

Кафедра фізики і хімії твердого тіла

Назва дисципліни – Фізика реальних кристалів.

Викладач: Прокопів Володимир Васильович.

1. Фреїк Д.М. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках AIIVBVI./ Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О. та ін. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. сс. 46 – 86.
2. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю. С.С.Лісняк, Д.М.Фреїк, М.О.Галушак, В.В.Прокопів., І.М.Іванишин., В.В.Борик. Фізика і хімія твердого тіла. Т.1, №1 (2000) С.131-133
3. Кристалохімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, В.В. Борик, Я.І. Дроняк. Фізика і хімія твердого тіла. Т.2, №4 (2001) С. 543-548.
4. Термодинамічний n-p-перехід у кристалах телуриду кадмію. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М.Писклинець. Фізика і хімія твердого тіла. Т.3, №1 (2002) С. 58-61.
5. Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів різного зарядового стану в телуриді свинцю. В.В. Прокопів, Л.Й. Межиловська., В.Б. Ваньчук, В.В. Прокопів (мол.). Фізика і хімія твердого тіла. Т. 6, № 4 (2005) С. 622-627.
6. Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуриду методом термодинамічних потенціалів. В.В. Прокопів, П.М. Фочук, І.В. Горічок¹, Є.В. Вержак. Фізика і хімія твердого тіла. Т. 8, № 2 (2007) С. 380-387.

1. Фреїк Д.М. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. / Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О. та ін. – Івано-Франківськ: Плай, 2000.

III. ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ У КРИСТАЛАХ $A^{IV}B^{VI}$

3.1. Вид і зарядовий стан атомних дефектів

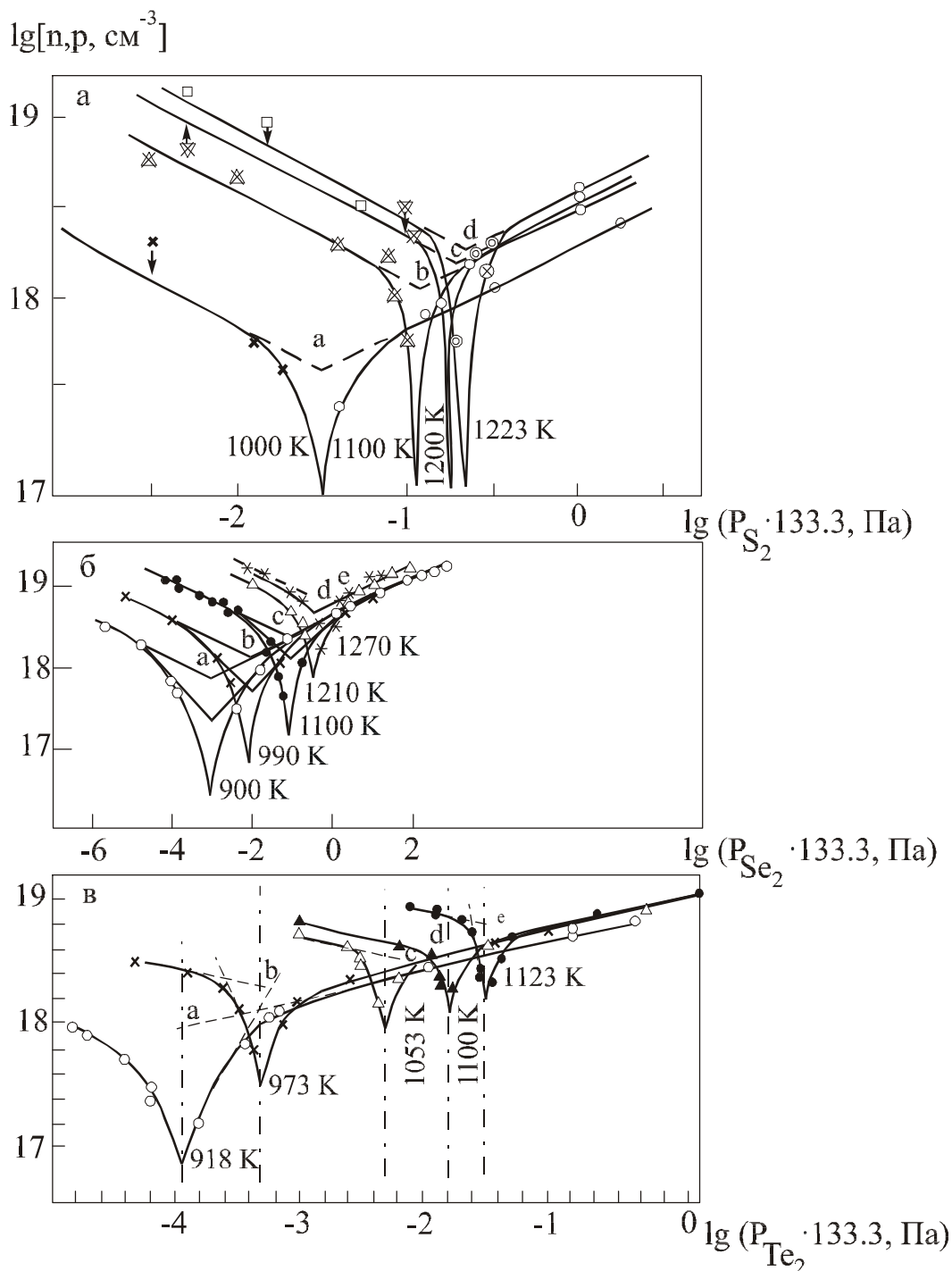
У напівпровідниках $A^{IV}B^{VI}$, вміст сторонніх домішок в яких не перевищує фонові величини, тип і концентрація вільних носіїв заряду для області домішкової провідності зумовлені власними дефектами кристалічної ґратки [93, 94].

Халькогеніди свинцю мають провідність n-типу при надлишку свинцю відносно стехіометричного складу і провідність р-типу при надлишку халькогену [1]. У випадку сульфїду свинцю концентрація електронів досягає максимального значення $1,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 1348 К з надлишком свинцю, а концентрація дірок доходить до $6,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 1123-1173 К. Для селенїду свинцю максимальна концентрація $2,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ електронів спостерїгалась при 1223 К, а концентрація дірок при 1073 К складала $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. У випадку телуриду свинцю одержані наступні максимальні значення концентрації носіїв: $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ електронів при 993 К і $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ дірок при 1053 К [17].

На рис. 3.1 наведені ізотерми залежності концентрації носіїв струму від парціального тиску пари халькогену для сульфїду [1, 95], селенїду [26, 28, 29] і телуриду свинцю [41, 42, 96]. Дослідження проводилось методом “заморожених” рівноваг. Суть методу полягала в відпалі монокристалів халькогенїдів свинцю до встановлення рівноваги при різних фіксованих значеннях парціального тиску пари халькогену з наступним різким загартуванням зразків. Склад монокристалів визначався після загартування за даними вимірювань при кімнатній температурі ефекту Холла. Енергії іонізації дефектів донорного і акцепторного типів в халькогенїдах свинцю малі, і прийнято, що при кімнатній температурі всі дефекти іонізовані. Для сульфїду свинцю енергія іонізації донорного центру 0,03 еВ, акцепторного – 0,001 еВ. Для селенїду свинцю енергія іонізації акцепторного центру – 0,014 еВ. Енергії іонізації донорних і акцепторних центрів в телурїді свинцю є величинами того ж порядку [97].

При низьких тисках пари халькогену спостерїгалась електронна провідність, в області високих тисків – діркова провідність. На кривій р-n-переходу відповідав мінімум. При тисках, більших і менших тиску, що відповідає мінімуму, концентрація носіїв зростає і досягає постійного нахилу. В цій області вона пропорційна $(P_{X_2})^{\pm 1/4}$ де P_{X_2} – парціальний тиск пари халькогену. За нахилом цих участків кривих можна зробити висновок відносно ступеня іонізації дефектів, зв'язаних з електроною і дірковою провідністю

халькогенідів і свинцю. Питання про зв'язок ступеня іонізації дефектів з парціальним тиском пари халькогену розглядається нижче на прикладі сульфїду свинцю, який є типовим для розглядуваної групи сполук [98]. Взаємодія PbS з



газовим середовищем може бути виражена рядом квазіхімічних реакцій:

Рис. 3.1. Ізотерми залежності концентрації носіїв струму від парціального тиску пари халькогену:

а – сульфід свинцю [95]; б – селенід свинцю [29]; в – телурид свинцю [41].

$$1/2\text{S}_2^{\text{V}} = \text{V}_{\text{Pb}}^0 + \text{S}_{\text{S}}, \quad (3.1)$$

$$1/2S_2^V = V_{Pb}^- + h^+ + S_S, \quad (3.2)$$

$$1/2S_2^V = V_{Pb}^{2+} + 2h^+ + S_S, \quad (3.3)$$

де V_{Pb}^0 – вакансія свинцю, h^+ – дірка, S_S – атом сірки в нормальному положенні, S_2^V – газоподібні молекули сірки. Застосування закону діючих мас до реакцій (3.1) – (3.3) приводить до наступних виразів:

$$[V_{Pb}^0] = K_1 p_{S_2}^{1/2}, \quad (3.4)$$

$$[V_{Pb}^-][h^+] = K_2 p_{S_2}^{1/2}, \quad (3.5)$$

$$[V_{Pb}^{2-}][h^+]^2 = K_3 p_{S_2}^{1/2}, \quad (3.6)$$

де K_1 , K_2 , K_3 – константи рівноваги, що залежать тільки від температури. Вважаючи, що концентрація однократно іонізованих вакансій свинцю дорівнює концентрації дірок, а $2[V_{Pb}^{2-}] = [h^+]$ у випадку двократно іонізованих вакансій, одержуємо рівняння

$$[V_{Pb}] \sim p_{S_2}^{1/2}, \quad (3.7)$$

$$[h^+] = [V_{Pb}^-] \sim p_{S_2}^{1/4}, \quad (3.8)$$

$$[h^+] = 2[V_{Pb}^{2-}] \sim p_{S_2}^{1/6}. \quad (3.9)$$

Можна показати, що концентрація атомів свинцю в міжвузлях $[Pb_i]$, вакансій сірки $[V_S]$ і електронів n залежить від парціального тиску пари сірки наступним чином:

$$[V_S^0] = [Pb_i^0] \sim p_{S_2}^{-1/2}, \quad (3.10)$$

$$n = [V_S^-] = [Pb_i^+] \sim p_{S_2}^{-1/4}, \quad (3.11)$$

$$n = 2[V_{Pb}^{2-}] = 2[Pb_i^{2+}] \sim p_{S_2}^{-1/6}. \quad (3.12)$$

Нахил, що спостерігається ($\pm 1/4$) на кривих залежності концентрації носіїв від тиску пари халькогену показує, що електронна і діркова провідність у халькогенідах свинцю зв'язана з однократно іонізованими дефектами.

Слід відмітити, що результати вимірювань концентрації носіїв у функції від парціального тиску пари халькогену можуть бути пояснені в однаковій мірі дефектоутворенням як за Шотткі, так і за Френкелем. При розгляді переважаючого типу дефектів у сульфіді свинцю в роботах [1, 95] була прийнята модель дефектів за Шотткі, і електронна провідність зв'язувалась з однократно іонізованими вакансіями сірки, а діркова провідність – з однократно іонізованими вакансіями свинцю. Для випадку селеніду свинцю вважали, що надстехіометричні атоми свинцю розміщуються в основному у міжвузлях (Pb_i) і приводять до провідності n-типу; надстехіометричні атоми селену приводять до утворення вакансій свинцю (V_{Pb}) і до провідності p-типу [28, 29]. Для телуриду свинцю в ряді робіт [42, 96] для пояснення характеру зміни електричних властивостей в залежності від відхилення від стехіометрії застосовувалась

модель дефектів за Шотткі; були розраховані енергії утворення вакансій свинцю і телуру, які дорівнюють 0,3 і 1,2 еВ відповідно. У ряді інших робіт прийнято, що в телуриді свинцю переважаючими є дефекти Френкеля [41].

Халькогеніди свинцю представляють особливий інтерес, так як при зміні парціального тиску пари халькогену в процесі відпалу може бути змінений тип переважаючих дефектів.

Дослідження механізму дифузії в халькогенідах свинцю дає цінну додаткову інформацію про природу точкових дефектів, зв'язаних з відхиленням від стехіометрії. Дослідження процесу самодифузії Pb^{210} у сульфіді свинцю [98, 99], селеніді свинцю [100] і телуриді свинцю [101, 102] дозволило виявити тип переважаючих дефектів в катіонній підгратці в залежності від відхилення від стехіометрії. У халькогенідах свинцю коефіцієнт самодифузії Pb^{210} змінюється по кривій з мінімумом в залежності від вмісту халькогену. Мінімум знайдений поблизу стехіометричного складу. Ці результати узгоджуються з переважанням в катіонній підгратці дефектів Френкеля ($Pb_i + V_{Pb}$). У цьому випадку концентрація атомів свинцю в міжвузлях $[Pb_i]$ збільшується з ростом вмісту свинцю відносно стехіометричного складу, у той час як концентрація вакансій свинцю $[V_{Pb}]$ зменшується. І навпаки, з ростом вмісту халькогену концентрація вакансій свинцю $[V_{Pb}]$ зростає, а концентрація атомів свинцю в міжвузлях $[Pb_i]$ зменшується. Звідси випливає, що на залежності коефіцієнта самодифузії свинцю від складу повинен існувати мінімум поблизу стехіометричного складу. В кристалах з переважанням дефектів за Шотткі коефіцієнт самодифузії будь-якого із компонентів повинен монотонно збільшуватися із ростом вмісту другого компонента.

Коефіцієнт самодифузії свинцю при переважанні дефектів Френкеля у $PbTe$ можна виразити наступним чином [102]:

$$D_{Pb^{210}} \approx D_{Pb} = D_{Pb_i} [Pb_i] + D_{V_{Pb}} [V_{Pb}], \quad (3.13)$$

де D_{Pb} і $D_{V_{Pb}}$ – коефіцієнти дифузії, а $[Pb_i]$ і $[V_{Pb}]$ – мольні долі атомів свинцю в міжвузлях і вакансій свинцю відповідно.

При відхиленні від стехіометрії в сторону свинцю чи халькогену один із типів дефектів стає переважаючим і рівняння (3.13) спрощується:

для випадку надлишку атомів свинцю

$$D_{Pb} \approx D_{Pb_i} [Pb_i], \quad (3.14)$$

для випадку надлишку атомів телуру відносно стехіометричного складу

$$D_{Pb} \approx D_{V_{Pb}} [V_{Pb}]. \quad (3.15)$$

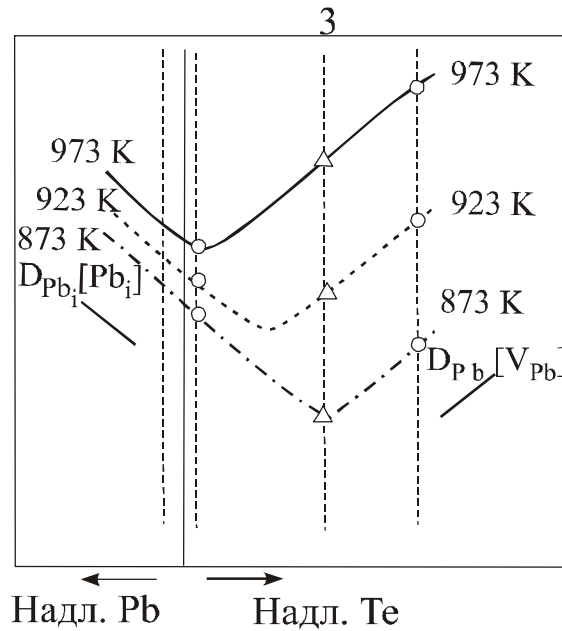


Рис. 3.2. Схематичне зображення залежності коефіцієнта самодифузії свинцю в телуриді свинцю від складу і температури [102].

У загальному випадку мінімум може не знаходитись точно при стехіометричному складі. На рис. 3.2 наведена залежність коефіцієнта самодифузії свинцю в телуриді свинцю від складу [102]. На кривій знайдений мінімум, зміщений в бік надлишку телуру відносно стехіометричного складу. Мінімум ділить криву на дві гілки з різною енергією активації. Зміщення мінімуму можна пояснити двома причинами.

1. Різницею в коефіцієнтах дифузії міжвузлових атомів свинцю і вакансій свинцю. Тоді, якщо $D_{Pb_i} > D_{V_{Pb}}$, $D_{Pb_i} [Pb_i] > D_{V_{Pb}} [V_{Pb}]$ навіть у тому випадку, коли склад близький до стехіометричного.

