

УДК 536.7

В.В. Прокопів

## **УТОЧНЕННЯ КОНСТАНТ РІВНОВАГИ КВАЗІХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ УТВОРЕННЯ ВЛАСНИХ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ В СЕЛЕНІДІ СВИНЦЮ**

В роботі уточнено значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів в селеніді свинцю на основі як теоретичних розрахунків з використанням статистики для невироджених напівпровідників, так і апроксимації експериментальних результатів двотемпературного відпалу кристалів теоретичними моделями. При теоретичних розрахунках враховано аномальний хід температурної залежності ширини забороненої зони селеніду свинцю.

Селенід свинцю є перспективним матеріалом для мікроелектронних пристроїв, що працюють в інфрачервоному діапазоні довжини хвиль [1]. Властивості PbSe, що визначають область його функціонування, дуже чутливі до характеру і концентрації власних атомних дефектів кристалічної ґратки. Тому актуальним є дослідження дефектного стану матеріалу. Одним із методів керування нестехіометричністю в селеніді свинцю є відпал кристалів в парі селену чи свинцю. У роботах [2–4] проведено фізико–хімічне дослідження кристалів PbSe і визначено значення констант рівноваги реакцій утворення власних точкових дефектів при двотемпературному відпалі. Пізніше ці константи були уточнені у роботах [5–6]. Однак знайдені таким чином константи характеризуються значним розкидом числових значень, а значення деяких з них не відповідають їх фізико–хімічному смислу. Метою даної роботи було уточнення значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів.

Процес дефектоутворення в PbSe при двотемпературному відпалі можна описати системою квазіхімічних реакцій [7]. Припускалося, що дефектоутворення відбувається за механізмом Френкеля. Френкелівська пара утворюється за реакцією



з константою рівноваги

$$K_{\text{F}} = [\text{V}_{\text{Pb}}^0] \cdot [\text{Pb}_i^0] \quad (2)$$

Проникнення атомів селену з газової фази у кристал з утворенням нейтральної металічної вакансії описується реакцією



Рівноважна концентрація вакансій свинцю  $[\text{V}_{\text{Pb}}^0]$  зв'язана з тиском селену в газовій фазі  $P_{\text{Se}_2}$  через константу рівноваги реакції

$$K_{\text{Se}_2, \text{V}} = [\text{V}_{\text{Pb}}^0] \cdot P_{\text{Se}_2}^{-1/2} \quad (4)$$

Процес проникнення атома свинцю з газової фази у міжвузля ґратки PbSe описується реакцією

$$Pb^v = Pb_i^0 \quad (5)$$

Константа рівноваги цієї реакції встановлює зв'язок між концентрацією нейтральних міжвузлових атомів свинцю  $[Pb_i^0]$  і тиском пари свинцю  $P_{Pb}$ , що перебуває у рівновазі з кристалом

$$K_{Pb,v} = [Pb_i^0] / P_{Pb} \quad (6)$$

Утворені дефекти іонізуються

$$Pb_i^0 = Pb_i^+ + e^- \quad (7)$$

$$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + h^+ \quad (8)$$

Константи рівноваги реакцій іонізації, які зв'язують концентрації іонізованих й нейтральних дефектів, дорівнюють:

$$K_a = [Pb_i^+] \cdot n / [Pb_i^0] \quad (9)$$

$$K_b = [V_{Pb}^-] \cdot p / [V_{Pb}^0] \quad (9)$$

Власна провідність збуджується за реакцією

$$"0" = e^- + h^+ \quad (10)$$

з константою рівноваги

$$K_i = n \cdot p \quad (11)$$

Заряджені дефекти підпорядковуються рівнянню електронейтральності

$$[V_{Pb}^-] + n = [Pb_i^+] + p \quad (12)$$

Система рівнянь (1) – (12) дозволяє розрахувати концентрацію дефектів (міжвузлових атомів свинцю  $[Pb_i^+]$ ,  $[Pb_i^0]$ , вакансій свинцю  $[V_{Pb}^-]$ ,  $[V_{Pb}^0]$ ) чи концентрацію носіїв струму  $n(p)$ , якщо відомі константи  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_i$ ,  $K_F$ ,  $K_{Se_2,v}$ . Так, вираз для концентрації електронів через константи рівноваги і парціальний тиск селену  $P_{Se_2}$  буде мати вигляд

$$n^2 = \left( K_i + K_a \cdot K_F \left( K_{Se_2,v} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \right)^{-1} \right) \cdot \left( 1 + K_b \cdot K_{Se_2,v} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_i^{-1} \right)^{-1} \quad (13)$$

