

2. Я.Г. Горощенко. *Химия титана*, К.: Наукова думка, Т.1, 416 с. (1970). J.A. Wilson, A.D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical and structural properties // *Adv. Phys.* 18, pp 193-335 (1969).
- A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Cause. Theoretical analysis of the structure of titanium dioxide crystals // *Phys. Rev. B*, 47(18), pp. 11717-11724 (1993).
3. J.K. Burdett, T. Hughbands, G.J. Miller, J.W. Richarddson, J.V. Smith. Structural-electronic relationship of the rutile and anatase polymorphs on titanium dioxide at 15 and 295 K // *J. Amer. Chem. Soc* 109(17), pp. 3639-3646 (1987).
4. M.S. Whittingham. Intercalation chemistry and energy storage // *J.Solid State Chem.* 29(3), pp.303-310 (1979).
5. N. Cristine, R. Joachim. Application of the NDDO method to transition metal compounds // *Theor. Chim Acta*, 65(2), pp. 99-108 (1984).
6. D.R.Salahub, R.P.Messmer. Molecular-orbital study of aluminum clusters containing up to 43 atoms // *Phys. Rev. B*. 16(6), pp. 2526-2536 (1977).
7. Nagelbery A.S., Worrel W.L. Alkali metal intercalated transition metal disulfides:thermodynamic model // *J. Solid. Chem.* (1981), 38, №3, P. 321 – 334.
8. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // *Успехи физ. Наук.* – 1998. – Т. 168. - №1. – С. 55 – 83.
9. Modern battery technology / Ed. Tuck C. D. S. – New – York : Ellis Horwook, 1991 – 579 p.

Л.Р. Павлюк

## ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА В ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВКАХ PbSe:Te (термодинамічний і квазіхімічний аналіз)

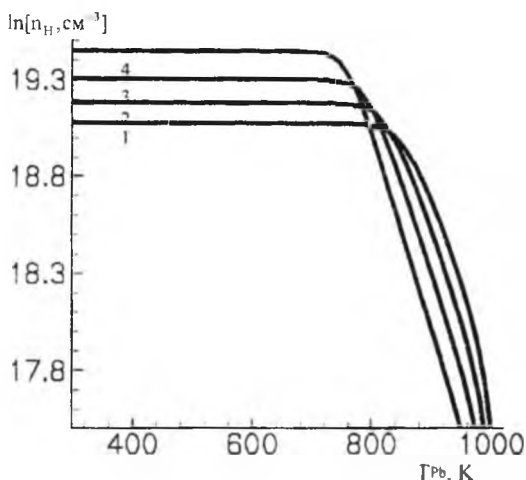
*Запропонована кристалохімічна модель утворення дефектної підсистеми у плівках селеніду свинцю легованих талієм при надлишку свинцю. Теоретично розраховано залежність концентрації дефектів і носіїв струму у плівках PbSe:Te від температури осадження, вмісту легуючої домішки і тиску парів свинцю. На основі порівняння експериментальних і теоретичних результатів, а також даних термодинамічних підходів, визначено константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення вакансій селену ( $V_{Se}^{2+}$ ) і міжвузлового талію ( $Tl_{I}^{-}$ ).*

### І. Вступ

Точкові або нуль-вимірні дефекти у напівпровідниках суттєво впливають на формування їх електричних властивостей [1]. Для визначення рівноважної концентрації дефектів з успіхом використовують як метод квазіхімічних реакцій, який ґрунтується на законі діючих мас [2], так і термодинамічні підходи, основою яких є мінімізація вільної енергії Гіббса, відомої як термодинамічний потенціал [3].

В роботах [2,4] нами методом квазіхімічних реакцій розраховані концентрації дефектів і носіїв струму для кристалів сполук  $A^{IV}B^{VI}$  при їх двотемпературному відпалі, а також плівок, вирощених з парової фази методом гарячої стінки. Авторами [3,5] явище самокомпенсації у

кристалах і плівках халькогенідів свинцю вивчається виключно термодинамічно.



*Рис. 1. Теоретичні залежності концентрації носіїв струму у плівках PbSe:Тl від температури додаткового джерела  $T_{Pb}$ . Температура підкладки  $T_{\text{П}}$ , К: 523 (1); 573 (2); 623 (3); 673 (4). Концентрація домішки талію у шихті  $[N_T, \text{at.}\%]$  = 0.2 at. %.*

В даній роботі, для дослідження дефектної підсистеми у легованих плівках селеніду свинцю, зроблена спроба використати одночасно як квазіхімічний, так і термодинамічний аналіз, які доповнюють один одного.