2. Компенсацією Pb_i , яка може проходити не тільки за рахунок вакансій свинцю, а й за рахунок атомів телуру в міжвузлях Te_i . Тоді

$$[Pb_i] = [V_{Pb}] + [Te_i],$$

$$[Pb_i] > [V_{Pb}], \quad D_{Pb_i} [Pb_i] + D_{V_{Pb}} [V_{Pb}],$$

навіть якщо коефіцієнти дифузії D_{Pb_i} , і $D_{V_{Pb}}$ однакові.

Результати роботи [102] знаходяться в добрій відповідності з даними [103], де коефіцієнт самодифузії свинцю вимірювався в функції від парціального тиску пари телуру і знайдений мінімум на кривій залежності логарифма коефіцієнта самодифузії від логарифма парціального тиску пари телуру. Нахил гілок кривої справа і зліва від мінімуму складав $\pm 1/4$. Зроблено висновок, що дефекти, які відповідають за дифузію, однократно іонізовані, що відповідає даним вимірювання концентрації носіїв.

Більш складна інтерпретація результатів запропонована для пояснення механізму дифузії Pb^{210} в монокристалах сульфїду свинцю. В той час, як

переконливо показано, що дефектами, які відповідають за дифузію свинцю в сульфіді свинцю р-типу, є однократно іонізовані вакансії свинцю (як і в PbSe, PbTe), то відносно природи дефектів донорного типу є суттєві розбіжності.

Мінімум на кривій залежності коефіцієнта самодифузії свинцю від парціального тиску пари сірки може бути пов'язаний тільки із значним вкладом в процес дифузії міжвузлових атомів свинцю [99]. В той же час у роботі [98] виражена думка, що переважаючими дефектами донорного типу в PbS з надлишком свинцю відносно стехіометричного складу є однократно іонізовані вакансії сірки (V_S^+). Підкреслюється роль нейтральних комплексів типу ($V_{Pb}^- V_S^+$), з якими може бути пов'язана самодифузія свинцю в PbS при низьких тисках пари сірки.

Дослідження процесів самодифузії S^{35} в PbS [103], Se^{75} в PbSe [104] і Te^{127} в PbTe [102] дає уявлення про переважаючий тип дефектів в аніонній підгратці халькогенідів свинцю. Для всіх трьох сполук спостерігалось монотонне зростання коефіцієнта самодифузії халькогену в міру зростання його вмісту.

У [103] дифузію сірки S^{35} в PbS n-типу пояснюють за допомогою нейтральних комплексів ($V_{Pb}^- V_S^+$), а р-типу – за допомогою вакансій свинцю.

Однак в роботах [102, 104] вважають, що атоми селену і телуру в міжвузлях відіграють більш важливу роль в процесі самодифузії Se^{75} і Te^{127} у селеніді і телуріді свинцю р-типу в порівнянні з вакансіями свинцю.

У роботі [104] дана залежність коефіцієнта самодифузії Se^{75} в PbSe від парціального тиску пари селену. В області надлишку свинцю відносно стехіометричного складу коефіцієнт самодифузії не залежить від парціального тиску пари селену, і процес дифузії може бути зв'язаний із участю нейтральних комплексів. В області тисків від 0,1 Па до 10^4 Па коефіцієнт самодифузії змінюється пропорційно $P_{Se_2}^{1/4}$. Автори вважають, що дифузія в цій області тисків зв'язана з однократно іонізованими атомами селену в міжвузлях. В області тисків пари селену більших за 10^4 Па, коефіцієнт самодифузії змінюється пропорційно $P_{Se_2}^{1/2}$. Такий характер кривої пояснюється в [104] рухом нейтральних атомів селену в міжвузлях. Слід відмітити, що в зв'язку з більшою рухливістю міжвузлові атоми порівняно із вакансіями можуть вносити значний вклад в процес дифузії навіть в тому випадку, коли їх концентрація значно менша концентрації вакансій.

Для визначення переважаючого типу дефектів у селеніді свинцю [105] використовувався метод порівняння експериментальної густини з теоретичною. Досліджувались монокристали PbSe n- і р-типу з концентрацією носіїв $2\text{--}4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Параметр ґратки, визначений з високою точністю, дорівнював $a = (6,1265 \pm 0,0003) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ і не залежав від типу провідності кристалів і концентрації носіїв. Із молекулярної маси PbSe ($M = 286,17$) і сталої ґратки обчислювалась теоретична густина ідеального кристалу, яка дорівнювала $8264,0 \text{ кг/м}^3$. При концентрації носіїв $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ можна було очікувати в залежності від

типу дефектів наступних відхилень (в кг/м^3) від ідеальної густини:

n-тип А, свинець в міжвузлях	+1,0,
n-тип В, вакансії селену	-0,4,
p-тип С, вакансії свинцю	-1,0.

Різниці для розглядуваних випадків будуть (в кг/м^3):

$$A - C = 2,0; \quad B - C = 0,6.$$

Експериментальна густина визначалась гідростатичним зважуванням у воді. Щоб забезпечити необхідну точність вимірювання, було прийнято ряд застережних заходів:

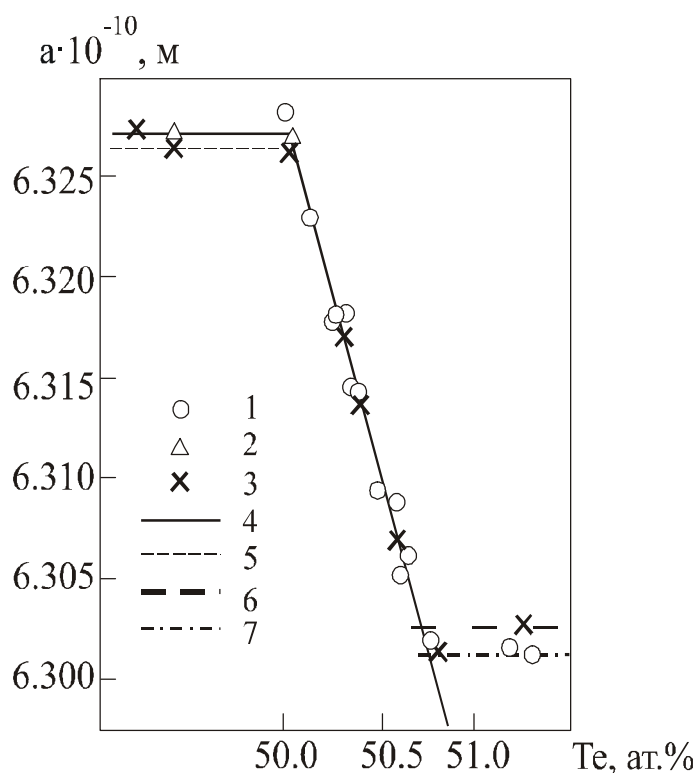
- а) під час зважування температура контролювалась з точністю 0,05 К,
- б) платиновий дріт діаметром 0,05 мм оброблявся спеціальним чином і відпалювався для створення максимальної гомогенності його поверхні;
- в) для зменшення поверхневого натягу води добавлялась поверхнево-активна речовина, яка, однак, не змінювала густини води;
- г) для видалення мікроскопічних бульбашок повітря із поверхневих пор кристалу проводилась ретельна дегазація зразків.

У результаті вимірювання густини 19 зразків була визначена різниця між середніми густинами групи зразків n- і p-типу, яка виявилась рівною $2,0 \text{ кг/м}^3$. Кристали n-типу мали більш високу густину порівняно з теоретичною густиною ідеального кристалу. Зроблено висновок, що донорні рівні зв'язані із свинцем у міжвузлях, а акцепторні – з вакансіями свинцю. Ці дані знаходяться в добрій відповідності з результатами дослідження самодифузії Pb^{210} в PbSe [100].

В ряді робіт [15, 16, 24, 37, 106, 107] зверталась увага на можливість мікроосадження компонентів в халькогенідах свинцю в процесі охолодження кристалів. Процес мікроосадження суттєво впливає на результати визначення границь областей гомогенності сполук за допомогою методу “заморожених рівноваг”.

Телурид олова завжди виявляє провідність p-типу і має високу концентрацію дірок, яка зростає із збільшенням вмісту телуру: від $p = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для телуриду олова, насиченого оловом, до $1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для телуриду олова, насиченого телуром (відпал 973 К) [3].

Період ґратки телуриду олова зменшується із збільшенням вмісту телуру



(рис. 3.3) в області гомогенності [108].

Рис. 3.3. Залежність періоду ґратки телуриду олова від вмісту телуру:

1 – [5]; 2 – [109]; 3 – [108];

температура відпалу, К: 4 – 673, 5 – 823, 6 – 629, 7 – 673.

Зміну періоду ґратки в межах області гомогенності можна виразити рівнянням:

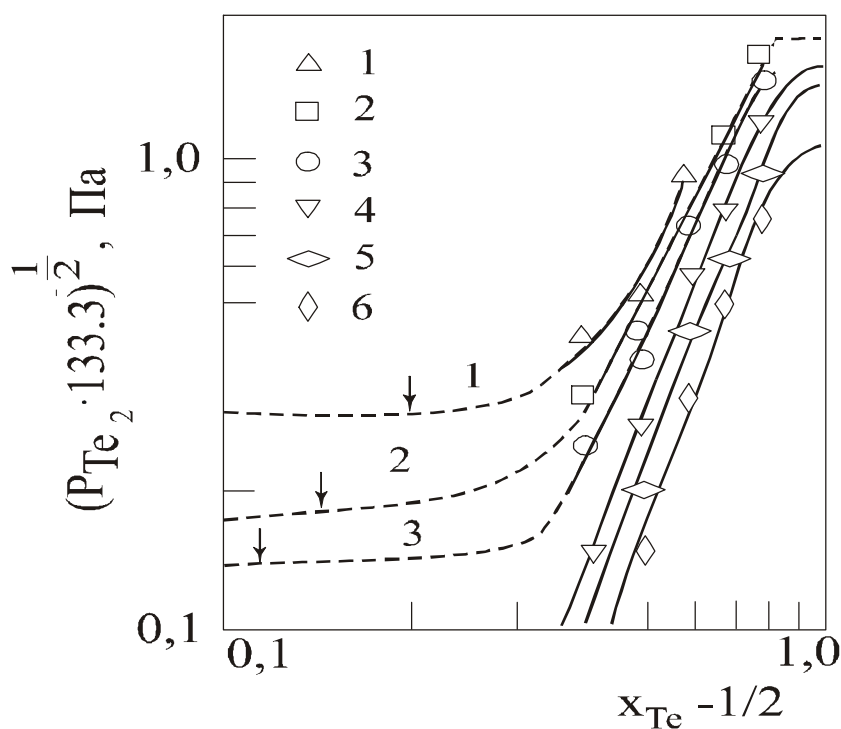
$$a = (6.3278 - 3.54(x - 1/2)) \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

де x – атомна доля телуру. Результати визначення періоду ґратки різними методами знаходяться в добрій відповідності [5, 108, 109]. Період ґратки змінюється від $(6,3272 \pm 2 \cdot 10^{-4}) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ з боку олова до $(6,3017 \pm 2 \cdot 10^{-4}) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ з боку телуру [108] для зразків, відпалених при 673 К. Згідно роботи [5], він зменшується відповідно від $6,328 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ до $6,302 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (відпал 773 К). Порівняння рентгенівської густини телуриду олова з визначеною експериментально, методами гідростатистичного зважування [2, 3] показало, що переважаючим типом дефектів є вакансії олова.

Із результатів вимірювання парціального тиску пари телуру в залежності від відхилення від стехіометрії зроблено висновок, що кожна вакансія олова двократно іонізована [6]. З рис. 3.4 видно, що парціальний тиск пари телуру зростає з ростом вмісту телуру в твердій фазі в межах області гомогенності і залишається сталим за її межами. Перетин кожної ізотерми P_{Te_2} – x з плато, побудованим за значеннями парціального тиску пари телуру вздовж лінії

трифазової рівноваги, дає склад, що відповідає границі області гомогенності телуриду олова при даній температурі. За допомогою даних досліджень періоду ґратки як функції вмісту телуру і результатів вимірювання парціального тиску пари телуру (рис. 3.4) були уточнені склади, що відповідають границі області гомогенності телуриду олова з боку телуру [108]:

T, K	1053	1026	1000	952	909	869	833
Атомна доля	0,5064	0,5078	0,5083	0,5088	0,5090	0,5088	0,5088



телуру x_{Te} .

Рис. 3.4. Ізотерми парціального тиску пари телуру від складу телуриду олова [6]; температура, K: 1 – 1053, 2 – 1026, 3 – 1000, 4 – 952, 5 – 909, 6 – 869.

3.2. Моделі енергетичних рівнів власних точкових дефектів

З усіх можливих видів елементарних дефектів найбільш детально досліджено вакансії металу і халькогену [94, 110-117], меншою мірою – міжвузлові атоми [118, 119] і антиструктурні дефекти [120].

В основу загальноприйнятого на сьогоднішній день пояснення електричної активності власних дефектів в $A^{IV}B^{VI}$ покладено числовий розрахунок енергетичного спектру вакансій металу V_{Me} і халькогену V_X в $PbTe$, виконаний в [110]. З використанням методу функцій Гріна показано, що енергетичні рівні, викликані збуренням, зумовленим наявністю таких вакансій, розташовуються на фоні енергій дозволених зон. У зв'язку з цим, згідно експерименту, не має місця виморожування носіїв заряду, зумовлених цими дефектами. Майже всі рівні розміщені далеко від країв зон провідності і валентної. Виняток складають три стани, зумовлені вакансією V_{Te} , які за рахунок збурення, що вона викликає, відщеплюються від р-зони телуру. Ці рівні

лежать на 0,027, 0,055 та 0,218 eV вище дна зони провідності. Згідно з розрахунком V_{Te} є двократним донором, а V_{Pb} – двократним акцептором.

У подальшому висновки роботи [110] щодо електричної активності вакансій металу і халькогену в $A^{IV}B^{VI}$ підтверджені кластерними [111] і аналітичними [112] розрахунками. В [112] розраховано енергетичний спектр вакансій металу і халькогену в PbS, PbSe, PbTe і SnTe. На відміну від [110] аналітичний розрахунок у наближенні центрально-симетричного оточення дефектів показав, що основний стан $V_X \epsilon_0$ в PbX ($X = Te, Se, S$) являє собою спін-орбітально розщеплений триплет. Триплет є практично квазівиродженим через малість розщеплення $\delta\epsilon_0 \approx 10$ меВ, а синглетний рівень лежить вище дублетного. Захоплення на нього електрона буде супроводжуватися ян-теллерівським спотворенням ґратки [113], що слід мати на увазі при обробці експериментальних даних.

В солях свинцю V_X перекидає триплет ϵ_0 з валентної зони в зону провідності, що дає два вільних електрони при будь-якій температурі. В енергетичному спектрі SnTe рівень вакансії ϵ_0 виявляється в валентній зоні, тому V_{Te} в SnTe буде не донором, а акцептором.

В енергетичному спектрі V_M рівні не утворюються. Вилучення з атомом металу двох валентних р-електронів породжує дві дірки, тому вакансії в металевій підґратці халькогенідів свинцю і олова – двозарядні акцептори. Схематичні діаграми одноелектронних рівнів, одержані в [110] в [112], наведено на рис. 3.5.

Перекриття рівнів локальних станів з неперервним спектром приводить до їх розширення. Згідно з оцінками його величина такого ж порядку, як розщеплення між синглетом і дублетом [112].

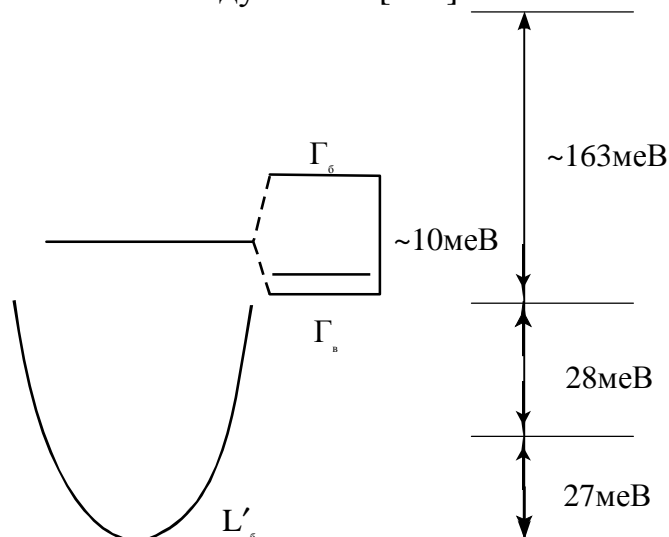


Рис. 3.5. Схематичні діаграми одноелектронних рівнів, одержані в [110] (справа) та в [112] (зліва).