Холлівську концентрацію носіїв струму  $n_H$ , що визначається на експерименті, знаходять з умови, що  $n_H = n - p$ . Так як,  $p = K_i n^{-1}$ , то

$$n_H = n - K_i n^{-1} \quad (14)$$

Навпаки, якщо концентрація носіїв струму відома то можна визначити константи рівноваги реакцій утворення власних атомних дефектів. Проте, ця задача є досить складною. Для спрощення розрахунків роблять ряд допущень які в кінцевому підсумку приводять до неточних значень констант. Тому для визначення констант  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_i$  використали зонну теорію невироджених напівпровідників. Константи рівноваги реакцій іонізації дефектів визначали за формулами:

$$K_a = N_c \exp(-E_d / kT) \quad (15)$$

$$K_b = N_v \exp(-E_a / kT) \quad (16)$$

де  $E_d$ ,  $E_a$  – енергії іонізації донорних і акцепторних точкових дефектів, які близькі до 0 еВ. Густина станів в дозволених зонах  $N_c$  і  $N_v$  можна розрахувати за формулами

$$N_c = 2g_c(2\pi m_c(0)kT/h^2)^{3/2} \quad (17)$$

$$N_v = 2g_v(2\pi m_v(0)kT/h^2)^{3/2} \quad (18)$$

тут

$$m_c(0) = m_v(0) = 0,177E_g(T) m_0 K^{1/3}, \quad g_c = g_v = 4 \quad (19)$$

де  $K = 12$ ,  $m_c(0)$  – маса електрона в зоні провідності,  $m_v(0)$  – маса легкої дірки в валентній зоні,  $m_0$  – маса вільного електрона,  $E_g$  – ширина забороненої зони. На відміну від більшості напівпровідників в селеніді свинцю ширина забороненої зони в області температур 80–800 К лінійно зростає за законом

$$E_g(T) = 0,157 + 4 \cdot 10^{-4} T \quad (20)$$

При температурах вищих 800 К лінійність температурної залежності порушується і ширина забороненої зони прямує до сталого значення  $E_g = 0,38$  еВ [8].

Константу рівноваги реакції збудження власної провідності одержимо з виразу

$$K_i = N_c N_v \exp(-E_g/kT). \quad (21)$$

Отримавши таким чином константи  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_i$ , значення констант  $K_F$ ,  $K_{Se_2,V}$  знайшли апроксимуючи експериментальні залежності концентрації носіїв струму від парціального тиску селену (рис. 1) виразом (14).

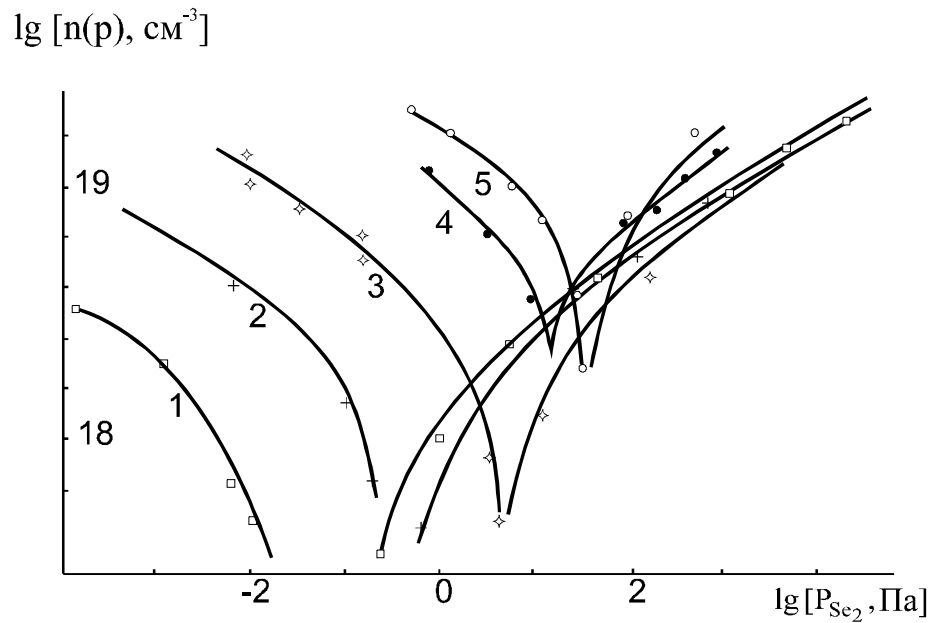


Рис. 1. Експериментальні ізотерми концентрації носіїв струму кристалів PbSe від тиску селену. Температура відпалів  $T$ , К: 1 – 900; 2 – 990; 3 – 1100; 4 – 1210; 5 – 1270 [2].

