + K_i / K_{Tl} \cdot n + K_k \cdot [V_{Te}^{2+}]), \quad (7)$$

$$[V_{Te}^{2+} \cdot TI_i^-]^+ = K_k [V_{Te}^{2+}] [TI_i^-]. \quad (8)$$

На основі співвідношень (4 – 8) рівняння електронейтральності (3) набуде вигляду:

$$\begin{aligned} n + \frac{N_{Tl}}{1 + \frac{K_i}{n \cdot K_{Tl}} + \frac{K_k \cdot N_{Pb}}{1 + \frac{n^2}{K_{V_{Te}}}}} \\ = 2 \cdot \frac{N_{Pb}}{1 + \frac{n^2}{K_{V_{Te}}}} + \frac{K_i}{n} + \frac{K_k \cdot N_{Pb} \cdot N_{Tl}}{\left(1 + \frac{K_i}{n \cdot K_{Tl}} + \frac{K_i \cdot N_{Tl}}{1 + \frac{n^2}{K_{V_{Te}}}} \right) \left(1 + \frac{n^2}{K_{V_{Te}}} \right)} \end{aligned} \quad (9)$$

Отриманий вираз (9) визначає залежність концентрації електронів від концентрації надлишкового свинцю та галію. Маючи на увазі, що холлівська концентрація носіїв струму пов'язана із концентраціями електронів і дірок співвідношеннями

$$\begin{aligned} n_H = n - p, \quad p = K_i / n \quad i \\ n_H = n (1 - K_i n^{-2}), \end{aligned} \quad (10)$$

можна знайти залежності експериментально визначеної концентрації носіїв струму, а також розрахованих концентрації дефектів $[V_{Te}^{2+}]$ і $[TI_i^-]$ та $[V_{Te}^{2+} \cdot TI_i^-]^+$ від легуючих домішок N_{Tl} , N_{Pb} .

IV. Обговорення результатів

За відомим із експериментів значень N_{Tl} , N_{Pb} , n_H , на границі області розчинності (рис. 1), а також обрахованою константою рівноваги власної провідності K_i [1], на основі рівняння електронейтральності (9) і (10), можна знайти константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення міжвузлового атома галію K_{Tl} , вакансій телуру $K_{V_{Te}}$ і комплексу $[V_{Te}^{2+} \cdot TI_i^-]^+$ K_k .

При температурі відпалу 920 К, розрахунок дає наступні значення:

$$K_{Tl} = 2.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \quad K_{V_{Te}} = 3.8 \cdot 10^{36} \text{ см}^{-3}, \quad K_k = 7.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$$

Маючи на увазі залежність $K = K^0 \cdot \exp(-\Delta H/kT)$ [1], при обрахованих, згідно термодинамічних підходів, ентальпій реакцій I-III (таблиця) знайдемо передекспоненційні множники K^0 . У нашому випадку вони виявились такими:

$$K_{II}^0 = 4.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}, \quad K_{V_{Te}}^0 = 2.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}, \quad K_K^0 = 1.3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3}$$

Таблиця

Квазіхімічні реакції, константи рівноваги і ентальпії утворення дефектів у кристалів $PbTe <Pb>:Tl$.

№	Реакція	Константа	K_0	ΔH , еВ
1	$Pb^S \leftrightarrow Pb_{Pb} + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_{V_{Te}} = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [Pb^S]$	$2.25 \cdot 10^{41} \text{ см}^{-6}$	0.87
2	$Tl^S \leftrightarrow Tl_i^- + h^+$	$K_{II} = [Tl_i^-] \cdot p / [Tl^S]$	$4.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$	0.24
3	$Tl_i + V_{Te}^{2+} \rightleftharpoons [V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+$	$K_K = \frac{[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+}{[V_{Te}^{2+}] \cdot [Tl_i^-]}$	$1.32 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3}$	0.41
4	$"0" \leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$1.06 \cdot 10^{41} \text{ см}^{-3}$	0.58

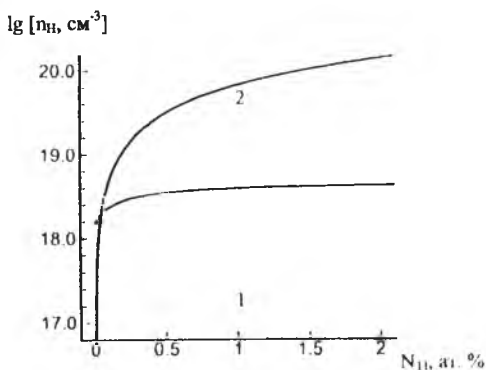


Рис. 3. Залежність концентрації дефектів $[V_{Te}^{2+}] - 1$ і $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ - 2$ у кристалах $PbTe <Pb>:Tl$ від концентрації легуючої домішки (N_{Tl}) при 920 К.