## II. Методика експерименту і результати

Тонкі плівки PbSe:Tl, згідно [5], вирощували методом термічного випарування у вакуумі. Підкладками служили орієнтовані кристали  $\text{BaF}_2$  {111}. Температура осадження сполуки складала  $T_B=970 \text{ K}$ , а температура осадження (підкладок)  $T_{\text{П}}=520-670 \text{ K}$ . Крім того використовували додаткове джерело із чистим свинцем, температура якого варіювалася у межах  $T_{Pb}=370-970 \text{ K}$ .

Експериментально встановлено, що при низьких температурах додаткового джерела із свинцем концентрація носіїв у плівках не залежить від  $T_{Pb}$ , а визначається тільки вмістом талію і температурою  $T_{\text{П}}$  (рис.1). При цьому із збільшенням вмісту свинцю у плівках (підвищення температури додаткового джерела  $T_{Pb}$ ) має місце р-п-перехід.

Типові залежності носіїв струму в плівках PbSe гранично насичених свинцем від вмісту талію наведені на рис.2. Видно, що для області малих концентрацій талію із ростом його вмісту у плівках має місце різке збільшення концентрації дірок і зміна типу провідності. При

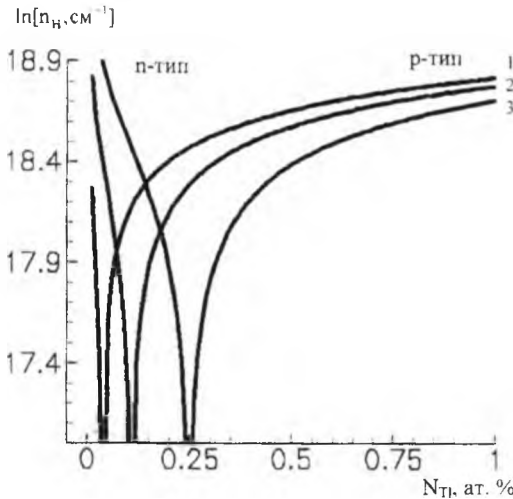


Рис. 2. Теоретичні залежності концентрації носіїв струму у плівках PbSe. Тl від вмісту талію  $N_{Tl}$ . Температура підкладки  $T_{п}$ , К: 750 (1), 850 (2), 950 (3).

подальшому зростанні легуючої домішки концентрація дірок у плівках змінюється плавно. Слід також зауважити, що з ростом температури осадження  $T_{п}$  концентрація нерівноважних носіїв струму значно знижується.

### III. Термодинамічний розрахунок рівноважної концентрації дефектів і холлівської концентрації носіїв.

За умови осадження плівок, коли при заданій  $T_{п}$ , конденсат буде гранично насичений свинцем для любой концентрації талію [Tl] рівноважна концентрація вакансій селену  $[V_{Se}^{2+}]$  у кристалічній ґратці PbSe визначається за умови мінімуму термодинамічного потенціалу [3]. Термодинамічний потенціал  $\Phi$  чисельно дорівнює:

$$\Phi = \Delta H_{Se} \cdot [V_{Se}^{2+}] - T \cdot S_{V_{Se}^{2+}} + \Phi_e. \quad (3.1)$$

Тут  $\Delta H_{Se}$  – ентальпія утворення вакансії селену,  $[V_{Se}^{2+}]$  – концентрація вакансій селену,  $S_{V_{Se}^{2+}}$  – конфігураційна ентропія утворення вакансій. Ентропія системи залежить від термодинамічної імовірності  $W$  згідно  $s = k_0 \ln W$  [3]. У нашому випадку при  $\frac{[V_{Se}^{2+}]}{N} \ll 1$ :

$$S_{V_{Se}^{2+}} = k_0 \ln \left[ \frac{N!}{[V_{Se}^{2+}]!(N - [V_{Se}^{2+}])!} \right]$$

Тут де  $N$  – число елементарних комірок в  $1 \text{ см}^{-3}$ . Використовуючи формулу Стірлінга, що  $\ln N! = N \ln N - N$ , маємо:

$$S_{V_{Se}^{2+}} = k_0 \cdot [V_{Se}^{2+}] \cdot \left( 1 + \ln \frac{N}{[V_{Se}^{2+}]} \right) \quad (3.2)$$

$\Phi_c$  – термодинамічний потенціал електронів в зоні провідності і валентній зоні.