Одержані значення констант наведені в таблиці.

Прикарпатський університет

ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла

Константи рівноваги  $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$  утворення переважаючих атомних дефектів у селеніді свинцю

Константа рівноваги	$K_0$ , (см <sup>-3</sup> , Па )	$\Delta H$ , еВ	Літера-тура
$K_F$	$1.09 \cdot 10^{42}$	2.12	[2]
	$6.71 \cdot 10^{43}$	2.11	[6]
	$0.64 \cdot 10^{41}$	2.15	[*]
$K_a$	$1.75 \cdot 10^{21}$	0.14	[2]
	$2.12 \cdot 10^{20}$	0.14	[6]
	$5.54 \cdot 10^{16} T^{3/2}$	0	[*]
$K_b$	$1.75 \cdot 10^{21}$	0.14	[2]
	$2.12 \cdot 10^{20}$	0.14	[6]
	$5.54 \cdot 10^{16} T^{3/2}$	0	[*]
$K_i$	$7.76 \cdot 10^{41}$	0.95	[2]
	$1.13 \cdot 10^{40}$	0.59	[6]
	$3.07 \cdot 10^{29} T^3$	0.35	[*]
$K_{Se_2,V}$	$5.69 \cdot 10^{16}$	0.22	[2]
	$3.5 \cdot 10^{17}$	0.21	[6]
	$1.29 \cdot 10^{19}$	0.19	[*]
$K_{PbSe}$	$6.42 \cdot 10^{16}$	3.70	[2]
	$1.61 \cdot 10^{19}$	3.86	[6]
	$1.61 \cdot 10^{19}$	3.86	[*]
$K_{Pb,V}$	$3.05 \cdot 10^8$	-1.8	[2]
	$0.31 \cdot 10^3$	-1.9	[*]

\* – значення знайдені в даній роботі

1. Раренко И.М., Фрейк Д.М. Полупроводниковые материалы и приборы инфракрасной техники. – Черновцы: ЧДУ, 1980. – 98 с.
2. Зломанов В.П., Матвеев О.В., Новоселова А.В. // Вестник МГУ. Химия.– 1967. – № 5. – С. 81–89.
3. Новоселова А.В., Зломанов В.П., Матвеев О.В. // Неорган. материалы. – 1967. – Т. 3. – № 8. – С. 1323 – 1329.
4. Зломанов В.П., Матвеев О.В., Новоселова А.В. // Вестник МГУ. Химия.– 1968.– № 6. – С. 67–71.
5. Зломанов В. П., Гаськов А. М. // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: новые методики, критерии функциональной пригодности материалов. – Новосибирск. 1984. – С. 116–133.
6. Зломанов В. П. Р–Т–х–диаграммы двухкомпонентных систем. – М.: МГУ. – 1980. – 132 с.
7. Крегер Р. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир. 1969. – 654 с.
8. Девяткова Е.Д., Саакян В.А. // ФТТ. – 1968. – Т. 10. – В. 5. – С. 1563–1565.

РЕЗЮМЕ. В работе уточнено значения констант равновесия квазихимических реакций образования собственных атомных дефектов в селениде свинца на основании как теоретических расчетов с использованием статистики для невырожденных полупроводников, так и аппроксимации экспериментальных результатов двухтемпературного отжига кристаллов теоретическими моделями. При теоретических расчетах учтен аномальный ход температурной зависимости ширины запрещенной зоны селенида свинца.

SUMMARY. In the article is specified meanings of the constants of equilibrium quasi-chemical reactions of formation own nuclear defects in selenium which lead on basis as theoretical accounts with use of statistics for nondegenerate of semiconductors, and approximatings of experimental results two-temperature anneal of crystals by theoretical models. At theoretical accounts the abnormal course of temperature dependence of width of the zone selenium to lead is taken into consideration.



**Відомості про автора:**

Прокопів Володимир Васильович

Місце роботи:

Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника  
докторант

Телефон роб. – (03422) 96-4-77

Адрес для листування:

Прокопів В.В.

вул. Будівельників 30 кв. 52

м. Івано–Франківськ

284009