

В.В. Прокопів, Л.Й. Межиловська., В.Б. Ваньчук, В.В. Прокопів (мол.)

## Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів різного зарядового стану в телуриді свинцю

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

В роботі уточнено значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів у телуриді свинцю у припущенні існування однозарядних міжвузлових атомів свинцю та однозарядних і двозарядних вакансій у металевій підґратці. Константи розраховували теоретично та на основі апроксимації експериментальних результатів по визначенню границь області гомогенності та двотемпературного відпалу кристалів теоретичними моделями. Показано, що розрахунки залежності концентрації носіїв струму та температури термодинамічного n-p-переходу при відпалі кристалів PbTe у парі халькогену від температури відпалу і парціального тиску пари телуру, проведені на основі уточнених значень констант, значно краще узгоджуються із експериментальними даними

**Ключові слова:** телурид свинцю, дефекти, константи рівноваги, квазіхімічні реакції.

*Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005*

### Вступ

Халькогеніди свинцю вже здавна привертають увагу значними перспективами практичного використання. Перш за все, вони є ефективними термоелектричними матеріалами для середньої області температур (~700 K) [1]. Їх також використовують для створення активних елементів у різних приладових структурах, що функціонують в інфрачервоному діапазоні оптичного спектра [2]. Зауважимо, що ступінь практичного використання матеріалу значною мірою визначається можливостями його одержання із наперед заданими властивостями.

Одним із методів керування електричними властивостями телуриду свинцю є зміна нестехіометричності матеріалу шляхом відпалу у парі телуру чи свинцю. Авторами [3-6] встановлено, що надстехіометричні атоми Pb розміщуються в основному в міжвузлі (Pb<sub>i</sub>) і є відповідальними за електронну провідність. Надстехіометричні атоми телуру утворюють вакансії у підґратці металу (V<sub>Pb</sub>) і обумовлюють діркову провідність. Але не дивлячись на вже достатньо тривалі дослідження, ще і зараз немає єдиної думки відносно електричної активності цих власних точкових дефектів. На основі аналізу літературних джерел [3-12] можна зробити висновки про те, що дефектна підсистема кристалів халькогенідів свинцю є досить складною і, найбільш імовірно, характеризується наявністю всього їх комплексу. Проте у своїх розрахунках автори [8-12]

для опису утворення багатозарядних власних точкових дефектів у телуриді свинцю використовують значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій визначені з експерименту в припущенні існування однозарядних дефектів за Френкелем.

Метою даної роботи було уточнення значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення багатозарядних власних точкових дефектів у телуриді свинцю.

Нами розглянута модель точкових дефектів у кристалах телуриду свинцю, яка передбачає існування однозарядних міжвузлових атомів свинцю Pb<sub>i</sub><sup>+</sup> і одно- та двозарядних вакансій свинцю V<sub>Pb</sub><sup>-</sup>, V<sub>Pb</sub><sup>2-</sup>. Розрахунки залежності концентрації носіїв струму та температури термодинамічного n-p-переходу при відпалі кристалів PbTe у парі халькогену від температури відпалу і парціального тиску пари телуру проведені на основі уточнених значень констант добре узгоджуються із експериментальними даними.

### I. Квазіхімічне моделювання точкових дефектів

Стехіометричний склад телуриду свинцю можна змінювати, задавши парціальний тиск складових компонентів (свинець, халькогени) над твердою фазою чи температуру в методі двотемпературного