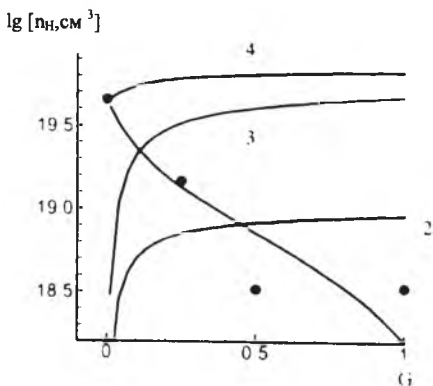


Рис. 4. Залежність розрахованих значень холлівської концентрації носіїв струму $n_H - 1$ і концентрації дефектів $[V_{Te}^{2+}] - 2$, $[V_{Te}^{2+} Tl^-]^* - 3$, $[Tl^-] - 4$ у кристалах $PbTe <Pb>: Tl$ від G ($G = N_{Pb}/N_{Tl}$), $N_{Tl} = 1$ ат. %; $T = 923$ К;
 • – експеримент (холлівська концентрація носіїв струму) [3].

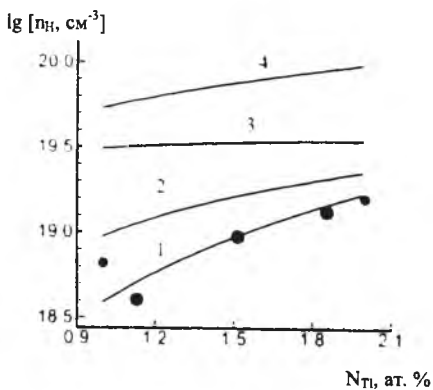


Рис. 5. Залежність розрахованих значень холлівської концентрації носіїв струму $n_H - 1$ і концентрації дефектів $[V_{Te}^{2+}] - 2$, $[V_{Te}^{2+} Tl^-]^* - 3$, $[Tl^-] - 4$ від концентрації лежучої домішки – талію (N_{Tl}) у кристалах $PbTe <Pb>: Tl$ $G=0.5$ ($G = N_{Pb}/N_{Tl}$); $T = 920$ К;
 • – експеримент (холлівська концентрація носіїв струму) [3].

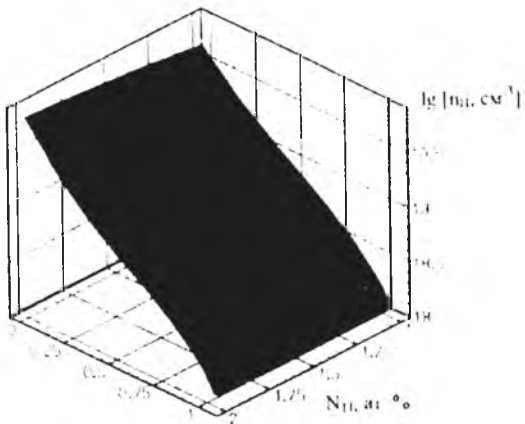


Рис. 6. Просторова залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_i) у кристалах $PbTe\langle Pb\rangle:TI$ від концентрації легуючої домішки – телію (N_{Tl}) і G ($G=N_{Pb}/N_{Tl}$). $T = 920$ К. Розрахунок згідно (3.9).

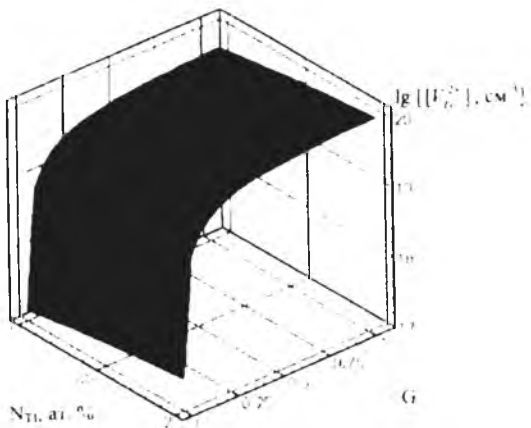


Рис. 7. Просторова залежність вакансій телуру ($[V_{Te}^{2+}]$) від концентрації легуючої домішки – телію (N_{Tl}) і G ($G=N_{Pb}/N_{Tl}$). $T = 920$ К. Розрахунок згідно (3.9).

На основі отриманих значень констант рівноваги утворення дефектів (таблиця), згідно виразів (6-8), можна теоретично розрахувати залежності холлівської концентрації n_H , а також концентрації вакансій у аніонній підгратці V_{Te}^{2+} , міжвузлового талію $[Tl_i^-]$ і комплексів $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^*$ у кристалічному $PbTe <Pb> : Tl$. Деякі із

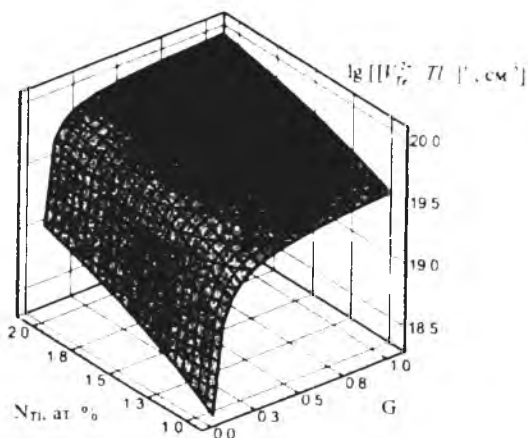


Рис. 8. Просторова залежність комплексів $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^*$ від концентрації легуючої домішки – талію (N_{Tl}) і G ($G = N_{Pb}/N_{Tl}$). $T = 920$ К. Розрахунок згідно (3.9).