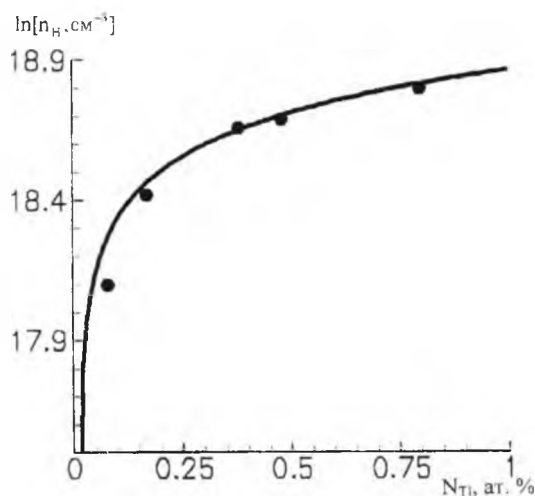


Рис. 3. Експериментальна і теоретична залежності концентрації носіїв струму від концентрації талію  $N_{Tl}$ , у плівках PbSe:Tl, гранично насичених Pb [5].

Знайдемо мінімум термодинамічного потенціалу

$$\frac{\partial \Phi}{\partial [V_{Se}^{2+}]} = 0 \quad (3.3).$$

Беручи до уваги, що  $\frac{\partial \Phi_e}{\partial (n-p)} = \mu$ , де  $\mu$  – хімічний потенціал електронів, і  $\frac{\partial (n-p)}{\partial [V_{Se}^{2+}]} = 2$  (вакансії селену двократно заряджені), на основі (3.2, 3.3) отримаємо:

$$\Delta H_{Se} - k_0 \cdot T \cdot \ln \frac{N}{[V_{Se}^{2+}]} + 2\mu = 0. \quad (3.4)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (-\Delta H_{Se} + k_0 \cdot T \cdot \ln \frac{N}{[V_{Se}^{2+}]}). \quad (3.5)$$

Рівняння електронейтральності для кристалічної сполуки PbSe із акцепторною домішкою талію  $[Tl^-]$  і вакансіями селену  $[V_{Se}^{2-}]$  має вигляд:

$$[Tl^-] + n = p + 2 \cdot [V_{Se}^{2+}]. \quad (3.6)$$

Тут концентрація електронів  $n$  і дірок  $p$  у випадку класичної статистики дорівнюють:

$$p = N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_g + \mu}{k_0 T}\right) \quad \text{і} \quad n = N_c \cdot \exp\left(\frac{\mu}{k_0 T}\right), \quad (3.7)$$

де  $N_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{m_e^* \cdot kT}{\pi \cdot h^2}\right)^{3/2}$ ,  $N_v = N_{v1} + N_{v2} \cdot e^{-\Delta E_v / kT}$ .

$N_{v1}$  і  $N_{v2}$  – густини станів в зонах легких і важких дірок відповідно,  $\Delta E_v$  – експериментальна ширина між валентними зонами легких і важких дірок ( $\Delta E_v = 0.1$  еВ).  $E_g = 0.54$  еВ,  $m_e^* \approx m_{v1}^* = 0.37m_0$ ,  $m_{v2}^* = 4.2m_0$  [3].

Підставивши  $\mu$  з (3/5) і  $n$ ,  $p$  з (3/7) в рівняння (3.6) отримаємо остаточний вираз:

$$\begin{aligned} [Tl^-] + N_c \exp\left(-\frac{\Delta H_{Se}}{2 \cdot k_0 T} + \frac{1}{2} \ln \frac{N}{[V_{Se}^{2+}]}\right) = \\ = N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T} + \frac{\Delta H_{Se}}{2 \cdot k_0 T} - \frac{1}{2} \ln \frac{N}{[V_{Se}^{2+}]}\right) + 2 \cdot [V_{Se}^{2+}] \end{aligned} \quad (3.8)$$

Концентрація талію  $[Tl^-]$ , яке відповідає реалізації термодинамічного  $n$ - $p$ -переходу  $(n-p)=0$  згідно (3.6)  $[Tl^-] = 2 [V_{Se}^{2-}]$  визначається.

$$N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_g + \mu}{k_0 T}\right) = N_c \cdot \exp\left(\frac{\mu}{k_0 T}\right), \quad \exp\left(\frac{2\mu}{k_0 T}\right) = \frac{N_v}{N_c} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right).$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta H_{Se}}{k_0 T} + \ln \frac{N}{[V_{Se}^{2+}]}\right) = \frac{N_v}{N_e} \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right),$$

$$\frac{N}{[V_{Se}^{2+}]} = \frac{N_v}{N_e} \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T} + \frac{\Delta H_{Se}}{k_0 T}\right), [V_{Se}^{2+}] = N \cdot \frac{N_e}{N_v} \exp\left(\frac{E_g}{k_0 T} - \frac{\Delta H_{Se}}{k_0 T}\right),$$

$$[TI_i^-]^* = 2 \cdot [V_{Se}^{2+}] = 2 \cdot N \cdot \frac{N_e}{N_v} \exp\left(\frac{E_g}{k_0 T} - \frac{\Delta H_{Se}}{k_0 T}\right). \quad (3.9)$$