Положення одноелектронних рівнів істотно залежать від чисел їх заповнення, а самі ці рівні сильно відрізняються від рівнів заселеності (зміни

повної енергії системи при зміні числа локалізованих електронів на одиницю), що спостерігаються експериментально [114, 115].

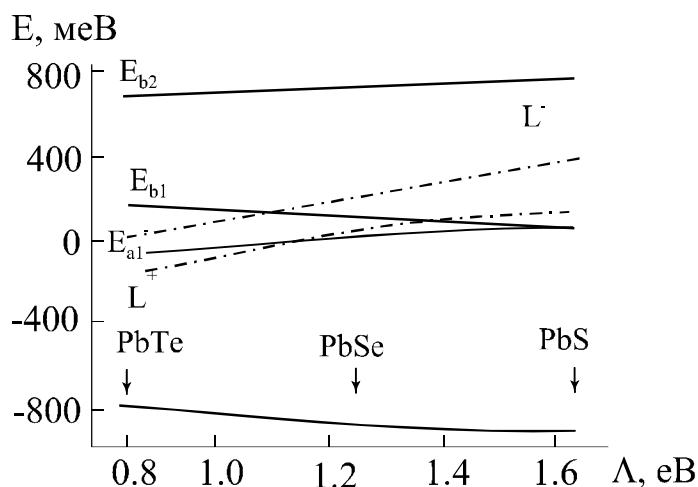


Рис. 3.6. Енергетична діаграма рівнів заселеності PbTe, PbSe, PbS, [116, 117] (Λ – параметр іонності, штрихові лінії – край забороненої зони [116]).

У роботах [116, 117] встановлено, що положення рівнів заселеності вакансій по суті визначаються міжелектронною взаємодією. Остання враховувалась у рамках обмеженого наближення Хартрі – Фока. Виявилось, що міжелектронна взаємодія сильно трансформує модель Паради і Пратта [110]. Так, наприклад, V_{Pb} в PbTe приводить до виникнення енергетичного рівня у забороненій зоні, який відсутній в одноелектронній теорії. Основний результат розрахунку, проведеного без припасованих параметрів, полягає в тому, що він передбачає існування рівнів перезарядки вакансій в PbSnTe та PbSnSe поблизу країв дозволених зон. Енергетичну діаграму рівнів заселеності PbTe, PbSe, PbS, одержану в [116, 117] наведено на рис. 3.6.

Рівень E_{a1} на діаграмі відповідає переходу V_M з однократного в двократний акцепторний стан, E_{b1} – переходу V_{Te} з однократного в двократний донорний стан. Рівні нейтральних станів E_{a2} і E_{b2} лежать далеко (0,6-0,8 eV) від країв забороненої зони. Коли рівень Фермі E_F знаходиться вище E_{a1} , металева вакансія V_M^{2-} дає дві дірки. В інтервалі $E_{a2} < E_F < E_{a1}$ вакансія являє собою однозарядний акцептор V_M^- . Коли рівень E_F перетинає рівень E_{a2} , вакансія переходить в нейтральний стан V_M^0 . Аналогічно для V_X , яка послідовно проходить стан дво-, однозарядного донора і переходить у нейтральний стан, коли E_{a1} рухаючись вгору за енергією, перетинає рівні E_{b1} і E_{b2} .

Згідно з [118], міжвузловий Pb у PbTe являє собою двозарядний донор, а міжвузловинний Te, швидше за все електронейтральний. Що стосується антиструктурних дефектів, то згідно з розрахунками [120] елементи IV групи на місці Te в PbTe – двократні акцептори, а халькогени S, Se, Te на місці Pb – двократні донори.

Як розподіляється надлишковий заряд ($2e$ чи e) навколо точкового

дефекту? Розрахунки перерозподілу електронної густини для випадку вакансій, проведені в [116, 117], показують, що вже в кластері з найближчих атомів практично відновлюється електронейтральність. Так, для V_{Pb} в $PbTe$ надлишковий заряд кластера в двократно іонізованому стані дорівнює приблизно 0,14 е, в однократно іонізованому – 0,01 е. Решта надлишкового заряду – заряд, розмазаний на великих віддальх. Внаслідок цього подавлено розсіювання вільних носіїв заряду на іонізованих вакансіях.

3.3. Власні дефекти типу преципітатів

Поряд з точковими істотною роль у формуванні властивостей системи $A^{IV}B^{VI}$ відіграють дефекти об'ємного характеру типу преципітатів. Цілеспрямоване вивчення цих дефектів, головним чином в телуридах свинцю і олова, почалося на початку 80-х років. І на цей час уже є деяка інформація про їх поведінку [121-126], вплив на фізичні властивості [127-134], взаємодію з власними точковими дефектами і сторонніми домішками [135-142].

Основний на даному етапі метод дослідження преципітатів – метод просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ). При дослідженні цим методом вирощених за Бріджменом кристалів $PbTe$, збагачених Te , виявлено гомогенно розподілені неоднорідності, які ідентифіковані як преципітати Te [122]. Визначено переважаючу їх кристалографічну орієнтацію, оцінено розміри, концентрацію преципітатів Pb і Te . Спостерігались два види преципітатів – голкоподібні, орієнтовані в кристалографічних напрямках типу (100), і сфероїдальні. Концентрація перших – порядку $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, діаметр – 3-6 нм, довжина – 10-20 нм, концентрація Te в цих – порядку $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Концентрація других – порядку $2 \cdot 10^{15}$, а Te в них – $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Ніяких преципітатів на дислокаціях і малокутових межах зерен це спостерігалось. Причиною преципітації вважають випадання Te при охолодженні за рахунок дифузії внаслідок ретроградності лінії солідусу.

Причина мікроосадження може бути пояснена за допомогою рис. 3.7, де представлена типова Т-х-проекція поблизу стехіометричного складу для сполуки MN з ретроградною розчинністю компонентів [143]. Розглянемо процес охолодження сплаву складу, позначеного точкою А. Зразок А насичений компонентом N при деякій температурі. Якщо склад А не змінюється під час охолодження, крива охолодження може бути представлена пунктирною лінією АВ. Оскільки ця лінія лежить за межами області гомогенності, зразок А буде пересичений компонентом N. Надлишок N може бути видалений із ґратки не тільки шляхом втрати в парову фазу, але і шляхом мікроосадження компоненту N у вигляді дисперсних виділень другої фази всередині кристалу. Процес осадження може відбуватися значно швидше, оскільки для нього потрібна дифузія на менші відстані, ніж відстань до поверхні зразка. Отже, при загартуванні після відпалу при фіксованому тиску пари одного із компонентів швидкість охолодження може бути недостатньо високою, щоб запобігти мікроосадженню в середині кристалу. В цьому випадку крива охолодження буде

співпадати з кривою солідусу, як це вказано стрілками на рис. 3.7 (крива AC), аж до температури, при якій швидкість дифузії зменшиться настільки, що подальше мікроосадження проходити не буде. Точка C характеризує температуру ефективного загартування; нижче точки C склад залишається постійним, і крива охолодження позначається лінією CD. Подібним чином можна розглядати процес охолодження зразка, позначеного точкою A і насиченого компонентом M. Температура ефективного загартування позначається C'. В загальному випадку C і C' можуть не співпадати, оскільки швидкості дифузії компонентів M і N у сполуках MN і, отже, швидкості їх осадження різні.

Мікроосадження компонентів M і N являють собою дисперсні виділення другої фази, яка є електрично нейтральною. Отже, вимірювання концентрації носіїв визначається надлишковою відносно стехіометричного складу кількістю компонентів M і N, які залишилися розчиненими в ґратці.

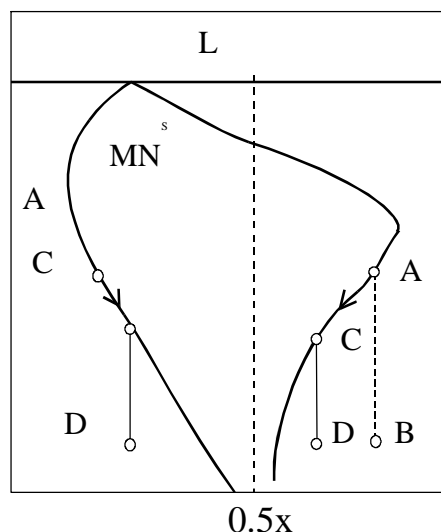


Рис. 3.7. Схематична T - x -проекція поблизу сполуки MN, що ілюструє явище мікроосадження компонентів всередині кристалів [143].

Якщо концентрація носіїв, виміряна в результаті ряду дослідів по одному із компонентів, спочатку збільшувалась з ростом температури відпалу, а потім стала постійною, хоча температура відпалу зростала, це не означає, що крива солідусу перестала залежати від температури. Швидше, це говорить про те, що досягнуто верхньої границі концентрації носіїв, яка визначається швидкістю мікроосадження. Температуру ефективного загартування можна підняти до деякої границі за рахунок збільшення швидкості загартування. Як показано в [106], швидкість загартування не можна збільшити вище певної межі, яка залежить від розмірів, теплоємності і теплопровідності зразків. У роботі [106] було відмічено, що починаючи з температури 973 K для сульфїду свинцю і 873 K для телуриду свинцю розчинність атомів халькогену, визначена із концентрації носіїв, перестає залежати від температури (рис. 3,8, а, б), хоч

термодинамічно такий різкий злам на кривій солідусу не виправданий. Точка, що відповідає цьому зламу, відноситься до температури, вище якої загартування для даних зразків неефективне. Пунктирною лінією на рис. 3.8 зображена крива солідусу, розрахована, виходячи із значень парціального тиску пари халькогену вздовж лінії трифазової рівноваги. На боці надлишкового вмісту свинцю різкий злам на кривій солідусу не зауважено. Зроблено висновок, що процес осадження свинцю відбувається не так швидко, як осадження телуру, а загартування є ефективним до більш високих температур. Вивчення розподілу преципітатів вздовж зливків вирощених за Бріджменом кристалів PbTe показало [121], що на початку зливка їх більше, ніж в кінці, а зона р-області шириною 1-2 мм, яка прилягає до р-n-переходу (коли в процесі росту провідність зливка біля його кінця інвертує на електронну), не виявляє преципітатів Te. Дефектів, збагачених Pb, в матриці р-типу не виявлено.

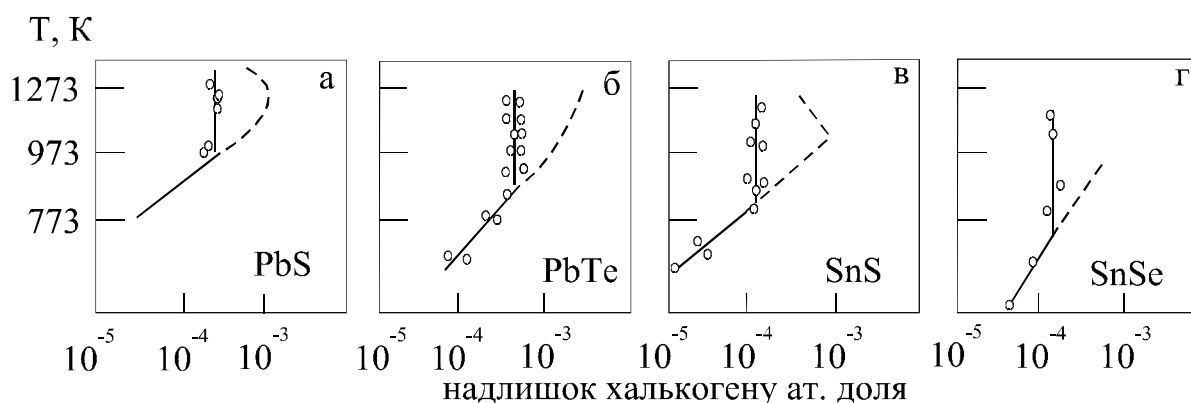
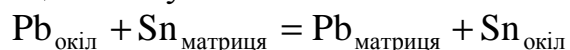


Рис. 3.8. Границі області гомогенності халькогенідів олова і свинцю зі сторони халькогену[106].

Про можливість існування дрібних преципітатів Pb в PbTe, які не реєструються методом ПЕМ, повідомлялось в [123] на основі даних вивчення характеру позитроіпої анігіляції, однак прямих надійних доказів не наведено.

Мікровключення металевої фази розмірами від часток до кількох мікрометрів спостерігались при дослідженні кристалів $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}_{1-y}$ з $x = 0,1-0,3$, $y = 0,495-0,510$ [124], вирощених за Бріджменом з розплавів. Встановлено, що ймовірність появи збагачених металом включень зростала до кінця зливка. В багатьох випадках спостерігались включення майже чистого Sn або збагачені Pb чи Sn включення твердих розчинів, збагачених SnTe порівняно із складом основного кристала. Вважається, що причиною виникнення включень є одночасно діючі два механізми концентраційного переохолодження – за x і за y .

Поява включень у вигляді твердого розчину, збагаченого SnTe, може мати не тільки технологічне, але й термодинамічне походження, оскільки згідно з [144], тепловий ефект реакції обміну атомів Pb і Sn в околі вакансії



відмінний від нуля. Реакція обміну протікає таким чином, що область навколо

дефекту (а їх у досліджуваних матеріалах чимало) повинна збагачуватись Sn і збіднюватись Pb. Із сказаного також випливає [144], що, оскільки Sn концентрується поблизу областей кристала з ненасиченими Te зв'язками, можна очікувати збагачення кристала Sn поблизу дислокацій і вільної поверхні. Експериментально вихід Sn на поверхню кристалів PbSnTe в процесі росту спостерігався в [134].

Методом ПЕМ преципітати Te розмірами 0,1-0,5 мкм і густиною 10^5 - 10^6 см⁻² спостерігались у твердих розчинах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0,15$) [126]. Розміри, форма і густина преципітатів не залежали від умов вирощування: температурного градієнта і швидкості росту.

Наведені дані показують, що кристали телуридів свинцю і олова практично завжди містять в собі об'ємні дефекти типу преципітатів тих чи інших компонентів, тому практично ніколи не бувають гомогенними в строгому розумінні слова, про що говорилося вище.

Хоча преципітати Te в PbTe розподілені нерівномірно вздовж зливка, концентрація дірок, навпаки, майже на всьому протязі р-області залишається незмінною [122, 139, 140]. Концентрація дірок різко змінюється тільки поблизу р-n-переходу [139, 140], який, згідно з [121] вільний від преципітатів. Це дало можливість авторам [140] зробити висновок, що обидві підсистеми зв'язаних з Te дефектів в PbTe взаємодіють між собою в процесі росту кристалів. Доки в кристалі в процесі росту утворюються преципітати Te, доти концентрація надлишкових точкових дефектів, пов'язаних з Te, практично постійна. Вона починає зменшуватись тільки після того, як перестають утворюватись дефекти типу преципітатів.

Преципітати Te електронеактивні. Проте вони опосередковано можуть впливати на електрофізичні параметри кристалів, зменшуючи електричну активність донорних домішок в телуридах свинцю і олова. Такого висновку дійшли автори [135-137], досліджуючи методом радіоактивної мітки розподіл Cd в PbTe і зміну концентрації носіїв заряду, яку він викликає, а також вплив Sb на електрофізичні параметри PbSnTe. Було встановлено, що в деяких випадках збільшення концентрації цих донорних домішок не призводить до зменшення концентрації дірок в кристалах. Одержані результати пояснюють тим, що при легуванні кристалів телуридів свинцю і олова в процесі вирощування донорна домішка взаємодіє в першу чергу з надлишковим Te, який в нелегованих кристалах випадає у вигляді преципітатів. Ця частина домішок не проявляє електричної активності. Як електроактивні виступають тільки надлишкові домішки, що не провзаємодіяли з цим телуром.

У магнітному відношенні наявність преципітатів приводить до зменшення сумарного діамagnetизму кристалів PbSnTe [128, 130, 131], що пов'язується із зростанням ван-флєківського парамагнетизму ґратки під дією преципітатів. Наявність останніх приводить також до додаткового ослаблення світла при його проходженні крізь кристали, головним чином через розсіювання на преципітатах [129, 131, 132]. Втрати світла на преципітатах можуть

перевищувати втрати за рахунок поглинання вільними носіями. В телуридах свинцю і олова вони мають місце майже завжди, в той час як в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ спостерігались тільки на одиничних зразках.

У відношенні люмінесценції преципітати виступають ефективними центрами безвипромінювальної рекомбінації [127, 133]. Причиною зниження квантового виходу люмінесценції при цьому можуть бути потенціальні бар'єри, які можуть виникати між преципітатами і основним об'ємом кристала.