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у кристалах телуриду свинцю

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K <sup>0</sup> , (см <sup>-3</sup> , Па)		ΔH, еВ	
			[7]	Знайдено в даній роботі	[7]	Знайдено в даній роботі
I	$Pb_{Pb} = Pb_i^0 + V_{Pb}^0$	$K_F = [V_{Pb}^0] \cdot [Pb_i^0]$	6,40·10 <sup>47</sup>	4,8·10 <sup>48</sup>	3,07	2,96
II	$Pb_i^0 = Pb_i^+ + e^-$	$K_a = [Pb_i^+] \cdot n / [Pb_i^0]$	1,10·10 <sup>20</sup>	1,25·10 <sup>15</sup> ·T <sup>3/2</sup>	0,14	0,01
IIa	$Pb_i^0 = Pb_i^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [Pb_i^{2+}] \cdot n^2 / [Pb_i^0]$	1,21·10 <sup>40</sup>	1,56·10 <sup>30</sup> ·T <sup>3</sup>	0,28	0,02
III	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + h^+$	$K_b = [V_{Pb}^-] \cdot p / [V_{Pb}^0]$	1,10·10 <sup>20</sup>	1,83·10 <sup>15</sup> ·T <sup>3/2</sup>	0,14	0,01
IIIa	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Pb}^0]$	1,21·10 <sup>40</sup>	3,35·10 <sup>30</sup> ·T <sup>3</sup>	0,28	0,02
IV	"0" = e <sup>-</sup> + h <sup>+</sup>	$K_i = n \cdot p$	3,00·10 <sup>39</sup>	7,42·10 <sup>29</sup> ·T <sup>3</sup>	0,52	0,38
V	$\frac{1}{2} Te_2^V = V_{Pb}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2V} = [V_{Pb}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	4,10·10 <sup>18</sup>	4,0·10 <sup>17</sup>	0,19	0,28
VI	$[V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}] + n = [Pb_i^+] + p$					

відпалу.

Рівновагу "кристал – пара" в цьому випадку можна описати за допомогою системи рівнянь квазіхімічних реакцій, наведених у таблиці 1.

Тут  $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$  – константи рівноваги;  $P_{Te_2}$  – парціальний тиск пари телуру;  $e^-$  – електрони;  $h^+$  – дірки;  $n$  і  $p$  – концентрації електронів і дірок відповідно; „V” – пара.

Реакція (1) описує утворення нейтральних вакансій та міжвузлових атомів свинцю за механізмом Френкеля, а (5) – нейтральних вакансій свинцю при взаємодії з парою телуру; (2)-(3) – реакції іонізації утворених дефектів; (4) – реакція збудження власної провідності. Рівняння (6) – загальна умова електронейтральності кристала.

Рівняння (1) – (6) дають можливість визначити концентрацію електронів  $n$  через константи рівноваги  $K$  та парціальний тиск пари телуру  $P_{Te_2}$ . Отримуємо рівняння 3-го степеня відносно  $n$ .

$$An^3 + Bn^2 - C = 0 \quad (7)$$

Де:

$$A = 2K'_b \cdot R^2;$$

$$B = K_i \cdot R(K_b \cdot R + K_i);$$

$$C = K_i^2 (K_a \cdot K_F + K_i \cdot R);$$

Знаючи концентрацію електронів, користуючись співвідношеннями (1)-(5), можна знайти холлівську концентрацію носіїв заряду  $n_x$ , концентрацію дірок  $p$ , одно- та двозарядних вакансій свинцю  $[V_{Pb}^-]$ ,  $[V_{Pb}^{2-}]$ , одно- та двозарядних міжвузлових атомів свинцю  $[Pb_i^+]$ ,  $[Pb_i^{2+}]$ :

$$n_x = n - K_i / n; p = K_i / n; \quad (8)$$

$$[V_{Pb}^-] = K_b \cdot R \cdot n \cdot K_i^{-1} \quad (9)$$

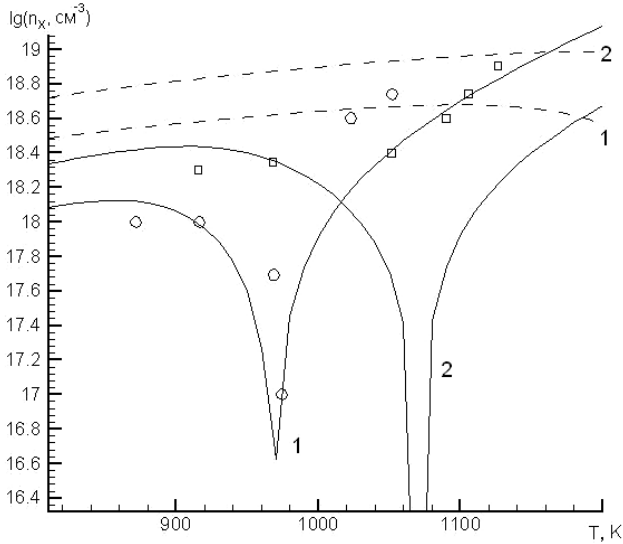
$$[Pb_i^+] = K_a K_F R^{-1} n^{-1} \quad (10)$$