Для визначення холлівської концентрації носіїв струму в залежності від вмісту талію у рівнянні (3.8) перейдемо до відносних одиниць:

$$\bar{n}_\alpha = \frac{[TI_i^-]}{[TI_i^-]^*}, \quad \bar{p} = \frac{p-n}{n_i}, \quad \delta = \frac{n_i}{[TI_i^-]^*},$$

$$\text{де } n_i = \sqrt{n \cdot p} = \sqrt{N_e \cdot N_v} \exp\left(\frac{-E_g}{2 \cdot k_0 T}\right). \quad (3.10)$$

Тоді рівняння електронейтральності (3.8) переписеться у такому вигляді:

$$\delta \cdot \bar{p} = \bar{n}_\alpha - 2 \cdot \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[TI_i^-]^*}. \quad (3.8')$$

Крім того введемо нову величину:

$$X = 2 \cdot \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[TI_i^-]^*} = 2 \cdot \frac{N \exp\left(-\frac{2\mu + \Delta H_{Se}}{k_0 T}\right)}{2 \cdot N \cdot \frac{N_e}{N_v} \exp\left(\frac{E_g}{k_0 T} - \frac{\Delta H_{Se}}{k_0 T}\right)} = \frac{N_v}{N_e} \exp\left(-\frac{2\mu + E_g}{k_0 T}\right). \quad (3.11)$$

Беручи до уваги, що

$$\bar{p} = \frac{p-n}{n_i} = \frac{N_v \exp\left(-\frac{E_g + \mu}{k_0 T}\right) - N_e \exp\left(\frac{\mu}{k_0 T}\right)}{\sqrt{N_e \cdot N_v} \exp\left(\frac{-E_g}{2 \cdot k_0 T}\right)} =$$

$$= \left(\frac{N_v}{N_e}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{2\mu + E_g}{2 \cdot k_0 T}\right) - \left(\frac{N_v}{N_e}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{2\mu + E_g}{2 \cdot k_0 T}\right),$$

тоді  $\bar{p} = X^2 - X^{-2}$ . Із останнього квадратного рівняння отримаємо,

$$X = 1 + \frac{\bar{p}^2}{2} + \bar{p} \sqrt{\frac{\bar{p}^2}{4} + 1}. \quad (3.12)$$

$$\lg[P_{Pb}, \text{Па}] = \left( -\frac{16000}{T_{Pb}} + 13.6 \right). \quad (4.1)$$

За умови реалізації дефектної підсистеми у плівках PbSe:Тl, згідно I-III, рівняння електронейтральності буде мати вигляд:

$$n + [Tl_i^-]_n = p + 2 \cdot [V_{Se}^{2+}]. \quad (4.2)$$

Отримані співвідношення дають можливість визначити як рівноважні концентрації дефектів у плівках  $[Tl_i^-]_n, [V_{Se}^{2+}]$ , так і концентрацію носіїв:

$$[Tl_i^-]_n = K_{Tl} \cdot [Tl_i^-]_{ш}, \quad (4.3)$$

$$[V_{Se}^{2+}] = K_{V_{Se}}^* \cdot P_{Pb} \cdot n^{-2}, \quad (4.4)$$

$$n^3 + K_{Tl} \cdot [Tl_i^-]_{ш} \cdot n^2 - K_i \cdot n - 2 \cdot K_{V_{Se}} \cdot P_{Pb} = 0. \quad (4.5)$$

$K_{Tl}$  і  $K_i$  константи рівноваги реакцій, значення яких визначалися із співвідношення  $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ . Для  $K$   $K_{O_i} = 1.13 \cdot 10^{40} \text{ см}^{-6}$ ,  $\Delta H = 0.59 \text{ еВ}$  [2]. Константа рівноваги утворення вакансій селену у легованих плівках PbSe:Тl  $K_{V_{Se}}^*$  визначалася методом найменших квадратів на основі мінімізації результатів теорії і експерименту (рис. 4.) Одержано наступні значення

$$K_{O_{V_{Se}}}^* = 6.1 \cdot 10^{58} \text{ см}^{-3}, \Delta H_{V_{Se}} = 0.29 \text{ еВ}.$$