Наявність преципітатів призводить до зменшення параметра кристалічної ґратки [128, 134], а також утруднює створення дифузійних р-n-переходів [134] у телуридах свинцю і олова.

У [127] було зроблено припущення, що запобігання виникнення преципітатів і покращанню якості кристалів може сприяти зменшення числа термодинамічно рівноважних вакансій в підґратці металу. Можливо, саме з цієї причини введення Cd в шахту для вирощування PbTe дозволяє одержувати кристали дуже високої якості [138, 139, 141, 142]. Дослідження його поведінки при такому способі введення в кристали показали, що Cd поводить себе як домішка із змінним коефіцієнтом сегрегації, величина якого залежить від концентрації Cd в розплаві [139]. Це дозволяє за певних умов вирощування одержувати зливки, кінцева частина яких вільна не тільки від легуючої домішки, що вводиться в розплав, але до значної міри і від типових для даного матеріалу власних дефектів. Зокрема, на відміну від звичайних кристалів телуриду свинцю і олова [129, 132, 133], прозорість таких кристалів за краєм власного поглинання обмежується практично тільки відбиванням і поглинанням ІЧ-випромінювання на вільних носіях заряду [141-142].

3.4 Керування власними дефектами в монохалькогенідах свинцю

Шляхом регулювання складу сполук $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ (насичення металом чи халькогеном в їх області гомогенності) можна досить ефективно керувати типом провідності і величиною концентрації носіїв струму. Регулювання складу кристалів можна здійснювати методом ізотермічного відпалу і методом двотемпературного відпалу в парах металу чи халькогену [7, 145, 146].

3.4.1. Ізотермічний відпал

Ізотермічний відпал значно змешує концентрацію носіїв в халькогенідах металів четвертої групи. Вперше він був застосований для регулювання відхилення від стехіометрії PbTe [146].

Схема проведення ізотермічного відпалу представлена на рис. 3.9.

Згідно цієї методики, монокристалічні зразки, наприклад $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, з довільною початковою концентацією носіїв струму приводить в рівновагу з шихтою $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Te}_y$, яка лежить по складу у за межами області гомогенності зі сторони металу чи телуру, але має те ж співвідношення $(1-x)/x$, що й монокристали. Оскільки при відпалі температура і відношення $(1-x)/x$ у шихті і кристалі однакові, то система в цілому термодинамічно визначена і склад кристалу зафіксований [7]. Після цього кристал відпалюється досить довго, щоб

привести його у рівновагу з парою.

Для одержання зразків $p\text{-Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Te}$ з провідністю n -типу зрізи товщиною 1 мкм піддавали ізотермічному відпалу з порошком $(\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17})\text{Te}_{0.49}$ у такому режимі: 1023 К – 1 день; 973 К – 2 дні; 798 К – 4 дні; 598 К – 4 дні. Зразки після відпалу мали концентрацію електронів $3,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і рухливість $8,2 \cdot 10^2 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 4,2 К. Важко робити висновки відносно механізму процесу відпалу, в результаті якого так швидко

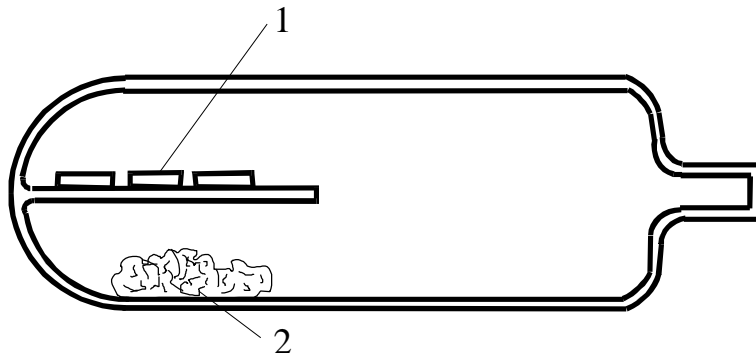


Рис. 3.9. Схема ізотермічного відпалу кристалів [147]:

1 – кристали MX ; 2 – шихта M

відбувається зміна знаку провідності і отримується матеріал з винятково високою рухливістю електронів. Можливо це зв'язано з тим, що всередині вихідних кристалів p -типу були в достатній кількості мікроагрегати фази, багатой металом, що сприяло прискоренню процесу дифузії атомів металу, який протікає за допомогою дислокаційного механізму. Найменше значення концентрації носіїв струму в кристалах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ було досягнуто методом ізотермічного відпалу (таблиці 3.3, 3.4).

Зразки сплаву $\text{Pb}_{0.935}\text{Sn}_{0.065}\text{Te}$ n -типу. Найменша концентрація носіїв струму ($6,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) досягалась в результаті відпалу при 773 К на протязі місяця. Холівська рухливість носіїв струму в цих зразках складала $1,5 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Після відпалу з порошком зливка багатого селеном,

Таблиця 3.3

Ізотермічний відпал із шихтою складу $(\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17})_{0.51}\text{Te}_{0.49}$
монокристалів зразків $\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{Te}$ і $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ [5]

Темпера- тура від- палу, К	Час відпалу, дні	Товщина плівок, мкм	Концентрація носіїв при 77 К, см^{-3}	Тип провід- ності	Рухливість носіїв струму при 77 К, $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
$x = 0,17$					
773	22	0,29	$2,3 \cdot 10^{15}$	p	3,1
873	8	0,27	$5,8 \cdot 10^{15}$	p	2,6

723	14	0,06	$2,6 \cdot 10^{15}$	n	2,9
x = 0,20					
720	56	0,25	$7,5 \cdot 10^{15}$	n	3,2

отримували зразки р-типу провідності із концентрацією дірок $4,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і холлівською рухливістю $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Кристали з початковою концентрацією носіїв від 10^{17} см^{-3} до 10^{19} см^{-3} після відпалу мали рухливість $50 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 4,2 К і $6,6 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 77 К відповідно і концентрацію носіїв $p = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Техніка ізотермічного відпалу дозволяє визначити області існування твердої речовини (лінії солідусу). Вона включає приготування насичених металом і халькогеном кристалів сплав МХ, врівноважуючи їх через фазупари з наступним заморожуванням іонізованих дефектів. При цьому досягаються умови $[M] \gg [X]$ або $[X] \gg [M]$ і тоді $n = [M]$, $p = [X]$. Тому концентрацію носіїв $n(p)$, а отже, і концентрацію електрично активних атомних дефектів ґратки $[M]$ ($[X]$) зрівноважених зразків, можна визначити при допомозі холлівських вимірювань. Експериментальні дані для сплавів трьох систем, вирощених по методу Бріджмена, представлені на рис. 3.10. Насичені металом і телуrom лінії солідуса для деяких складів сплаву графічно показані на рис. 3.10, а [147]. Із збільшенням вмісту телуриду олова область гомогенності сплаву зміщується в сторону більшого вмісту телуру. При цьому понижується температура, при якій поверхня солідусу – зі сторони металу перетинається вертикальною площиною, що відповідає стехіометричному розрізу (переходу n-типу в р-тип.) Для сплавів, які містять 0,17...0,20 мол. долей SnTe, насичена металом лінія твердого тіла перетинає стехіометричний склад при достатньо низьких температурах, так що методом ізотермічного відпалу можна дістати кристали з концентраціями носіїв порядку 10^{15} см^{-3} . З представленої діаграми (рис. 3.10, а) видно, що склади в критичній точці плавлення по мірі збільшення мольної долі SnTe також зсуваються до більш високого вмісту надлишку телуру.

Таблиця 3.4

Концентрація носіїв відпалених кристалів, одержаних методом Бріджмена [147].

Температура відпалу, К	Час відпалу, дні	Концентрація носіїв при 77 К, 10^{15} см^{-3}	Тип провідності
Ізотермічний відпал $\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{0,17}\text{Te}$			
923	4	1,8	n
773	22	2,3	p
923	4	5,8	p

Двотемпературний відпал у парі селену $\text{Pb}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}\text{Se}$			
773	15	5,00	p
923	3,2	9,00	p
Двотемпературний відпал у парі свинцю $\text{PbS}_{0,58}\text{Se}_{0,42}$			
1098	7	2,0	n
1023	7	5,2	n

Для випадку регресуючих ліній солідусу (розчинність металу або халькогену зменшується з пониженням температури) надлишок $M(X)$ може осідати як електрично неактивна друга фаза. На рис. 3.10, б представлені лінії солідусу для PbSe і деяких сплавів PbSe-SnSe . Як видно, поле солідусу свинцю приблизно симетричне стереохімічному складу і –зсувається на діаграмі в сторону селену по мірі збільшення вмісту SnSe . Зауважимо, що для сплавів $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ в області складів $0,0 < x < 0,4$ характерна кубічна ґратка типу NaCl .

Лінії солідусу сплавів системи для $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ зображені на рис. 3.10, в. Як і в випадку PbSe , поле солідусу для PbS приблизно симетричне стехіометричному складу. Для складу $x = 0,42$ PbSe як зі сторони металу, так і зі сторони халькогену лінії солідусу відповідають тим же концентраціям, що й для сульфїду свинцю.

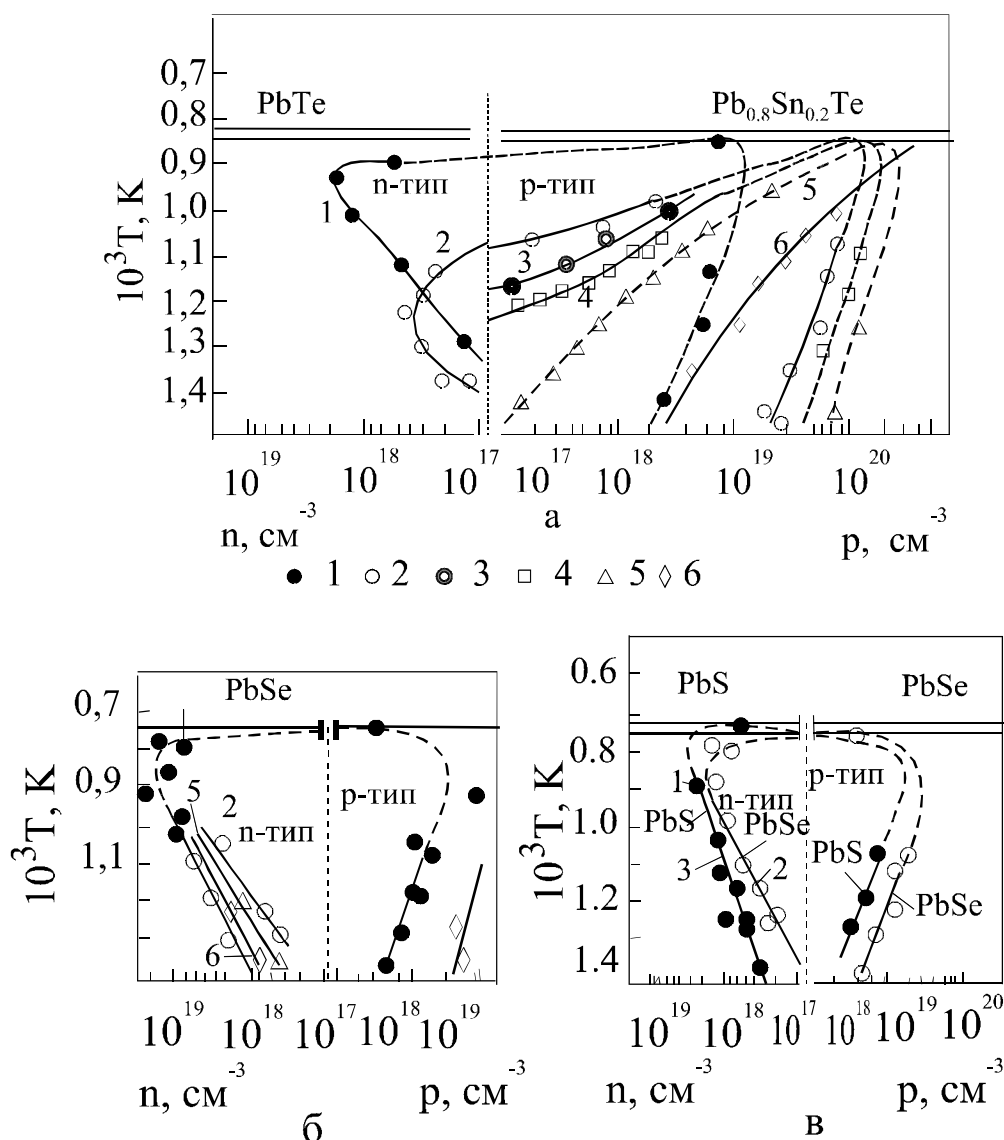


Рис. 3.10. Залежність концентрації носія заряду від температури ізотермічного відпалу для кристалів [147]:

$Pb_{1-x}Sn_xTe(a)$, значення x : 1 – 0; 2 – 0,13; 3 – 0,17; 4 – 0,20; 5 – 0,32; 6 – 0,50;

$Pb_{1-x}Sn_xSe(b)$, значення x : 1 – 0,25; 2 – 0,0; 5 – 0,21; 6 – 0,07;

$PbS_{1-x}Se_x(v)$, значення x : 1 – 1,0; 2 – 0,0; 3 – 0,42.

Ізотермічний відпал ефективний тільки для випадків коли лінії солідусу достатньо близько підходять до стехіометричного складу при температурі, значно меншій від критичної точки плавлення, але ще достатньо високий для зрівноваження з фазою пари на протязі певного (не дуже тривалого) проміжку часу. Сплави, для яких ця умова не виконується, підлягають двотемпературному відпалу.

3.4.2. Двотемпературний відпал

Техніка проведення двотемпературного відпалу схематично зображена на

рис. 3.11. Кристали сплаву МХ поміщають в ізотермічно гарячу температурну зону, а метал М або халькоген Х – в ізотермічно холодну [147]. При зміні температури холодної зони і відповідно тиску пари М або Х (температура кристалів залишається постійною) склад кристалів можна варіювати в межах поля солідусу.

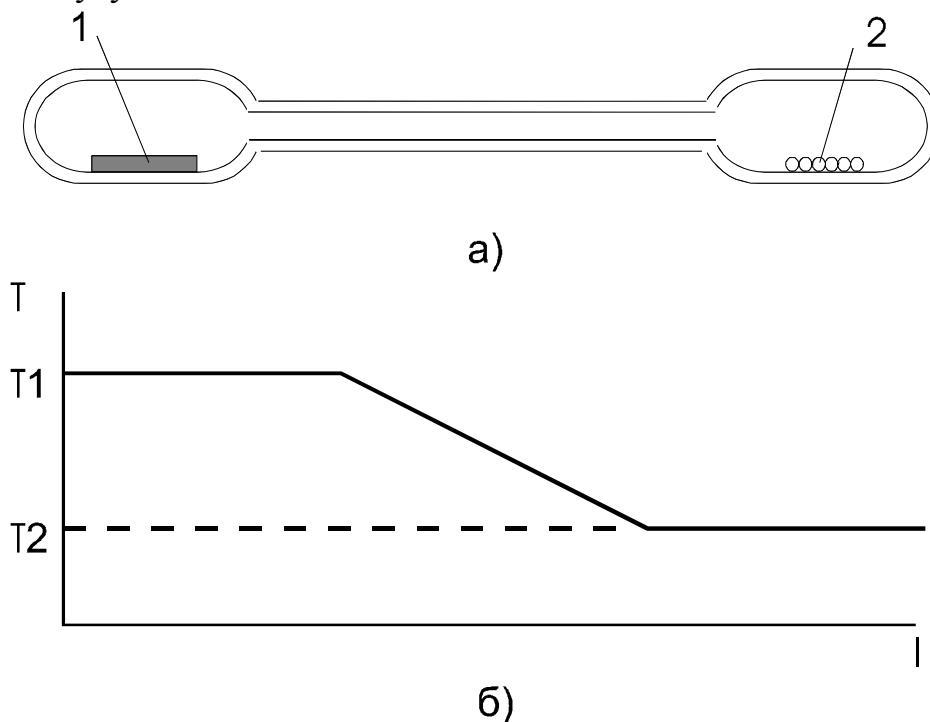


Рис. 3.11 Схема двотемпературного відпалу (а) і профіль температури (б): 1 - кристали PbSe; 2 - компоненти Se (Pb) [147].