$$[Pb_i^{2+}] = K'_a K_F R^{-1} n^{-2} \quad (11)$$

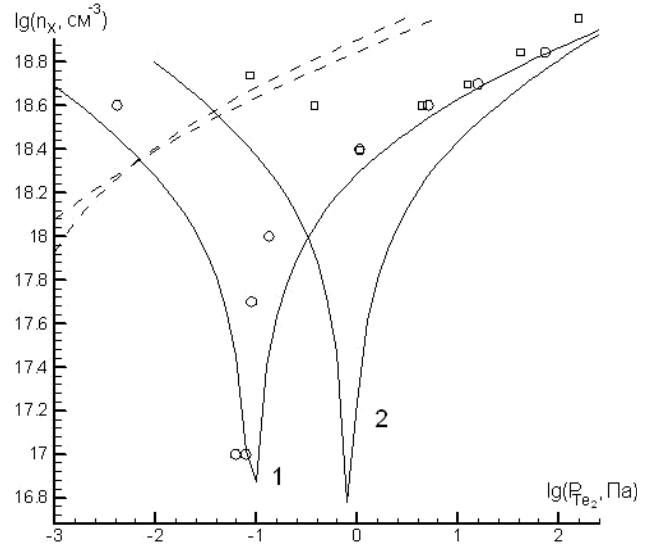
$$[V_{Pb}^{2-}] = K'_b \cdot R \cdot n^2 \cdot K_i^{-2} \quad (12)$$

де  $R = K_{Te_2V} P_{Te_2}^{1/2}$

Ефективні значення передекспоненційних множників  $K_0$  і ентальпій реакцій  $\Delta H$  для констант реакцій взяті із робіт [7] (табл. 1). Проте розрахована за цими даними холлівська концентрація носіїв заряду дає значне відхилення від експерименту (рис. 1, рис. 2).



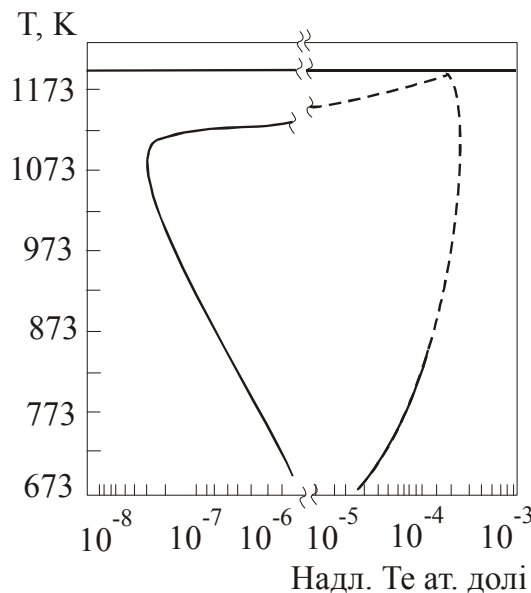
**Рис. 1.** Залежність холлівської концентрації вільних носіїв заряду від температури відпалу при парціальному тиску  $Te_2$ : 1 –  $P_{Te_2} = 0,086$  Па, 2 –  $P_{Te_2} = 1,396$  Па;  
 ——— розрахунок за константами рівноваги знайденими у даній роботі;  
 - - - - розрахунок за константами рівноваги взятими із роботи [7]  
 □ (1) і ○ (2) – експеримент [5].



**Рис. 2.** Залежність холлівської концентрації носіїв заряду від парціального тиску пари телуру при сталих значеннях температури відпалу: 1 –  $T = 970$  К, 2 –  $T = 1050$  К; розрахована теоретично:  
 ——— розрахунок за константами рівноваги знайденими у даній роботі;  
 - - - - розрахунок за константами рівноваги взятими із роботи [7]  
 □ (1) і ○ (2) – експеримент [5].

## II. Константи дефектів різного зарядового стану

формулою:  $K_b = N_v \exp(-E_a / kT)$ , де  $E_a$  – енергія іонізації акцепторних точкових дефектів;  $N_v$  – густина станів у валентній зоні  $N_v = 2(2m_{pd}^* kT / h^2)^{3/2}$  тут  $m_{pd}^*$  – ефективна маса дірок для густини станів екстремумів енергії.