Концентрація носіїв струму, яку експериментально визначають з ефекту Холла, дорівнює

$$n_H = n - p = n - K_i \cdot n^{-1}. \quad (4.6)$$

Тиск свинцю  $(P_{Pb})_{n-p}$  і температуру осадження  $(T_{II})_{n-p}^*$ , при якому має місце перехід від р- до n-типу провідності плівок, знайдемо із умови  $n=p$ :

$$(P_{Pb})_{n-p} = K_i \cdot K_{Tl} \cdot [Tl_i^-]_{ш} / 2 \cdot K_{V_{Se}} \quad (4.7)$$

$$(T_{II})_{n-p}^* = (\Delta H_{Tl} + \Delta H_i + \Delta H_{V_{Se}}) / (k \cdot \ln(K_{CTl} \cdot [Tl_i^-]_{ш} \cdot K_{O_i} / (2 \cdot K_{O_{V_{Se}}} \cdot P_{Pb}))) \quad (4.8)$$

Результати проведених розрахунків, згідно даних (4.1) – (4.8) приведені на рис. 4 і рис. 5.

## V.

Залежності концентрації носіїв струму від вмісту легуючого талію NTl в епітаксійних плівках PbSe:Te (рис. 2, 3) задовільно описують у рамках моделі самокомпенсації домішки одиночними вакансіями. Слід звернути увагу на те, що при збільшенні T точка повної самокомпенсації зміщується в область великих значень Ntl. При цьому можна стверджувати, що відношення температури осадження T при

вирощуванні епітаксійних плівок PbSe:Te обумовлює формування матеріалу із низькими значеннями носіїв струму.

Крім того видно, що для плівок PbSe:Te із концентрацією наважки талію у шихті  $[N_{Te}] = 0,2$  ат. % – до температур додаткового джерела свинцю  $T_{Pb} = 750$  К концентрація носіїв визначається в основному, легуючою домішкою (рис. 1). Різкий спад концентрації дірок при  $T_{Pb} > 750$  К пов'язаний із зростанням вакансій селену  $[V_{Se}^{2+}]$ . За сталого значення вмісту свинцю ( $T_{Pb} = \text{const}$ ), як підвищення температури осадження  $T$ , так і вмісту талію у шихті  $N_{Te}$  ведуть до зростання холлівської концентрації носіїв пн. Зауважимо, що залежності концентрації дефектів  $[Te]_n$  і  $[V_{Se}^{2+}]$  від  $T$  і  $N_{Te}$  ведуть себе по різному. Так, якщо температура осадження  $T$  обумовлює зменшення концентрації талію і вакансій свинцю у плівках PbSe:Te, то збільшення вмісту талію – до зростання  $[Te]_n$  і  $[V_{Se}^{2+}]$  відповідно. Характерною особливістю при цьому є однаковий характер зміни концентрації цих дефектів. Це однозначно підтверджує реалізацію явища самокомпенсації.

Важливою технологічною задачею є визначення умов реалізації термодинамічного n-p-переходу у легованих талієм плівках PbSe. Згідно умов (4.7), видно, що збільшення вмісту талію  $N_{Te}$  веде до зростання значення тисків пари свинцю  $(P_{Pb})_{n-p}$  при яких здійснюється цей перехід. До аналогічної залежності веде і зростання температури осадження  $T$ . Одержаний результат легко зрозуміти, поскільки підвищення  $T$  і збільшення  $N_{Te}$  обумовлюють зростання концентрації дірок, які необхідно компенсувати донорними вакансіями селену за рахунок збільшення вмісту свинцю.

Залежності температури осадження  $(T_{II})_{n-p}^*$ , при якій має місце n-p-перехід, від технологічних факторів  $T_{Pb}$  і  $N_{Te}$  можна пояснити таким чином. Зростання концентрації талію у плівках PbSe обумовлює збільшення дірок, що компенсуються вакансіями селену  $V_{Se}^{2+}$  за рахунок зменшення температури осадження  $T$ . Це і приводить до зменшення  $(T_{II})_{n-p}^*$  із зростанням  $N_{Te}$ . Зростання вакансій селену, що могло би мати місце при підвищенні  $T_{Pb}$  зрівноважується зменшенням реакції (II) вліво за рахунок збільшення  $K_{Se}(T_{II})$  при підвищенні  $T$ . Тому і зростання парціального тиску свинцю  $T_{Pb}$  веде до підвищення  $(T_{II})_{n-p}^*$  (рис. 5).