Регулювання складу кристалів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ методом двотемпературного відпалу в парах свинцю і телуру проходить наступним чином [7]. Рівновазі між кристалами складу $x = 0,125$ і парою свинцю сприяє відпал тривалістю понад 200 год. Із збільшенням тиску свинцю спостерігається р-п перехід. Тиск пари свинцю, який відповідає р-п переходу, збільшується з ростом температури відпалу і величини x . Тиск пари свинцю, відповідний р-п переходу, збільшується. Концентрація носіїв струму в зразках складу $Pb_{0,875}Sn_{0,125}Te$ в області надлишкового вмісту телуру змінюється в залежності від тиску пари телуру P_{Te_2} і слабо залежить від температури відпалу. Низька концентрація носіїв в зразках складу $Pb_{0,93}Sn_{0,07}Se$ досягається шляхом відпалу їх в двозонній печі під контрольованим тиском пари селену або металу. Після відпалу монокристалів при температурі 773 К в зоні селену, рівній 373 К, отримуються зразки р-типу з концентрацією дірок $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і рухливістю $2 \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (таблиця 3.5).

Таблиця 3.5

Двотемпературний відпал кристалів $Pb_{0,97}Sn_{0,07}Se$ в селені [5].

Темпера-	Темпера-	Товщи	Час	Концент-	Тип	Рухли-
----------	----------	-------	-----	----------	-----	--------

тура зразка, К	тура в зоні селену, К	на зразка, мм	відпалу, год	рація носіїв, см ⁻³	провідності	вість носіїв м ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹
923	433	1,00	144	$2,9 \cdot 10^{17}$	n	4,4
923	443	0,44	40	$9,0 \cdot 10^{18}$	p	2,5
865	422	0,50	173	$1,5 \cdot 10^{17}$	n	4,2
823	403	0,47	312	$1,5 \cdot 10^{23}$	p	2,5
773	373	0,23	360	$5 \cdot 10^{22}$	p	2

Двотемпературному відпалу в парі різного складу піддавались також монокристали $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ складу $x = 0,06, 0,15$ і $0,20$, вирощені методом направленої кристалізації з парової фази.

Метод двотемпературного відпалу представляє практичний інтерес для регулювання складу сплавів. При фіксуванні температури відпалу і парціального тиску пари одного із компонентів, а також при постійному співвідношенні двох компонентів в твердій фазі система в цілому термодинамічно визначена, і склад кристалів зафіксований.

IV. КРИСТАЛОХІМІЯ ВЛАСНИХ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ У СПОЛУКАХ $A^{IV}B^{VI}$

4.1 Рівновага власних атомних дефектів у монохалькогенідах свинцю

Складність керування властивостями сполук $A^{IV}B^{VI}$ обумовлена їх кристалохімією, наявністю власних атомних (точкових) дефектів, які призводять до відхилення від стехіометричного складу і визначають тип провідності, а також концентрацію носіїв струму. Ступінь відхилення від стехіометрії залежить не тільки від природи фаз, а й від умов отримання кристалів (температури, тиску, складу пари). Відхилення від стехіометрії досить сильно обумовлено зміною тиску пари компонентів.

Для розрахунків концентрацій власних точкових дефектів застосовують закон діючих мас [1]. В рівняннях цього закону враховують концентрації електронів і дірок, вакансій та інших дефектів. Вважаючи, що переважаючими атомними дефектами є однократно іонізовані дефекти, пов'язані з розупорядкуванням за механізмом Шотткі, високотемпературну обробку кристалів MX в парах металу M або халькогену X можна описати рядом нижчеперерахованих квазіхімічних реакцій, компонентами яких є дефекти: вакансії металу V_M , вакансії халькогену V_X , електрони e^- , дірки h^+ та ін.

Утворення неіонізованих дефектів за Шотткі проходить наступним чином [1]:

$$^0 = V_X^0 + V_M^0; \quad K_S = [V_X^0][V_M^0]. \quad (4.1)$$

де K_S – константа рівноваги Шотткі; знак 0 вказує на те, що дефекти неіонізовані.

Дефекти, що утворилися, іонізуються

$$V_M^0 = V_M^- + h^+ + E_a, \quad K_a = [V_M^-] \cdot p / [V_M^0]; \quad (4.2)$$

$$V_X^0 = V_X^+ + e^- + E_b, \quad K_b = [V_X^+] \cdot n / [V_X^0], \quad (4.3)$$

де K_a , K_b – константи рівноваги реакцій іонізації; $[V_X^+]$ – концентрація позитивно заряджених вакансій халькогену, $[V_M^-]$ – концентрація негативно заряджених вакансій металу; n , p – концентрація електронів і дірок відповідно.

Збудження власної провідності описується реакцією

$$^0 = e^- + h^+ + E_i, \quad K_i = np, \quad (4.4)$$

де K_i – константа рівноваги реакції збудження власної провідності, “0” – позначення незбудженого стану. Запишемо комбінацію реакцій (4.1)–(4.4)

$$0 = V_X^+ + V_M^- + \Delta H'_S, \quad K'_S = [V_M^-] \cdot [V_X^+] = K_S K_a K_b / K_i, \quad (4.5)$$

$$\Delta H'_S = \Delta H_S - E_i + E_a + E_b,$$

де K'_S – константа утворення іонізованих дефектів за Шотткі.

Оскільки кристал електрично нейтральний, то сума позитивних зарядів дорівнює сумі негативних

$$[V_M^-] + n = [V_X^+] + p, \quad (4.6)$$

а число вузлів М дорівнює числу вузлів Х:

$$[M_M^0] + [V_M^0] + [V_M^-] = [X_X^0] + [V_X^0] + [V_X^+].$$

Умову рівності вузлів М і Х можна записати у вигляді:

$$\delta = [M_M^0] - [X_X^0] = [V_X^0] + [V_X^+] - [V_M^0] - [V_M^-].$$

Рівноважна концентрація дефектів, а відповідно і стехіометрія матеріалу, визначається не тільки гомогенними квазіхімічними реакціями (4.4)–(4.6), але і реакціями, що описують взаємодію між парою і дефектами

$$M^V = M_M^0 + V_X^0 + \Delta H_1; \quad K_1 = [V_X^0] / p_M, \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{2} X_2^V = X_X^0 + V_M^0 + \Delta H_2; \quad K_2 = [V_M^0] \cdot P_{X_2}^{-1/2}. \quad (4.8)$$

З (4.7) і (4.8) випливає, що в області гомогенності сполуки добуток $P_M P_X^{1/2}$ при $T = \text{const}$ є додатнім

$$P_M P_X^{1/2} = [V_{X_i}^0] [V_M^0] / (K_1 K_2) = K_S / (K_1 K_2) = K_{MX}. \quad (4.9)$$

Із нестехіометричного кристалічного матеріалу атоми металу і халькогену переходять в пару у вигляді молекул MX , атомів М і молекул X_2

$$MX^S = MX^V, \quad K = P_{MX}, \quad (4.10)$$

$$MX^S = M^V + \frac{1}{2} X_2^V, \quad K_{MX} = P_M P_{X_2}^{1/2}. \quad (4.11)$$

В парі молекули MX дисоціюють

$$MX^S = M^V + \frac{1}{2} X_2^V, \quad K_{\text{дис}} = P_M P_{X_2}^{1/2} / P_{MX}. \quad (4.12)$$

З рівнянь (4.10) – (4.12) отримуємо вираз для K_{MX}

$$P_M P_{X_2}^{1/2} = K_{MX} = K_{\text{дис}} P_{MX}. \quad (4.13)$$

Розглянемо залежність кількості дефектів в кристалі від парціального тиску халькогену P_{X_2} . Концентрації дефектів n , p , $[V_M^0]$, $[V_M^-]$, $[V_X^0]$, $[V_X^+]$ з рівнянь (4.6)–(4.13) виразимо через P_{X_2} і константи рівноваг.

В таблиці 4.1 наведені відповідні аналітичні залежності для трьох випадків наближення умов нейтральності. При цьому в області низьких тисків P_{X_2} (область І) в надлишку є атоми металу, які практично і визначають концентрацію електронів, тобто рівняння (4.6) спрощується:

$$n = [V_X^+] \quad (4.6,a)$$

Таблиця 4.1

Концентрація дефектів при трьох умовах нейтральності [1].

Дефект	Область І $n = [V_X^+]$	Область ІІ $n = p$	Область ІІІ $p = [V_M^-]$
--------	----------------------------	-----------------------	------------------------------

n	$(K_i K'_S / K_a K_2 P_{X_2}^{1/2})^{1/2}$	$K_i^{1/2}$	$(K_i / K_a K_2 P_{X_2}^{1/2})^{1/2}$
p	$(K_i K_a K_2 P_{X_2}^{1/2} K'_S)^{1/2}$	$K_i^{1/2}$	$(K_a K_2 P_{X_2}^{1/2})^{1/2}$
$[V_X^+]$	$K'_S K_i / (K_a K_2 P_{X_2}^{1/2})^{1/2}$	$K_i^{1/2} K'_S / K_a K_2 P_{X_2}^{1/2}$	$K'_S / (K_a K_2 P_{X_2}^{1/2})^{1/2}$
$[V_M^-]$	$(K_a K'_S K_2 P_{X_2}^{1/2} / K_i)^{1/2}$	$K_a K_2 P_{X_2}^{1/2} / K_i^{1/2}$	$(K_a K_2 P_{X_2}^{1/2})^{1/2}$
$[V_M^0]$	$K_2 P_{X_2}^{1/2}$	$K_2 P_{X_2}^{1/2}$	$K_2 P_{X_2}^{1/2}$
$[V_X^0]$	$K_i K'_S / K_a K_b K_2 P_{X_2}^{1/2}$	$K_i K'_S / K_a K_b K_2 P_{X_2}^{1/2}$	$K_i K'_S / K_a K_b K_2 P_{X_2}^{1/2}$

В області високих значень P_{X_2} (область III), навпаки, діркова провідність визначається іонізацією вакансій $[V_M^0]$ тому рівняння (4.6) має вигляд

$$p = [V_M^-]. \quad (4.6,б)$$

В області I концентрація електронів зменшується, а концентрація дірок збільшується прямо пропорційно $p_{X_2}^{-1/4}$. З ростом P_{X_2} при умові $K_i > K_S$ концентрації дірок і електронів вирівнюються (область II), причому $n = p = K_i^{1/2}$. Із даних таблиці 4.1 випливає що p-n переходу відповідає парціальний тиск халькогену

$$P_{X_2} = K_i K'_F / K_b^2 K_2^2. \quad (4.14)$$

З умови $[V_X^+] = [V_M^-]$, в області II знаходять і константу Шотткі K'_S , яка характеризує утворення іонізованих дефектів

$$(K'_S)^{1/2} = [V_X^+] = [V_M^-], \quad (4.15)$$

де K'_S – величина потрібна для практичних цілей, оскільки $(K'_S)^{1/2}$ характеризує найменше регульоване відхилення від стехіометрії. Фактично не можна приготувати кристали із відтворюваним відхиленням від стехіометрії меншим, ніж $(K'_S)^{1/2}$.

Використовуючи метод, описаний вище, можна побудувати ізотерми концентрацій дефектів для різних температур і скласти просторову діаграму, в якій концентрації дефектів будуть представлені у вигляді

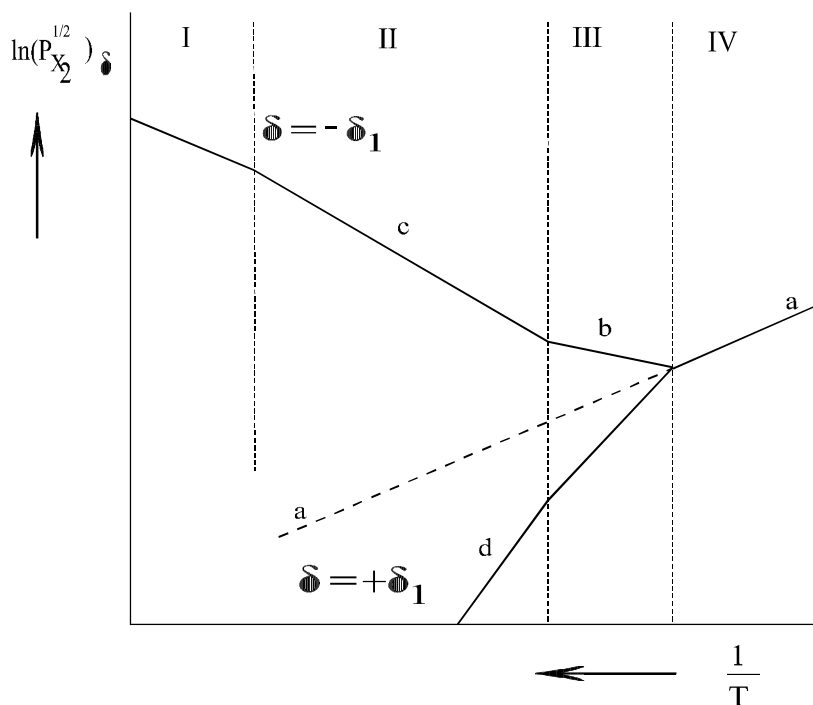


Рис. 4.1. Температурна залежність парціального тиску халькогену P_{X_2} над сполукою MX певного складу з дефектами за Шотткі [1].

Надлишок Pb : I – $(-DH_{X_2,V})$; II – $(-DH_{X_2,V} - E_a^*)$; III – $(-DH_{X_2,V} + E_i^*/2 - E_a^*)$;

$$IV - \left(\frac{DH_S - E_a^* + E_b^*}{2} \right).$$

Надлишок S : II – $(DH_S - DH_{X_2,V} - E_b^*/2)$; III – $(DH_S - DH_{X_2,V} - E_b^* - E_i^*/2)$;

$$IV - \left(\frac{DH_S - E_a^* + E_b^*}{2} \right).$$

функції $f(P_{X_2}, T)$. Такі діаграми наглядно показують зміну з ростом температури не тільки концентрацій, але й координат характерних точок, наприклад стехіометричної точки або точок, що відповідають границям областей, де переважають ті чи інші дефекти.. Оскільки концентрації дефектів визначаються або окремими константами, або їх простими комбінаціями, а константи можна записати як $K = K^0 \exp(-\Delta H/kT)$, то графіки залежності логарифмів концентрацій від $1/T$ будуть прямими лініями. На рис. 4.1 представлена температурна залежність парціального тиску халькогену P_{X_2} над сполукою MX певного складу з дефектами з Шотткі. Зміни в нахилах відбуваються в точках переходу із однієї області в іншу. При високих температурах всі криві наближаються до лінії, що відповідає $\delta = 0$. Причина полягає в тому, що, як зауважувалось вище,

не можна приготувати кристали із відтворюваним відхиленням від стехіометрії меншим, ніж $(K'_S)^{1/2}$.

4.2. Визначення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів

Розглянемо методику визначення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів на прикладі сульфїду свинцю. Для нього $K_i > K'_S$, якщо припустити, що переважаючу роль відіграє розупорядкування за Шотткі. Функціональний зв'язок між концентрацією дефектів, парціальним тиском сірки і температурою описується діаграмами подібними до тієї, яка зображена на рис. 4.1. Нахили і розміщення ліній, а також координати характерних точок можна використовувати для визначення числових значень основних констант рівноваги.

На рис. 3.1,а показані ізоТЕРМИ концентрацій вільних носіїв електронів і дірок. Вони визначені з результатів вимірювань ефекта Холла на монокристалічних зразках, загартованих після відпалу при чотирьох різних температурах і контролюючому тиску пари сірки. На рис. 3.1,а спостерігається провідність n-типу при низьких і р-типу при високих значеннях P_{S_2} з різким переходом при проміжних значеннях. Достатньо далеко від р-n-переходу концентрація носіїв пропорційна $p_{S_2}^{\pm 1/4}$.

Форма ізоТЕРМ, і зокрема відсутність помітної області з нахилом ± 1 (концентрація дефектів пропорційна $p_{S_2}^{\pm 1/2}$), свідчить про те, що величина K_i не набагато більша K'_S , при цьому слід пам'ятати, що ширина області II визначається величиною $\lg(K_i / K'_S)$. Якщо екстраполювати ділянки ізоТЕРМ з нахилом $\pm 1/2$, то вони перетнуться в точці, якій відповідає концентрація

$$C = (K_i K'_S)^{1/4}. \quad (4.16)$$

Нахил прямої лінії, що описує залежність $\lg C$ від оберненої температури для точок a, b, c, і d, складає 0,68 eB, тому $H'_S + E_i^* = 4 \cdot 0,69 = 2,76$ eB.