**Рис. 3.** Т-х- проекція системи Рb-Те поблизу сполуки РbТе

Константи  $K_a, K_b, K_i$  розраховували теоретично, використовуючи зонну теорію невироджених напівпровідників. Константу рівноваги реакції іонізації акцепторних дефектів визначали за

Аналогічно знайдемо константу рівноваги реакції іонізації донорних дефектів:  $K_a = N_c \exp(-E_d / kT)$ , тут  $E_d$  – енергія іонізації донорних точкових дефектів;  $N_c$  – густина станів у зоні провідності.

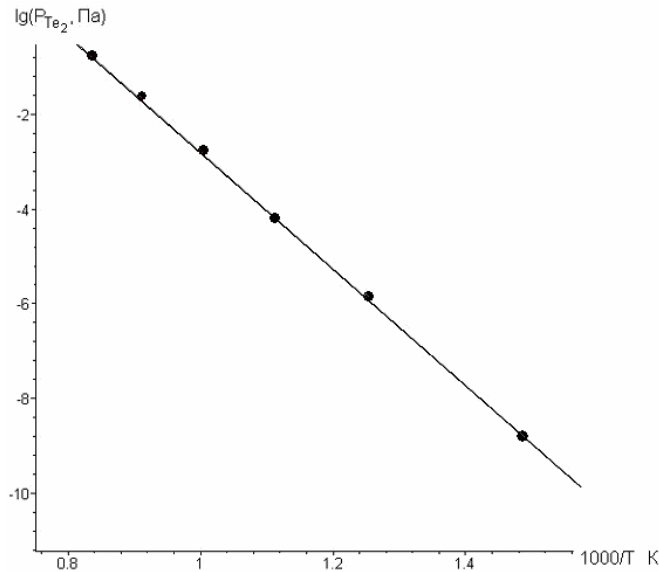


Рис. 4 Залежність парціального тиску пари телуру від оберненої температури при р-n-переході (р = n). Точки – експеримент [5]

Приймали, що  $K'_a = K_a^2$ .

Константу рівноваги реакції збудження власної провідності одержимо з виразу  $K_i = N_c N_v \cdot \exp(-E_g / kT)$  де  $E_g$  – ширина забороненої зони.

На відміну від більшості напівпровідників в халькогенідів свинцю ширина забороненої зони в області низьких температур лінійно зростає, а при температурах вищих 500 К лінійність температурної залежності порушується і ширина забороненої зони прямує до сталого значення (для PbTe 0,38 eV).

Отримавши таким чином константи  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_i$ , значення константи  $K_F$  знайшли апроксимуючи експериментальні залежності границь області гомогенності (рис. 3) від температури виразами:

$$\begin{aligned} \partial_{Pb} (\text{см}^{-3}) &= (K_a \cdot K_F / K_{Te_2V} \cdot P_{Te_2}^{1/2})^{1/2} \\ \partial_{Te} (\text{см}^{-3}) &= (K_a \cdot K_{Te_2V} \cdot P_{Te_2}^{1/2})^{1/2} \end{aligned} \quad (13)$$

Константу  $K_{Te_2V}$  знаходили апроксимуючи експериментальні залежності логарифма парціального тиску телуру від оберненої температури (рис. 4). Знайдені, таким чином, ефективні значення  $K_0$  і  $\Delta H$  для констант наведені в таблиці 1.