цих результатів наведено на рис. 3-8. Так, зокрема, в області незначного легування талієм (до 0,1 ат. %) залежність холлівської концентрації носіїв струму від вмісту талію добре описується спрощеною моделлю процесів дефектоутворення: $[V_{Te}^{2+}] + [Tl_i^-]$. При глибокому легуванні необхідно враховувати ще і утворення комплексів $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^*$. Збільшення вмісту надлишкового свинцю до 0,1 ат. % у кристалах $PbTe <Pb> : Tl$ при заданій кількості талію, для

області гомогенності сполуки $PbTe\langle Pb\rangle:TI$ обумовлює різке зростання концентрації вакансій і комплексів (рис. 4 криві 2, 3). Подальше збільшення металічної фази обумовлює їх незначне зростання (рис. 4 криві 2, 3). Холлівська концентрація носіїв струму для матеріалу р-типу при цьому зменшується (рис. 4 – крива 1). При збільшенні вмісту легуючої домішки талію, за умов формування кристалів $PbTe\langle Pb\rangle:TI$ із дірковою провідністю концентрація вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (рис. 5 – крива 2) зростає паралельно до зміни концентрації міжвузлового талію $[TI_i^-]$ (рис. 5 крива 4). Останнє підтверджує результати авторів [3], про наявність явища самокомпенсації акцепторної домішки власними донорними дефектами. Концентрація комплексів $[V_{Te}^{2+} \cdot TI_i^-]^+$ при цьому зростає незначно (рис. 5 крива 3), а холлівська концентрація носіїв струму значно збільшується (рис. 5 – крива 1).

На просторових діаграмах узагальнено залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H – рис. 6) і концентрації вакансій телуру ($[V_{Te}^{2+}]$ – рис. 7) та комплексів ($[V_{Te}^{2+} \cdot TI_i^-]^+$ – рис. 8) від концентрації легуючої домішки талію (N_{TI}) і свинцю ($G=N_{Pb}/N_{TI}$).

Висновки

1. Запропоновані квазіхімічні рівняння утворення дефектів у телуриді свинцю збагачених Pb і легованого талієм: вакансій телуру (V_{Te}^{2+}), міжвузлового талію (TI_i^-) і комплексів $[V_{Te}^{2+} \cdot TI_i^-]^+$.
2. Одержано теоретичні співвідношення, що визначають залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H), а також ($[V_{Te}^{2+}]$, $[TI_i^-]$, $[V_{Te}^{2+} \cdot TI_i^-]^+$) від вмісту Pb і TI .
3. На основі апроксимації експериментальних кривих теоретичними залежностями холлівської концентрації носіїв струму

від вмісту свинцю і талію у $PbTe$ визначено значення констант рівноваги і ентальпії утворення дефектів.

4. Підтверджено явище самокомпенсації акцепторних центрів талію власними дефектами $[V_{Te}^{2+}]$ донорного типу.

Автор висловлює вдячність професору **Фреїку Д.М.**, професору **Галушаку М.О.** за постановку задачі дослідження та обговорення результатів.

The quasichemical equation of defects formation in Lead Telluride enriched by Lead and doped by Tallium are offered It is shown, that the main defects, which confirm experiment, there are vacancies of Tellurium (V_{Te}^{2+}), interstitial atoms of Tallium (TI^-) and complexes ($[V_{Te}^{2+} \cdot TI^-]^+$).

- [1] Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. – Плай, Івано-Франківськ, 2000.
- [2] Кайданов В.Н., Немов С.А., Равич Ю.Н. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // Физика и техника полупроводников. – 1994. – Т. 28. – №3. – С. 369-393.
- [3] Житинская М.К., Кайданов В.Н., Немов С.А., Афанасьева Л.А. Особенности явления самокомпенсации в $PbTe<Pb>:TI$ // Физика и техника полупроводников. – 1988. – Т. 22. – №11. – С. 2023-2025.
- [4] Kroger F.A. The Chemistry of Imperfect Crystals. Amsterdam (1964). Рус. пер.: Ф. Креггер. Химия несовершенных кристаллов. Мир, М., 1969.
- [5] Павлюк Л.Р., Яцура А.М., Матеїк Г.Д., Бойчук В.М. Кристаллоквазіхімічний і термодинамічний аналіз дефектної підсистеми телуриду свинцю, насиченого свинцем і легованого талієм. // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2001. – № 2. – С. 62-70.