В сульфїді свинцю енергії іонізації вакансій, що є однократно іонізованими донорними і акцепторними центрами, складають приблизно

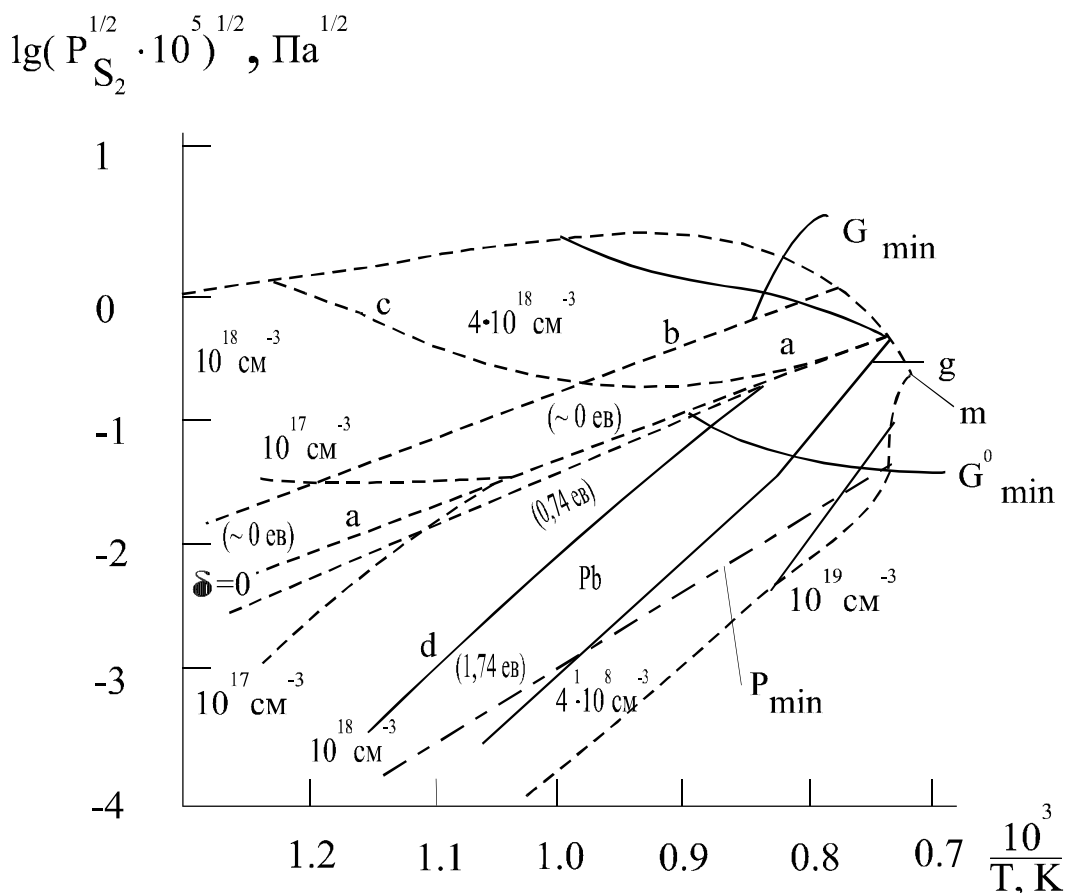


Рис. 4.2. Температурна залежність парціального тиску пари сірки (P_{S_2}) для сульфиду свинцю з різним відхиленням від стехіометрії [148]. Лінія P_{min} показує положення точок, де загальний тиск мінімальний. Лінії G'_{min} і G^0_{min} відповідають тиску пари, при якому вільна енергія кристалу мінімальна; G' визначається відносно одноатомної пари в стандартних умовах; G^0 визначається відносно ізолюваних атомів, що знаходяться в спокої.

0,01 eV, відповідно, при кімнатній температурі ці вакансії практично повністю іонізовані: $n = [V_S^+]$ і $p = [V_{Pb}^-]$. Тому можна припустити, що концентрація нейтральних дефектів незначна в порівнянні з концентрацією іонізованих дефектів. Виходячи з цього, а також використовуючи дані приведені на рис. 3.1,а, і результати аналогічних досліджень при низьких температурах, Блоєм побудував графіки однакового відхилення від стехіометрії як функцію P_{S_2} і температури [148]. Результати приведені на рис. 4.2. Графіки мають загальний вигляд, що відповідає розрахункам наведеним на рис 4.1. Так як, у відповідності з теорією, нахилу різних лінійних ділянок (а, b, c) графіків на рис. 4.1 відповідають відповідні значення зміни ентальпій для реакцій або їх комбінації ($\Delta H_S, \Delta H_{S_2, V}, E_i^*, E_a^*, E_b^*$) то, співставляючи нахили експериментальних кривих, представлених на рис. 4.2, з теоретичними

співвідношеннями, приведеними на рис. 4.1, можна розрахувати енергії різних реакцій:

$$\begin{aligned} \text{a) } & 1/2(\Delta H_S - E_a^* + E_b^*) - \Delta H_{S_2, V}^* = 0.74 \text{ eV}, \\ \text{b) } & -\Delta H_{S_2, V}^* + 1/2 E_i^* - E_a^* = 0, \\ \text{c) } & -\Delta H_{S_2, V}^* - E_a^* = 0.70 \text{ eV}, \\ \text{d) } & \Delta H_S - \Delta H_{S_2, V}^* + 1/2 E_b^* = 1.74 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Приймаючи $E_a = E_b = 0,01 \text{ eV}$, що впливає із досліджень напівпровідникових властивостей сульфиду свинцю, отримуємо, що:

$$E_a^* = E_b^* = 0,14 \text{ eV}, \Delta H_S = 2,4 \pm 0,3 \text{ eV}, \Delta H_{S_2, V}^* = 0,5 \pm 0,2 \text{ eV}, \Delta E_i^* = 1,0 \pm 0,5 \text{ eV}.$$

На основі даних, представлених на рис. 4.2, легко оцінити величину відхилення від стехіометрії (δ) при різних температурах (рис. 4.2) і побудувати графік залежності $\lg \delta$ від $1/T$. При постійному тиску пари сірки $P_{S_2} = 10^5 \text{ Па}$ величинам $\delta = 5,3 \cdot 10^{-5}$ при $10^3/T = 1,42$ і $\delta = 2,1 \cdot 10^{-4}$ при $10^3/T = 0,8$ (обидві визначаються вакансіями $[V_S^+]$) відповідає пряма з нахилом $0,31 \text{ eV}$. В той самий час $P_{S_2}^{1/2} = 0,3 \text{ Па}^{1/2}$ (коли величина δ визначається вакансіями $[V_{Pb}^-]$) пряма буде мати нахил $1,1 \pm 0,05 \text{ eV}$. Подібні висновки можна зробити на основі даних, представлених на рис. 3.1,а.

Для енергії E_i^* аналіз дає не досить точне значення $\approx 1,0 \text{ eV}$. Оцінка констант K_i і K_S' із результатів дослідження зразків, легованих донорами (вісмут) і акцепторами (срібло), приводить до виразів:

$$K_i = 2,5 \cdot 10^{41} \exp(-1,05/kT) \text{ см}^{-6}, \quad (4.18)$$

$$K_S' = 2,5 \cdot 10^{43} \exp(-1,75/kT) \text{ см}^{-6}. \quad (4.19)$$

із яких випливає, що енергія $E_i^* \approx 1 \text{ eV}$. Використовуючи це значення, із рівняння $\Delta H_S' + E_i^* = 2,76 \text{ eV}$ знаходимо, що $\Delta H_S'$ дорівнює $1,76 \text{ eV}$, що практично співпадає з величиною $1,75 \text{ eV}$, отриманою на основі результатів вивчення легованих кристалів.

Ширина забороненої зони сульфиду свинцю при 298 K складає $\approx 0,35 \text{ eV}$, при підвищенні температури вона збільшується з коефіцієнтом $\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ і при 1100 K досягає

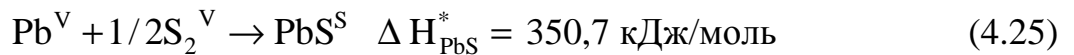
$$(E_i)_{1100} = (E_i)_{300} + 700 \cdot 10^{-4} = 0,7 \text{ eV}. \quad (4.20)$$

Тому $E_i^* = E_i + 0,28 = 1,0 \text{ eV}$, що фактично і знайдено. Якщо б така зміна E_i спостерігалась при високих температурах, то експериментальний нахил визначався б величиною забороненої зони при низькій температурі, а її збільшення приводило б до зміни передекспоненціального множника

$$\exp\left(-\frac{E_i^0 + \alpha T}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\alpha}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_i^0}{kT}\right) \quad (4.21)$$

Спостережувана відповідність вказує на те, що у високотемпературній області E_i стає. В цьому випадку передекспоненціальний коефіцієнт повинен визначатися розподілом електронів і дірок в зонах.

Цікаво порівняти зміну ентальпії при утворенні пари нейтральних одиничних вакансій з теплотою дисоціації твердого сульфідів свинцю на атоми свинцю і сірки. Останню легко визначити із стандартних термодинамічних величин і енергії дисоціації молекули S_2 :



Це рівняння записане для 298 К, а для температури, при якій встановлюється рівновага (≈ 1100 К), величина ΔH_{PbS}^* обчислюється за формулою

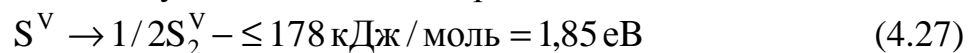
$$\Delta H_{1100} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1100} \Delta C_p dT. \quad (4.26)$$

Використовуючи середнє значення теплоємностей C_p для інтервалу 300 – 1100 К, а саме

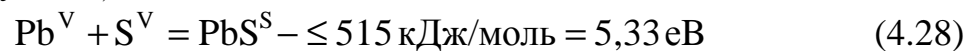
$$(C_p)_{PbS} = 56,15, (C_p)_{1/2S_2} = 17,89 \text{ і } (C_p)_{Pb} = 21 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$\Delta C_p = 17,31 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}, \text{ а значить, і } \Delta H_{1100} = (H_{PbS})_{1100} = 337,68 \text{ кДж/моль}$$

яке разом з реакцією, що описує асоціацію S_2 в парі



дає шукану величину $\Delta H_{Pb,S}$:



і таким чином, $\Delta H_{Pb,S} \leq 5,33 \text{ еВ}$.

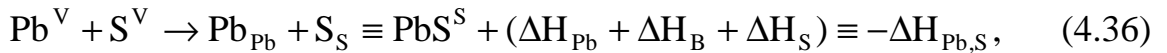
Порівняємо також теплоти реакцій, в яких перехід атомів свинцю та сірки із пари в кристал супроводжується анігіляцією нейтральних вакансій



Для

$$\Delta H_{S_2,V} = 0,5 \text{ еВ}, -1,2\Delta H_{S_2} \leq -1,85 \text{ еВ і } \Delta H_S = 2,5 \text{ еВ}$$

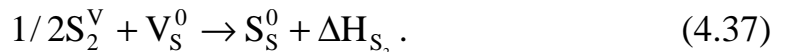
одержуємо $\Delta H_B \leq -3,85 \text{ eV}$. В той же час можна записати, що



звідки можна обчислити значення ΔH_{Pb} :

$$\Delta H_{\text{Pb}} = -\Delta H_{\text{Pb,S}} - \Delta H_S - \Delta H_B = -5,33 - 2,5 + 3,85 = -3,98 \text{ eV}.$$

Таким чином, зміни ентальпії при видаленні атомів свинцю та сірки з вузлів ґратки з утворенням нейтральних вакансій в кристалі і атомів в парі схожі, хоча в першому випадку ця величина дещо більша. Практично в парі утворюються не атоми, а молекули S_2 :



Неважко перевірити, що

$$\Delta H_{\text{S}_2}^* = \Delta H_{\text{S}_2,V}^* = \Delta H_S = \Delta H_B^* + 1/2 D_{\text{S}_2}^* = -2,0 \text{ eV}, \quad (4.38)$$

тобто для утворення вакансій сірки в такому процесі потрібна менша енергія. Тому при обробці в парі, що містить однакову кількість свинцю і сірки у вигляді молекул S_2 , у кристалічному сульфіді свинцю утворюється більше вакансій атомів сірки, ніж вакансій свинцю, що еквівалентно появі надлишку свинцю.

Розглянемо передекспоненціальні множники констант рівноваги: звичайні $K = K^0 \exp(-\Delta H/kT)$ і ефективні $K = K^{0*} \exp(-\Delta H^*/kT)$. В той час коли зміна ентальпії обчислюється за нахилом ліній, що описують залежність концентрації (або тисків) від $1/T$, величини K^0 обчислюються за ординатами точок перетину прямих при $1/T \rightarrow 0$. За точками a, b, c, d на рис. 3.1,б знаходимо, що

$$K_i^{0*} K_S^{0*} = 3,6 \cdot 10^{84} \text{ cm}^{-12}. \quad (4.39)$$

Слід відмітити, що незначна помилка у нахилі приводить до суттєвої зміни величин K^0 і K^{0*} . Тому краще спочатку вибрати найбільш точні значення E^* і ΔH^* , а потім, використовуючи теоретичні вирази, справедливі у розглядуваній області, за тисками і концентраціями при даній температурі розрахувати передекспоненціальні коефіцієнти. Це відповідає коректуванню експериментальних нахилів з найкращим середнім значенням, причому повинно виконуватись основне співвідношення

$$\Delta H_S = \Delta H'_S - E_1 + E_a + E_b. \quad (4.40)$$

Таким способом одержуємо наступні величини

$$\begin{aligned} \Delta H'_S &= 1,78 \text{ eV}, \quad \Delta H_S = 2,5 \text{ eV}, \quad \Delta H_{\text{S}_2,V}^* = 0,5 \text{ eV}, \quad \Delta H'_S = 1,78 \text{ eV}, \quad \Delta H_{\text{PbS}}^* = 3,48 \text{ eV}, \\ \Delta H_{\text{S}_2}^* &= -2,0 \text{ eV}, \quad E_i^* = 1 \text{ eV}, \quad E_a^* = E_b^* = 0,14 \text{ eV}, \quad \Delta H_{\text{Pb}}^* = -3,98 \text{ eV}, \quad \Delta H_B^* < -3,8 \text{ eV}, \\ D_{\text{S}_2}^* &< -3,69 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Дальше знаходимо для точок лінійних участків графіків на рис. 4.2

$$\frac{K_b^{0*1/2} K_S^{0*1/2}}{K_a^{0*1/2} K_{S_2,V}^{0*}} = \frac{K_S^{0*1/2}}{K_{S_2,V}^{0*}} = 9,6 \cdot 10^4, \quad (4.41)$$

$$\lg P_{S_2}^{1/2} = 2 \lg \delta = \lg \frac{K_i^{01/2}}{K_a^0 K_{S_2,V}^{0*}} - 2,3 \frac{\Delta H}{kT}, \quad (4.42)$$

де ΔH визначається нахилом лінії.

$$\text{Звідси} \quad \frac{K_i^{01/2}}{K_a^0 K_{S_2,V}^{0*}} = 7,3 \cdot 10^{20}, \quad \text{а} \quad \text{при} \quad K_a^{0*} = K_b^{0*} = 2K_i^{0*1/2} \text{ одержуємо}$$

$K_{S_2,V}^{0*} = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ Па}^{-1/2}$, що з урахуванням (4.41) дає $K_S^0 = 2,1 \cdot 10^{42} \text{ см}^{-12}$.

$$\lg P_{S_2}^{1/2} = 2 \lg \delta = \lg K_a^0 K_{S_2,V}^{0*} - 2,3 \frac{\Delta H}{kT}, \quad (4.43)$$

звідки слідує що

$K_a^{0*} K_{S_2,V}^{0*} = 0,96$; $K_a^{0*} = 1,4 \cdot 10^{21}$. Із цього значення за допомогою співвідношення $K_i^{0*1/2} = \frac{1}{2} K_a^{0*}$ знаходимо $K_i^{0*} = 4,8 \cdot 10^{41} \text{ см}^{-3}$.

Оскільки $K_i^{0*} K_S^0 = 3,67 \cdot 10^{83}$, це дає $K_S^0 = 7,49 \cdot 10^{42}$. Необхідно перевірити чи відповідають, одержані величини одна одній. Із рівності $K_a K_b K_S = K_i K_S'$ випливає, що при $K_a^0 K_a^0 / K_i^0 = 4$ відношення K_S^0 / K_S^0 також повинно дорівнювати чотирьом, а цього не спостерігається. Тому одержані значення з коректуємо до значень $K_S^0 = 2,1 \cdot 10^{42} \text{ см}^{-12}$. $K_S^0 = 8,4 \cdot 10^{42} \text{ см}^{-12}$. Із умови що $K_{S_2} = K_{S_2,V} / K_S$ можна знайти $K_{S_2}^{0*} = 6,9 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \text{ Па}^{-1/2}$.