### III. Обговорення результатів

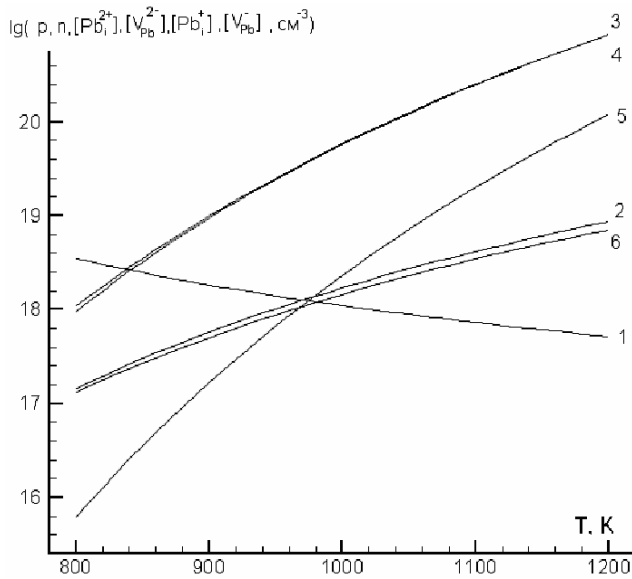
Результати розрахунку залежності холлівської концентрації вільних носіїв заряду  $n_x$  від температури відпалу  $T$  при сталих парціальних тисках пари телуру  $P_{Te_2}$  наведені на рис. 1. З графіка видно, що при низьких температурах відпалу отримуємо кристали р-типу провідності. З підвищенням температури відпалу і сталому парціальному тиску пари телуру холлівська

концентрація дірок зменшується і при деякій температурі відбувається зміна типу провідності з р-типу на n і починає зростати концентрація електронів, що досить непогано узгоджується з експериментом. Причому, криві розраховані за уточненими значеннями констант значно краще корелюють із експериментальними точками, ніж криві розраховані за константами взятими із [7].

Результати розрахунку залежності холлівської концентрації електронів  $n_x$  від тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  при сталих температурах відпалу  $T$  наведені на рис. 2. При низьких парціальних тисках пари телуру отримуються кристали PbTe n-типу провідності. Із збільшенням парціального тиску пари телуру при постійній температурі відпалу концентрація електронів спадає, і при певному значенні тиску пари телуру спостерігається зміна типу провідності з n на р-тип і в подальшому зростає концентрація дірок. І в цьому випадку криві розраховані за уточненими значеннями констант значно краще корелюють із експериментальними точками, ніж криві розраховані за константами взятими із [7].

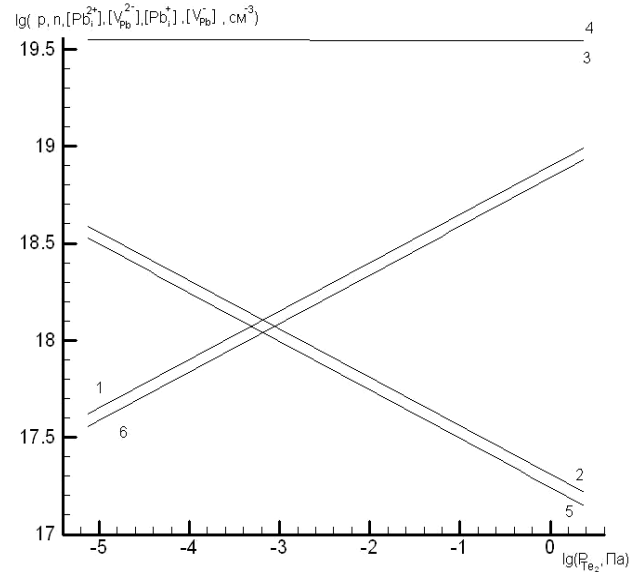
Розрахунок концентрації вільних носіїв заряду та іонізованих дефектів показав, що при низьких температурах відпалу переважають однократно іонізовані вакансії свинцю  $V_{Pb}^-$  (рис. 5 – крива 3). З ростом температури зростає концентрація всіх дефектів і найшвидше –  $Pb_i^+$ , що і пояснює температурний хід холлівської концентрації  $n_x$ .

Підвищення парціального тиску пари телуру при незмінній температурі відпалу призводить до росту концентрації дірок (рис. 6 – крива 1), концентрація електронів в кристалі при цьому зменшується (крива 2). Це обумовлено зростанням концентрації одно- та дво зарядних вакансій свинцю  $V_{Pb}^-$ ,  $V_{Pb}^{2-}$  (рис. 6 – крива 3, 4) і зменшенням концентрації міжвузлових



**Рис. 5.** Залежність концентрацій носіїв заряду та іонізованих дефектів від температури відпалу кристала розрахована теоретично при тиску пари телуру 0,086 Па

1 – p, 2 – n, 3 –  $[V_{Pb}^-]$ , 4 –  $[V_{Pb}^{2-}]$ , 5 –  $[Pb_i^+]$ .