Тоді на основі (3.11) і (3.12) рівняння електронейтральності прийме кінцевий вигляд:

$$\bar{n}_\alpha = 1 + \frac{\bar{p}^2}{2} + \bar{p} \sqrt{\frac{\bar{p}^2}{4} + 1} + \delta \cdot \bar{p}. \quad (3.13)$$

Поскілки самокомпенсація акцепторної дії талію вакансіями селену має місце ця умова  $\delta \ll 1$  ( $n_i \ll [Tl_i]^*$ ), тоді згідно (3.13):

$$\bar{n}_\alpha = 1 - \frac{\bar{p}^2}{2} + \bar{p} \sqrt{\frac{\bar{p}^2}{4} + 1}. \quad (3.12)$$

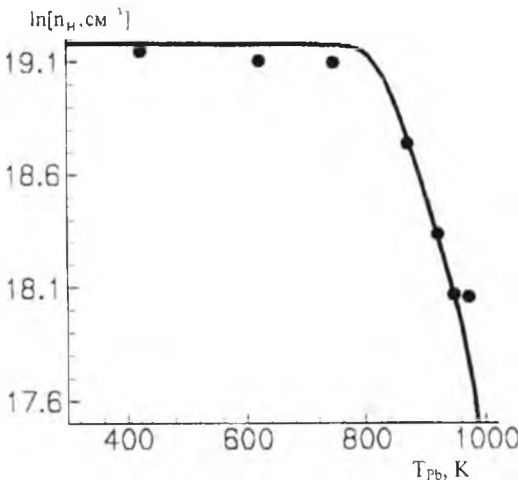
З останнього рівняння (3.12') після очевидних перетворень будемо мати:

$$\bar{p}^2 \cdot \bar{n}_\alpha = (\bar{n}_\alpha - 1)^2, \quad \bar{p} = \frac{(\bar{n}_\alpha - 1)}{\sqrt{\bar{n}_\alpha}} \quad \text{або} \quad n - p = n_i \cdot \frac{(\bar{n}_\alpha - 1)}{\sqrt{\bar{n}_\alpha}}$$

Перейшовши від відносних одиниць до дійсних значень концентрації, для холлівської концентрації носіїв струму отримаємо остаточний вираз:

$$n - p = n_i \cdot \frac{([Tl_i^-]/[Tl_i^-]^* - 1)}{\sqrt{[Tl_i^-]/[Tl_i^-]^*}}, \quad (3.14)$$

де  $[Tl_i^-]^*$  визначається з (3.9).



**Рис. 4.** Експериментальна і теоретична залежності концентрації носіїв струму у плівках  $PbSe:Tl$  від температури додаткового джерела  $T_{Pb}$ . Температура підкладки  $T_{\Pi} - 623$  К. Лінія – теорія, точки – експер. Концентрація домішки талію у шихті  $[N_{Tl}] = 0,2 \text{ ат.}^{\circ} \text{о.}$  [5].

Рівняння (3.14) дає можливість теоретичного розрахунку холлівської концентрації носіїв струму в плівках PbSe:Te за умови експериментально визначеної концентрації талію  $[Te]_{ш}^{-}$ , що відповідає n-p-переходу. Ентальпія утворення вакансій селену  $[V_{Se}^{2+}]$  виступає у ролі підгоночного параметра. Результати розрахунків наведені на рис. 2 і рис. 3

#### IV. Квазіхімічні рівняння утворення дефектів

Дефектний стан у плівках PbSe:Te при насиченні їх свинцем можна описати наступними квазіхімічними реакціями.



Тут реакція I описує перехід акцепторної легуючої домішки Te із наважки  $(Te)_{ш}^{-}$  у плівку  $(Te)_{п}^{-}$ .  $K_{Te}(T_{п})$  – коефіцієнт перенесення, який залежить від температури осадження. Згідно даних [5] він змінюється від 0,82 до 0,44 при  $T_{п}=520-620$  К. Реакція II визначає утворення вакансій селену  $V_{Se}^{2+}$  у плівках за рахунок насичення свинцем при температурі осадження  $T_{п}$ , а III – рівняння прояву власної провідності.