Нарешті, розрахунок K_{PbS}^{0*} із величини K_{PbS} при 1073° [149, 150] $[(K_{PbS})_{1073 \text{ К}} = 2,1 \text{ Па}^{3/2}]$ і $\Delta H_{PbS}^* = 3,48 \text{ еВ}$ дає значення $K_{PbS}^{0*} = 5,38 \cdot 10^{17} \text{ Па}^{3/2}$. Інші константи неважко обчислити за допомогою формул

$$K_{Pb} = (K_{PbS} K_S K_{S_2})^{-1}, \quad K_{SV} = K_{S_2,V} K_D^{-1/2},$$

$$K_{PbV} = K_{Pb} K_S \quad \text{і} \quad K_{Pb,S} = K_{PbS} K_D^{-1/2}.$$

Константа K_D^{0*} розраховується статистично. Чисельні значення всіх отриманих параметрів наведені в таблиці 4.2.

З таблиці 4.2 видно, що передекспоненціальні множники K_{Pb} , K_B , $K_{Pb,V}$, і $K_{S,V}$ помітно відрізняються, але зміни ентальпії при утворенні атомних вакансій свинцю і сірки приблизно рівні, причому

$$|\Delta H_{Pb}| - |\Delta H_B| = |\Delta H_{PbV}| - |\Delta H_{SV}| \geq 0,13 \text{ еВ} \quad (4.44)$$

Бребрик аналізував такі ж експериментальні дані іншим методом і одержав для зазначеної різниці ентальпій дещо більше значення, а саме 0,39 еВ, проте ентальпія утворення вакансії свинцю в PbS також перевищувала відповідну величину для вакансії сірки [151].

Коли передекспоненціальний множник K^0 від температури не залежить (відповідно не має необхідності робити заміну K^0 на K^{0*} і ΔH на ΔH^*), то ΔH представляє дійсну зміну ентальпії при реакції, а величина K^0 пов'язана зі зміною ентропії реакції співвідношенням

$$K^0 = \exp \frac{\Delta S}{k}. \quad (4.45)$$

Саме така ситуація з константами K_s і K'_s .

Якщо температурна залежність передекспоненціального множника включається в експоненту, то емпіричні вирази визначають значення ΔH^* і ΔS^* причому ΔH^* включає енергію, а ΔS^* – ентропію поступального руху. Для розрахунку ΔS слід проаналізувати відповідні вирази, передекспоненціальний коефіцієнт яких містить температуру T . Це можна зробити для констант K_i , K_a і K_b , які записуються у вигляді

$$K_a = 2A \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \exp(-E_a / kT), \quad (4.46)$$

$$K_i = A^2 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^3 \exp(-E_i / kT), \quad (4.47)$$

де

$$A = 2 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = 4,84 \cdot 10^{15} T^{3/2} \text{ (см}^{-3}\text{)}. \quad (4.48)$$

Звідси випливає, що величина K^0 відповідає ефективній масі $m_n^* = m_p^* \approx m_0$. Все це говорить про те, що отримані вище значення K^0 дещо завищені. Із вивчення електрофізичних властивостей сульфиду свинцю випливає, що $m^* = (0,3 - 0,5)m_0$.

Розглянутий аналіз можна застосувати до параметрів констант реакцій за участю атомів у газовій фазі, наприклад K_{Pb} , K_B , $K_{Pb,V}$, $K_{S,V}$, K_{PbS} , $K_{Pb,S}$. Ефективні ентальпії в цьому випадку містять внесок, обумовлений кінетичною енергією молекул пари. Якщо ж за стандартний стан вибрати пару, в якій всі атоми знаходяться в спокої, то неважко обчислити зміну ентальпії для відповідних реакцій (п'ятий стовпчик у таблиці 4.2). У передекспоненціальні множники K^0 входить ентропія, пов'язана з кінетичною енергією пари. Наприклад, для константи K_{Pb}

$$K_{Pb}^{0*} = \exp(\Delta S^0 / k) = 1,2 \cdot 10^{-33}, \quad (4.49)$$

де

$$\Delta S^0 = S^0(Pb_{Pb}^0) - S^0(V_{Pb}^0) - S^0(Pb^V) = -12,9k. \quad (4.50)$$

Аналогічно з $K_B^0 = 7,9 \cdot 10^{-22}$ знаходимо

$$\Delta S^0 = S^0(S_S^0) - S^0(V_S^0) - S^0(S^V) = -8,8k. \quad (4.51)$$

Ентропія пари для $T = 1100 \text{ K}$ буде

$$S^0(Pb^V) = 24,3k \text{ і } S^0(S^V) = 21,5k.$$

Підставляючи ці значення у вирази для ΔS^0 , одержуємо з величин K^0 ентропії різноманітних комбінацій:

$$\begin{aligned} K_{Pb}^{0*} : S^0(Pb_{Pb}^0) - S^0(V_{Pb}^0) &= 11,4k, \\ K_B^{0*} : S^0(S_S^0) - S^0(V_S^0) &= 12,7k, \\ K_{Pb,S}^{0*} : S^0(Pb_{Pb}^0) + S^0(S_S^0) &= 19,1k, \\ K_S^{0*} : S^0(V_{Pb}^0) + S^0(V_S^0) &= -5,1k. \end{aligned} \quad (4.52)$$

Ентропії індивідуальних структурних елементів кристалу можна визначити, якщо оцінити величини $S^0(Pb_{Pb}^0)$ і $S^0(S_S^0)$. Латимер [152] для іонної моделі розрахував ентропії атомів свинцю і сірки при 298 K : $S^0(Pb_{Pb}^0) = 65 \text{ Дж/К}$ і $S^0(S_S^0) = 21 \text{ Дж/К}$. Для 1100 K відповідні величини можна знайти, використовуючи рівняння

$$\Delta S = \int_{298}^{1100} C_p d \ln T = \bar{C}_p \ln \frac{1100}{298}, \quad (4.53)$$

в якому C_p – середня питома теплоємність на атом в інтервалі 298-1100 К, причому

$$\bar{C}_p(\text{PbS}) = \bar{C}_p(\text{Pb}) + \bar{C}_p(\text{S}). \quad (4.54)$$

Припускаючи

$$\bar{C}_p(\text{Pb}) / \bar{C}_p(\text{S}) = S^0(\text{Pb}_{\text{Pb}}^0) / S^0(\text{S}_{\text{S}}^0), \quad (4.55)$$

одержуємо

$$S^0(\text{Pb}_{\text{Pb}}^0)_{1100} = 120,3 \text{ Дж/моль},$$

$$S^0(\text{S}_{\text{S}}^0)_{1100} = 39 \text{ Дж/моль}$$

$$S^0(\text{V}_{\text{Pb}}^0) = 24,7 \text{ Дж/моль} = 2,95 \text{ k на вакансію},$$

$$S^0(\text{V}_{\text{S}}^0) = -67,1 \text{ Дж/моль} = -8,05 \text{ k на вакансію}.$$

Таким чином, вакансії свинцю викликають збільшення, а вакансії сірки – зменшення ентропії кристалу. Для константи реакції розупорядкування за Шотткі

$$\Delta S = S^0(\text{V}_{\text{Pb}}^0) + S^0(\text{V}_{\text{S}}^0) = 2k \ln \left(\frac{\nu}{\nu'} \right)^n, \quad (4.56)$$

де ν – частота коливань атома в досконалому кристалі, ν' – середня частота коливань атомів поблизу вакансії, n – число змінених типів коливань, звичайно воно приймається рівним числу найближчих сусідів: $n = 6$.

Розглянемо ентропії індивідуальних вакансій. Допускаючи, що вакансії свинцю впливають на ентропію кристалу в основному за рахунок зміни частот коливань сусідніх атомів сірки, запишемо співвідношення

$$S^0(\text{V}_{\text{Pb}}^0) = k \ln \left(\frac{\nu}{\nu_{\text{S}}'} \right)^6. \quad (4.57)$$

Відповідний вираз неважко записати і для $S^0(\text{V}_{\text{S}}^0)$. Вони призводять до частот $\nu_{\text{S}}' = 0,6 \nu$ і $\nu_{\text{Pb}}' = 3,8 \nu$. Очевидно, вакансії свинцю зменшують, а вакансії сірки збільшують частоту коливань. З першого погляду зменшення частоти очікується, виходячи з того, що в атомів, що оточують вакансію, число зв'язків зменшується в порівнянні з нормальними атомами. Проте положення ускладнюється впливом дефекту на найближчі сусіди і релаксацією ґратки біля вакансії.

Теймер оцінив ентропії вакансій, використовуючи результати для релаксації в хлористому натрії, приймаючи до уваги атоми декількох координаційних сфер [153]. Його результати для пар вакансій легко перераховуються і для індивідуальних дефектів: $S^0(\text{V}_{\text{Cl}}^-) = +0,2 \text{ k}$ і $S^0(\text{V}_{\text{Na}}^+) = -0,285 \text{ k}$. Таким чином, вакансії хлору і натрію на коливальний спектр кристала діють по-різному. Ці ефекти менші і відрізняються за знаком від того,

що знайдено для сульфїду свинцю. Якщо порівняти ентропії комбінацій $Pb_{Pb}^0 - V_{Pb}^0$ і $S_S^0 - V_S^0$ (11,4 k і 12,7 k; різниця 1,3 k) то неважко виявити, що вони ближчі один до одного, ніж ентропійні комбінації, обчислені за чисельними значеннями констант K_{Pb}^{0*} і K_B^{0*} і містять ентропію пари (-12,9 k –8,8 k; різниця 4,1 k). Тому основне розходження передекспоненціальних множників K_{Pb} і K_B ($K_{Pb,v}$ і $K_{S,v}$) обумовлене неоднаковими ентропіями пари свинцю і сірки, що у свою чергу пов'язані з різними масами зазначених атомів. Відповідний ефект не спостерігається для зміни ентальпії, тому що середня кінетична енергія газу не залежить від маси часток.

За допомогою констант, приведених у таблиці 4.2, для будь-якої температури можна розрахувати концентрації дефектів у твердому сульфїді свинцю як функцію парціальних тисків P_{Pb} і P_{S_2} . У цьому випадку відомий і точний склад, оскільки дефекти визначають відхилення від стехіометрії. Дані таблиці 4.2 дозволяють також обчислити парціальні тиски як функцію складу.

Важливо вияснити, що відбувається з кристалом, коли він нагрівається в умовах вільного випаровування.

Система, що вільно випаровується, намагається досягнути стану, у якому загальний тиск пари мінімальний. У цьому випадку склади пари і твердої фази збігаються. Наприклад, у парі над кристалічним сульфїдом свинцю (склад якого лише незначно відрізняється від стехіометричного $\delta \ll 1$) сірка і свинець утримуються в пропорції 1:1, тобто $P_{Pb} = 2P_{S_2}$.

Останнє співвідношення виражає умову мінімуму загального тиску $P = P_{Pb} + P_{S_2}$. Парціальні тиски P_{Pb} і P_{S_2} у парі над твердим сульфїдом свинцю пов'язані рівнянням

$$P_{Pb} P_{S_2}^{1/2} = K_{PbS}. \quad (4.58)$$

Тому для мінімального загального тиску знаходимо, що

$$P_{Pb} = 2P_{S_2} = 2^{1/3} K_{PbS}^{2/3}. \quad (4.59)$$

або

$$(P_{S_2}^{1/2})_{min} = (1/2 K_{PbS})^{1/3}. \quad (4.60)$$

Величина $P_{S_2}^{1/2}$, при якій $\delta = 0$ (тобто $[V_{Pb}^-] = [V_S^+]$ в області, що описується рівнянням $n = p$), визначається виразом

$$(P_{S_2}^{1/2})_{\delta=0} = \frac{K_S'^{1/2} K_i^{1/2}}{K_a K_{S_2,v}}. \quad (4.61)$$

Отже, при вільному випаровуванні кристал збагачується сіркою, якщо

$$f = \frac{(P_{S_2}^{1/2})_{\min}}{(P_{S_2}^{1/2})_{\delta=0}} = \frac{K_{PbS}^{1/3} K_a K_{S_2, V}}{2^{1/3} K_s'^{1/2} K_i^{1/2}} > 1, \quad (4.62)$$

а в протилежному випадку свинцем. Підставляючи в останню формулу значення констант із таблиці 4.2, отримуємо співвідношення

$$f \approx 3 \exp(-0,41/kT), \quad (4.63)$$

що менше одиниці при всіх температурах, коли сульфід свинцю існує у твердій фазі.

Тому при вільному випаровуванні в сульфіді свинцю підвищується вміст свинцю, що фактично і спостерігається. Аналогічний результат отримується, якщо нанести координати точок $(P_{S_2}^{1/2})_{P_{\min}}$ на графік залежності P_{S_2} від $1/T$. Побудована лінія на рис. 4.2 позначена як P_{\min} і розташована в області, що відповідає надлишку свинцю. Це обумовлено великим розходженням ентальпій введення надлишку сірки і свинцю (ΔH_{Pb} і ΔH_{S_2}).

Завдяки тому що перехід від надлишку свинцю до надлишку сірки відбувається майже стрибком, ймовірність наближення параметра f до одиниці, а отже, і одержання істинно стехіометричного кристалу фактично дуже мала.

Проведений аналіз заснований на експериментальному вивченні електричних властивостей, і, отже, очікується, що він характеризує усі електрично активні дефекти. Цілком ймовірно, що при цьому не враховуються електрично неактивні дефекти, наприклад, асоціати вакансій свинцю (що відповідають S_2 , S_6 і т.д.).

Утворенню асоціатів з одиничних нейтральних дефектів сприяє велика енергія зв'язку. У той же час низька енергія дисоціації приводить до незначної концентрації одиничних вакансій і перешкоджає асоціації. Проте немає необхідності розглядати вказану протидію як визначальну.

З даних, приведених на рис. 4.2, випливає, що при 1000 К концентрація заряджених вакансій свинцю $[V_{Pb}^-] = p = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Використовуючи значення константи K_a (таблиця 4.2), можна оцінити концентрацію нейтральних вакансій $[V_{Pb}^0] = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Підставляючи цю величину в рівняння для рівноваги асоціації

$$\frac{[(V_{Pb})_2^0]}{[V_{Pb}^0]^2} = K_P = Z \exp(-\Delta H_P / kT) \quad (4.64)$$

і приймаючи $Z = 12/2 = 6$, одержуємо для $\Delta H_P = -1,6 \text{ еВ}$ (що близько до енергії дисоціації молекул S_2): $[(V_{Pb})_2^0] = 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

За даними хімічного аналізу і вивчення дифузії міді в зразках, що нагріваються в парі з великим парціальним тиском P_{S_2} вміст сірки виявився більшим, ніж цього слід було очікувати з електрофізичних вимірів [154]. Надлишок може бути пов'язаний з адсорбцією сірки на внутрішніх поверхнях

(тріщинах) і з утворенням асоціатів. Асоціати вакансій не впливають на електричні властивості, тому що їхні рівні, мабуть, розташовані вище рівнів одиничних дефектів на величину, приблизно рівну енергії димеризації ΔH_p . Ширина забороненої зони сульфідів свинцю набагато менше (0,3-0,4 еВ при кімнатній температурі), тому акцепторний рівень пар потрапляє за межі забороненої зони і не може спостерігатися.

Для перевірки зазначеного пояснення й оцінки величини константи асоціації необхідні більш повні експериментальні дані.

Висловлені роздуми ґрунтувалися на припущенні, що в сульфіді свинцю основними є дефекти за Шотткі. Зроблені Вагнером [155] вимірювання самодифузії свинцю і сірки показують, що це може бути і не так і що переважають парні дефекти ($Pb_i + S_i$) або дефекти за Френкелем ($Pb_i + V_{Pb}$), очевидно ж обидва типи дефектів присутні одночасно.

Розглянутий випадок показує, як небезпечно покладатися тільки на один метод дослідження. Для одержання повних даних про дефектну структуру кристалу варто вивчити якнайбільше різноманітних властивостей. Чим ширша область, у межах якої дані узгоджуються, тим правильніший результат.

Проведений аналіз для сульфідів свинцю легко повторити, використовуючи нову модель. Чисельні дані таблиці 4.2, очевидно, збережуться, але рівняння повинні бути змінені.

Результати такого аналізу для селеніду і телуриду свинцю в припущенні дефектоутворення за Френкелем представлені в таблиці 4.3.

Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю

С.С.Лісняк^{**}, Д.М.Фреїк^{*}, М.О.Галушак^{**}, В.В.Прокопів.^{*},
І.М.Іванишин.^{*}, В.В.Борик^{**}

^{*}Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна, 76025

^{**}Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна, 76000

Представлено кристалоквазіхімічний опис процесів нестехіометрії, легування та утворення твердих розчинів на основі структури галеніту.