**Рис. 6.** Залежність концентрацій носіїв заряду та іонізованих дефектів від тиску пари телуру розрахована теоретично при температурі відпалу кристала 970 К

1 – p, 2 – n, 3 –  $[V_{Pb}^-]$ , 4 –  $[V_{Pb}^{2-}]$ , 5 –  $[Pb_i^+]$ .

атомів свинцю  $Pb_i^+$  із збільшенням парціального тиску пари телуру (рис. 6 – крива 5).

## Висновки

За допомогою квазіхімічних реакцій описано дефектоутворення в кристалах телуриду свинцю при двотемпературному відпалі.

Уточнено значення констант квазіхімічних реакцій утворення дефектів різного зарядового стану у телуриді свинцю. Розглянута модель дефектоутворення, яка передбачає існування одно- і двократно іонізованих вакансій і однократно іонізованих міжвузлових атомів свинцю (дефектоутворення за Френкелем). Показано, що

розрахунки проведені за уточненими значеннями констант значно краще описують експеримент.

*Робота частково фінансується департаментом науково-технологічного розвитку ДФФД МОН України (проект №10.02/030, державний реєстраційний номер 0005U007494).*

**Прокопів В.В.** – к.ф.-м.н., доцент;

**Межиловська Л.Й.** – к.ф.-м.н., доцент;

**Ваньчук В.Б.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла

**Прокопів В.В. (мол.)** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. 384 с. (1968).
- [2] И.М. Раренко, Д.М. Фрейк. *Полупроводниковые материалы и приборы инфракрасной техники*. ЧДУ, Черновцы 98 с. (1980).
- [3] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с. (1975).
- [4] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Поречкая. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. Наука, М. 219 с. (1975).
- [5] В.П. Зломанов, А.В. Новоселові. *P-T-x-диаграммы состояния системы металл-халькоген*. Наука, М. 207 с. (1987).
- [6] Д.Н. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти та електронні процеси в  $A^{IV}B^{VI}$  // *Укр. фіз. журн.*, **36**(11), сс. 1692-1713 (1991).

- [7] А.М. Гаськов, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. Область гомогенности теллурида свинца // *Неорган. материалы*. **15**(8), сс.1476-1478 (1979)
- [8] В.П. Зломанов, О.В. Матвеев, А.В. Новоселові. Физико-химическое исследование селенида свинца // *Вестник МГУ. Химия*, **5**, сс. 81-89 (1967).
- [9] М.А. Рувінський, Д.М. Фреїк, Б.М. Рувінський, Г.Д. Матеїк. Нові підходи у кристалохімії власних точкових дефектів халькогенідів свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. **1**(1), сс. 125-130 (2000).
- [10] М.А. Рувинский, Д.М. Фреик, В.В. Прокопів, Б.М. Рувинский. О механизме образования и зарядовых состояниях собственных атомных дефектов в плёнках теллурида свинца // *Письма в ЖТФ*, **26**(5), сс. 6-11 (2000).
- [11] М.А. Рувинский. Д.М. Фреик, В.В. Прокопів, Б.М. Рувинский. Влияние условий выращивания на дефектную подсистему в пленках теллурида свинца // *Фотоэлектроника*, **9**, сс. 40-42 (2000).
- [12] Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, Л.Р. Павлюк, О.В. Козич, Г.Д. Матеїк. Особливості реалізації складної дефектної підсистеми у монохалькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(2), сс. 307-318 (2000).

V.V. Prokopiv L.Y. Mezylovska, V.B. Vanchuk, V.V. Prokopiv (yong.)

## **Equilibrium Constants of Quasi-Chemical Reactions of Points Defect Formation by Any Charge States on Lead Tellurium**

*Physical\_chemical Institute at the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian National University,  
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

In paper the value of equilibrium constants of quasi-chemical reactions of own points defect formation on lead tellurium on the basis of approximation of the experimental data of two-temperature is specified to annealing of crystals by theoretical models in supposition of existence double-charge interlattice atoms and single-charge vacancies in metallic sublattice. On the basis of analysis the general condition both of electro-neutrality dependences of defect concentration and charge carriers are found on a temperature and partial pressure of tellurium during realization of two-temperature annealing.