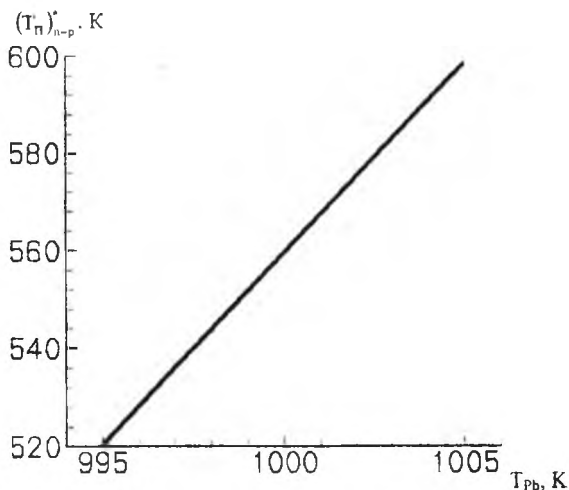


Рис. 5. Теоретична залежність температури термодинамічного n-p переходу  $(T_p)_{n-p}$  для плівок PbSe:Te від  $T_{Pb}$ .  $N_{Te} = 0,2$  ат. %.

Тиск свинцю у зоні осадження  $P_{Pb}$  задається температурою додаткового джерела  $T_{Pb}$ . Його значення можна оцінити згідно [7]:

шаром (ПЕШ), що утворюється на границі розділу електрода з електролітом. Конденсатори з ПЕШ можуть володіти надвисокою густиною ємності, в десятки тисяч разів перевищуючи відповідні значення звичайних конденсаторних систем, а тому їх ще називають надконденсаторами. суперконденсаторами чи іоністорами. Інтенсифікацію робіт з розробки широкого спектра молекулярних накопичувачів енергії викликали широкі технічні потреби нашого часу в таких пристроях. Їх можна розділити на наступні області.

**В першій** з них успішній розвиток мікрокомп'ютерів і використання напівпровідникових елементів пам'яті породжує невідкладну необхідність в малогабаритних резервних джерелах живлення пристроїв пам'яті. Ця область розгалужується на багато напрямків:

**ЕОМ і периферія:** пристрої вводу даних; термінали; персональні комп'ютери; пульти управління; реєстратори даних.

**Апаратура управління:** пристрої авторегулювання; електронні лічильники.

**Ділові пристрої:** копіювальна апаратура; електронні касові апарати; термінали в торговельних залах, що забезпечують розрахунок по магнітних картках; процесори, які працюють у форматі слова; електронні друкарські машинки.

**Радіо:** персональна радіоапаратура; багатоканальні аналізатори.

**Провідний зв'язок:** телефонні апарати, у яких номеронабирачі споряджені запам'ятовуючим пристроєм; телефони з автовідповідачем; домашні комутатори.

**Телебачення:** перетворювачі кабельного телебачення; декодери телетекстів; декодери відеотекстів.

**Побутові прилади:** годинники (наручні, настінні); електронні забавки.

**Нафтогазова галузь:** утримувачі запобіжних клапанів у газових нагрівачах; нафтове обладнання; ванни з газовим нагрівом.

**Господарчі пристрої:** електронагрівачі; прилади приготування їжі; пральні машини; електронні дальноміри.

**Аудіоапаратура:** радіокасетна апаратура; електронні музичні інструменти; автомобільна радіоапаратура; синтезатори; тонери; радіотелефони; мобільні телефони.

**Відеоапаратура:** дисплеї; портативна та стаціонарна відеоапаратура; відеомагнітофони. Як видно, використання суперконденсаторів тільки в резервних джерелах живлення для пристроїв пам'яті охоплює майже всі галузі виробництва електротехнічної та електронної апаратури з прогнозованим [4] експоненціальним ростом потреб у них в майбутньому, досягаючи значень декількох сотень мільярдів штук у рік.

**Другою областю** застосування конденсаторів з ПЕШ служать пристрої компенсації та згладжування провалів і коливань напруги у високопотужних лініях електропередач при аварійних короточасових відключеннях електроенергії, при коротких замиканнях, стрибках струму і т.п.

**Третю область** слід виділити окремо – це застосування іоністорів в якості каскадів підсилення потужності хімічних джерел струму і сонячних елементів з акумулюючою властивістю для останніх та інших неградиційних джерел (вітрових, припливних і т. п.). Слід відмітити, що використання їх для конденсаторного запуску двигунів внутрішнього згоряння автомобілів, тракторів та інших транспортних засобів дозволяє значно поліпшити масогабаритні показники енергетичних установок, підвищити надійність запуску з одночасною економією дефіцитних матеріалів та підвищенням екологічної безпеки. Крім того, вони дають змогу знайти нові ефективні схемотехнічні рішення щодо розвитку енергетичних систем електромобілів.

І, нарешті, **четверта, специфічна область** застосування – молекулярні накопичувачі енергії надвеликої потужності для спеціальної техніки: системи дистанційної примусової зупинки транспортних засобів; радіо- і гідролокаційні пристрої різного призначення; електромагнітні коливні прискорювачі (плазмові гармати); системи лазерної зброї тощо.

## II. Фізико-хімічні основи процесів в іоністорах

Міжфазна границя електрод-електроліт – це контакт двох середовищ з різним характером провідності: електронним і іонним, а тому вирівнювання хімпотенціалів при установленні рівноважного стану супроводжується накопиченням зарядів протилежного знаку і різної природи в приконтактних областях кожної фази: іонів в електроліті та електронів (дірок) у твердому тілі. Іншими словами, утворення фізичного контакту між названими середовищами призводить до формування подвійного електричного шару. Як правило, заряди в ньому локалізуються на дуже малій відстані: товщина ПЕШ в більшості випадків лежить в границях 3-5 Å [5]. Моделі подвійного електричного шару добре описані в [6,7], і ми на його структурі зупинитися не будемо. Нас, насамперед, цікавитиме наступний аспект.

Із умови електронейтральності випливає, що в рівноважному стані абсолютні значення зарядів на обох обкладках ПЕШ, який можна уподібнити конденсатору з молекулярними електродами, рівні між собою. Вводячи поняття поляризації об'ємного заряду, яке коротко можна охарактеризувати як захоплення заряджених носіїв на границі розділу фаз внаслідок неможливого вільного їх розряду або заміни носіїв на електродах, ми приходимо до розуміння механізму роботи іоністорів – це поляризація (деполяризація) об'ємного заряду подвійного електричного шару при прикладанні до його обкладок зовнішньої різниці потенціалів. Процес поляризації відповідає заряджанню молекулярного накопичувача енергії, під час якого на обкладках ПЕШ будуть концентруватися електрони з одного боку, а іони – з іншого, а деполяризації – його розряду. Із вищесказаного випливає, що не всякий подвійний електричний шар може бути використаний для побудови іоністора. Адже необхідно створити умови, які забезпечували б надійне просторове розмежування зарядів та явище поляризації об'ємного

## VI. Висновки.

1. Встановлено, що основними дефектами у легованих плівках PbSe:Te являються акцепторні однозарядні атоми талію  $[Tl^-]$  і вакансії селену  $[V_{Se}^{2+}]$ .

2. Показано, що підвищення тиску пари свинцю у зоні осадження обумовлює зростання вакансій селену у плівках, що веде до зменшення концентрації дірок і реалізацію p-p-переходу.

3. Показано, що збільшення вмісту талію і підвищення температури осадження ведуть до зростання концентрації основних носіїв.

4. На основі термодинамічного і квазіхімічного підходів показано, що компенсація легуючої дії домішки талію в епітаксійних плівках PbSe:Te добре описується в рамках явища самокомпенсації.

*It is offered the crystallochemistry model of defective subsystem formation in lead selenide thin films doped of thallium at surplus of lead. The theoretically designed dependence of concentration both of defects and carriers of a current in thin films PbSe Tl from temperature of deposition, contents doped of an admixing and pressure of lead vapour. Is lead crystallo-quazychemistry calculation of an equilibrium concentration of defects in electronic crystals PbSe, doped by thallium. On the basis of comparison of experimental and theoretical results, and also datas of the thermodynamic approaches, is spotted equilibrium constants quazychemistry of responses of formation of vacancies of a selenium ( $V_{Se}^{2+}$ ) and interlattice of thallium ( $Tl^-$ ).*

1. Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шалимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . – М.: Наука, 1975.
2. 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.
3. Л.И. Бытинський, В.Н. Кайданов, Р.Б. Мсльник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация акцепторов вакансиями в сульфиде и селениде свинца, легованих таллием - Физика и техника полупроводников. – 1980. – Т.14. – №1. – С. 74-79.
4. М.О. Галушак, Л.Р. Павлюк, А.Д. Фреїк, В.В. Нижникевич, Г.Д. Матеїк. Кристалохімія дефектів у легованих талієм плівках PbSe. – Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2 – № 4. – С. 631-639.
5. В.А. Зыков, Т.А. Гавриков, С.А. Немов, П.А. Осинев. Явление самокомпенсации в тонких слоях PbSe:Tl. – Физика и техника полупроводников – 1999 – Т.33 – №1. – С. 27-30.
6. Ф. Крезю. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969.
7. А.Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. – М.: АН СССР, 1961

*Автор висловлює вдячність професору Фреїку Д.М., і професору Галушаку М.Д. за постановку задачі дослідження, цінні дискусії та наукову допомогу при її виконанні.*