Ключові слова: халькогеніди свинцю, галеніт, дефекти, кристалоквазіхімія, легування, нестехіометрія.

Стаття поступила до редакції 3.12.1999, прийнята до друку 16.12.1999.

Вступ

Більшість напівпровідникових сполук, до яких відносяться і халькогеніди свинцю PbX ($X = S, Se, Te$), характеризуються перемінним складом у границях гомогенної області [1-3]. Це прямо не відображається у звичайних для нас хімічних формулах: PbS , $PbSe$, $PbTe$. Потреба у користуванні цілочисловими стехіометричними індексами у хімічних формулах, а також цілочисловими коефіцієнтами у хімічних рівняннях привели до пошуків різних варіантів їх представлення [4]. Так, зокрема, серед відомих у літературі спроб є такий запис сульфідів свинцю PbS_x із недостатчею сірки. Тут x – дробове число. Таким чином підкреслювали наявність області гомогенності у сполуці. Наступним кроком було використання формул із дробовою поправкою d до цілочислового стехіометричного індексу: $PbS_{1\pm d}$. Тут d – відхилення від стехіометрії.

Особливий інтерес має, так зване, кристалохімічне представлення дефектів нестехіометрії (вакансії, міжвузлові атоми) у кристалічній ґратці сполуки за Ормонтом

[4]. Для позначення вакансії пропонується вживати квадратні дужки [], а для міжвузлових атомів – круглі (). Щоб визначити підґратку (метал Pb чи халькоген X), у якій є дефект, зліва внизу вказують знак елемента (Pb , X), а справа – індекс долі дефекта (x , y): $_{Pb}[]_x$, $_X[]_y$. Заряд (p^+ , p^-), пов'язаний із дефектом, пропонується ставити зверху справа, наприклад, $_{Pb}[]_x^{p+}$, $_X[]_y^{p-}$. В такій інтерпретації кристалохімічна формула сульфідів свинцю стехіометричного складу буде $Pb^{p+}S^{p-}$, а з вакансіями у металевій підґратці – $Pb_{1-x}^{p+}[_{Pb}]_x^{p+}S^{p-}$, і т.д.

Більш вдалий підхід до кристалохімічного запису дефектного стану кристалічної структури, який широко використовується і тепер багатьма дослідниками, запропонований у роботах Крегера [5]. Тут дефекти кристалічної ґратки мають такі символи: Pb_i , X_i – атоми у міжвузлях; V_{Pb} , V_X – вакансії; Pb_{pb} , X_x – атоми у вузлі. Заряди дефектів позначаються як: \times – нейтральні, \cdot – позитивні, $'$ – негативні. Число цих значків

відповідає кратності іонізації: Pb_i^- – одно-, Pb_i^{2-} – двократно іонізовані міжвузлові атоми свинцю відповідно.

Зауважимо, що таке обережне відношення до зарядового стану як атомів у вузлах кристалічної ґратки, так і до дефектів пов'язане із його неоднозначністю. Це, по-перше, викликано тим, що хімічний зв'язок у халькогенідів свинцю складний, із великою долею ковалентності. По-друге, заряд, як правило, нецілочисловий і відповідає долі іонної складової зв'язку (0,74, 0,70 і 0,56 для PbS , $PbSe$, $PbTe$ відповідно). Крім того, і це по-третє, він може бути делокалізованим у кристалічній ґратці. Правда, в останній час ряд авторів, нехтуючи ці застереження, користуються цілочисловими значеннями заряду з відповідними знаками: Pb_i^+ , Pb_i^{2+} чи V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} [3]. Це значно спрощує розуміння символів і не впливає суттєво на зміст процесів, які розглядаються.

Величина концентрації дефектів у загальноприйнятій термінології позначається квадратними дужками: $[Pb_i^-]$, $[Pb_i^+]$ і т. д.

Кристалохімічні формули дають можливість кращого опису дефектного стану сполук із нестехіометрією в області гомогенності. Це, зокрема, відноситься до визначення концентрації дефектів і пов'язаних з ними зарядів, що є однією із важливих задач сучасного матеріалознавства [1-3]. До слабких сторін кристалохімічних формул слід віднести труднощі у визначенні характеру взаємодії основної матриці із легуючими елементами та утворення твердих розчинів.

Кристалоквазіхімічний аналіз

Кристалоквазіхімічні підходи до запису хімічних формул і рівнянь ґрунтуються на правильності вибору антиструктури для даного класу сполук [6]. Для халькогенідів свинцю антиструктурою може бути природній сульфід свинцю – галеніт [2]. Новизна методу полягає в тому, що

антиструктуру ($V_{Pb}''V_S^-$ – галеніт) накладають (суперпозиція, резонанс) на кристалохімічну формулу сполуки ($Pb_{Pb}^x X_x^x$). Така суперпозиція дає можливість ефективно аналізувати як самі процеси нестехіометрії, так і легування, утворення твердих розчинів, тощо. Розглянемо їх детальніше.

Нестехіометрія

При надлишку свинцю Pb антиструктура стехіометричного галеніту $V_{Pb}''V_X^-$ утворює кластер з катіонними вакансіями

$$V_{Pb}''V_X^- + Pb^0 = Pb_{Pb}''V_X^-.$$

Тоді при суперпозиції отриманого кластеру із квазіхімічною формулою стехіометричного складу отримаємо

$$\begin{aligned} (1-a)Pb_{Pb}^x X_X^x + a(Pb_{Pb}''V_X^-) &= \\ = (Pb_{1-a}^x Pb_a'')_{Pb} (X_{1-a}^x V_a'')_X &= \\ = Pb_{Pb}^x (X_{1-a}^x V_a'')_X + 2ae'. \end{aligned}$$

Тут α – мольні долі. Стає очевидним, що надлишок свинцю приводить до утворення донорних рівнів і обумовлює електронну провідність матеріалу.

При надлишку халькогену відповідно:

$$\begin{aligned} V_{Pb}''V_X^- + X^0 &= V_{Pb}''X_X^-, \\ (1-b)Pb_{Pb}^x X_X^x + b(V_{Pb}''X_X^-) &= \\ = (Pb_{1-b}^x V_b'')_{Pb} (X_{1-b}^x X_b^-)_X &= \\ = (Pb_{1-b}^x V_b'')_{Pb} X_X^x + 2bh'. \end{aligned}$$

Таким чином, надлишок халькогену обумовлює утворення акцепторних рівнів і додаткових дірок, тобто, матеріалу р-типу.

Легування (адсорбція кисню)

При суперпозиції антиструктури з киснем отримаємо такий кристалоквазіхімічний склад:

$$V_{Pb}''V_X^- + \frac{1}{2}O_2 = V_{Pb}''V_X^- (O_{адс.}^x) = V_{Pb}^x V_X^- (O_{адс.}'').$$

Суперпозиція матриці з даним кристалоквазіхімічним складом приведе до наступного:

$$\begin{aligned}
& (1-w)Pb_{Pb}^{\times} X_X^{\times} + w(V_{Pb}^{\times} V_X^{\cdot\cdot} (O_{ad\dot{c}}^{\cdot\cdot})) = \\
& = (Pb_{1-w}^{\times} V_W^{\times})_{Pb} (X_{1-w}^{\times} V_W^{\cdot\cdot})_X (O_W^{\cdot\cdot})_{ad\dot{c}} = \\
& = (Pb_{1-w}^{\times} V_W^{\cdot\cdot})_{Pb} (X_{1-w}^{\times} O_W^{\cdot\cdot})_X + 2wh^{\cdot}.
\end{aligned}$$

Отже, легування (адсорбція) галеніту киснем приводить до заміщення вакансії халькогена киснем з утворенням ефективних акцепторних центрів і діркової провідності.

Тверді розчини

Для прикладу розглянемо твердий розчин на основі галеніта та халькогенідів металів першої групи M_2X ($M = Li, Cu, Ag, \dots$) із заміщенням в катіонній підгратці. В цьому випадку маємо:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2}M_2^+ X^{2-} = M^+ X_{0,5}^{2-}, \\
& V_{Pb}^{\cdot\cdot} V_X^{\cdot\cdot} + M^+ X_{0,5}^{2-} = M'_{Pb} (X_{0,5}^{\times} V_{0,5}^{\cdot\cdot})_X, \\
& (1-g)Pb_{Pb}^{\times} X_X^{\times} + g(M'_{Pb} (X_{0,5}^{\times} V_{0,5}^{\cdot\cdot})_X) = \\
& = (Pb_{1-g}^{\times} M'_g)_{Pb} (X_{1-0,5g}^{\times} V_{0,5g}^{\cdot\cdot})_X = \\
& = (Pb_{1-g}^{\times} M_g^{\cdot\cdot})_{Pb} (X_{1-0,5g}^{\times} V_{0,5g}^{\cdot\cdot})_X + ge'.
\end{aligned}$$

Таким чином утворений твердий розчин характеризується вакансіями у аніонній підгратці, які обумовлюють електронну провідність.

З вище наведених прикладів стають очевидними переваги кристалохемічного підходу над кристалохімічним і, особливо, хімічними формами аналізу сполук із перемінним складом.

- В.П. Зломанов, *P-T-x диаграммы двухкомпонентных систем*. МГУ, М. (1980).
- Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* , Наука, М. (1975).
- Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, М.О. Галушчак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк, *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* , Плай, Івано-Франківськ (2000).
- Б.Ф. Ормонт, *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*, Высшая школа, М. (1982).
- Ф. Креггер, *Химия несовершенных кристаллов*, Мир, М. (1969).
- С.С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 29(9), сс. 1913-1917 (1992)

Crystalloquasichemistry of defects in halcohenides of plumbum

S.S. Lysnyak, D.M. Freik, M.O.Galushchak, V.V. Prokopiv,
I.M.Ivanyshyn, V.V. Borik

In this article briefly represented a crystalloquasichemical approach to the study of point defects of nonstoichiometry, doping and formation of solid solutions for halcohenides of plumbum.

Keyword: halcohenides of plumbum, halenite, defects, crystalloquasichemistry, doping, nonstoichiometry.

УДК:535.3, 535.51

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, В.В. Борик, Я.І. Дроняк
**Кристалохімія власних атомних дефектів
у кристалах телуриду олова**

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
76000, Івано-Франківськ, Україна, E-mail: prk@pu.if.ua*

Запропонована модель квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова у припущенні одночасного існування двозарядних дефектів за Шотткі та чотиризарядних вакансій олова.

Одержано аналітичні вирази для визначення холлівської концентрації дірок p_x , концентрації дірок p і електронів n , вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ через константи квазіхімічних реакцій їх утворення K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} .

Ключові слова: телурид олова, дефекти, квазіхімія, константи рівноваги.

Стаття поступила до редакції 16.08.2001; прийнята до друку 2.10.2001

Вступ

В нелегованому телуриді олова тип і концентрація вільних носіїв заряду зумовлені власними точковими дефектами кристалічної ґратки: вакансіями металу і халькогену та міжвузловими атомами [1,2]. Ступінь відхилення від стехіометрії визначається умовами вирощування та обробки матеріалу (температура, тиск, склад пари). Характерною особливістю телуриду олова є те, що він зберігає p -тип провідності у матеріалах, збагачених як металом, так і халькогеном і має високу концентрацію дірок, яка зростає із збільшенням вмісту телуру. Максимальна протяжність області гомогенності спостерігається при 800-900 К: від 50,0 до 50,85 ат. % Te [3]. На цей час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів, які визначають відхилення від стехіометрії в телуриді олова.

У зв'язку з тим, що релаксація навколо вузла, що звільняється, має великий енергетичний ефект, вакансії в SnTe

утворюються досить легко [2]. Про це свідчать і експериментальні результати вивчення концентраційної залежності параметра ґратки і порівняння пікнометричної і рентгенівської густини [4]. Природно припустити, що переважаючим в даному матеріалі є дефектоутворення за Шотткі.

Числовий розрахунок енергетичного спектра вакансій металу і халькогену, виконаний у [5] показав, що для сполук $A^{IV}B^{VI}$ вакансії металу є двократними акцепторами, а вакансії халькогену – двократними донорами. Про міжвузловий атом олова в SnTe є суперечливі дані, а міжвузловий Te, скоріше, електро-нейтральний. За даними мессбауерівської спектроскопії частина атомів олова може бути в чотирьохвалентному стані Sn^{4+} [7]. Вилучення таких атомів з кристалічної ґратки може призвести до утворення чотирикратно іонізованих вакансій олова V_{Sn}^{4-} .

Метою даної роботи є вивчення природи

і зарядового стану власних атомних дефектів, що утворюються у кристалах SnTe при двотемпературному відпалі, методами квазіхімічного моделювання.

Квазіхімічна модель атомних дефектів

Термічний відпал кристалів у парах халькогену проводився за методикою двотемпературного відпалу [8]. Рівновагу «кристал – пара» при цьому можна описати за допомогою системи рівнянь квазіхімічних реакцій наведених у таблиці.

Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ – константи рівноваги, де K_0 і ΔH – величини, які не залежать від температури; 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 за механізмом Шотткі, а (2) – нейтральних вакансій свинцю при взаємодії з парою халькогену; (3)-(4) – реакції іонізації утворених вакансій; (5) – реакція збудження власної провідності. Рівняння (6) – загальна умова електронейтральності кристала.

Рівняння (1)-(6) дають можливість визначити концентрацію дірок p через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} :

$$(R = K_{Te_2, v} \cdot P_{Te_2}^{1/2})$$

$$Ap^6 + Bp^5 - Cp^3 - Dp^2 + Fp = 0. \quad (7)$$

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см ⁻³ , Па)	ΔH , еВ
1	$"0" = V_{Te}^0 + V_{Sn}^0$	$K_s = [V_{Sn}^0] \cdot [V_{Te}^0]$	$1,1 \cdot 10^{48*}$	² ,38*
2	$\frac{1}{2} Te_2^v = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2, v} = [V_{Sn}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17*}$	⁻ 0,38*
3	$V_{Te}^0 = V_{Te}^+ + e^-$	$K_a = [V_{Te}^+] \cdot n / [V_{Te}^0]$	$1,21 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2}$	⁰ ,01
3a	$V_{Te}^0 = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{Te}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	⁰ ,02
4	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^- + h^+$	$K_b = [V_{Sn}^-] \cdot p / [V_{Sn}^0]$	$1,21 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2}$	⁰ ,01
4a	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Sn}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Sn}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	⁰ ,02
4б	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{4-} + 4h^+$	$K''_b = [V_{Sn}^{4-}] \cdot p^4 / [V_{Sn}^0]$	$2,14 \cdot 10^{64} \cdot T^6$	⁰ ,04
5	$"0" = e^- + h^+$	$K_c = n \cdot p$	$3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$	⁰ 0,18

Тут

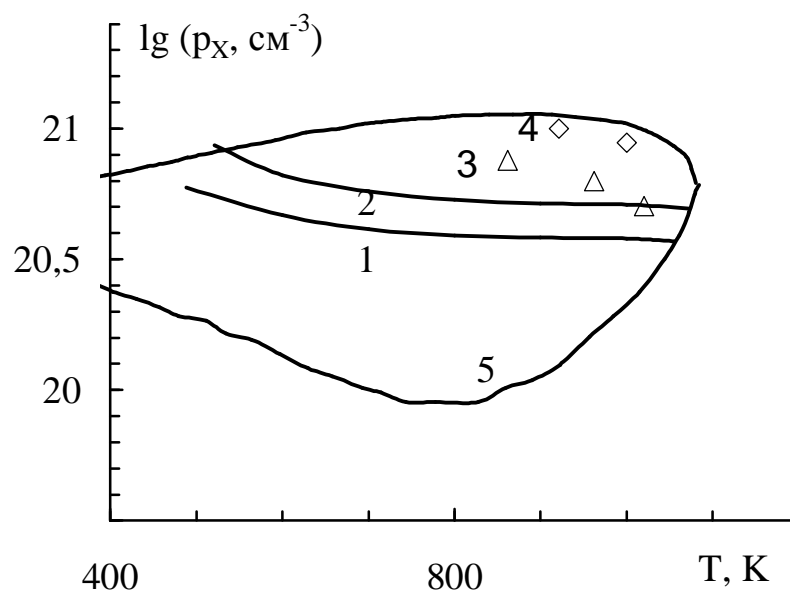


Рис. 1. Залежності холлівської концентрації дірок p_x від температури відпалу T_B при парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} : 1,3 – 10 Па; 2,4 – 100 Па; 5 – границі області гомогенності [3]; 3,4 – експеримент.

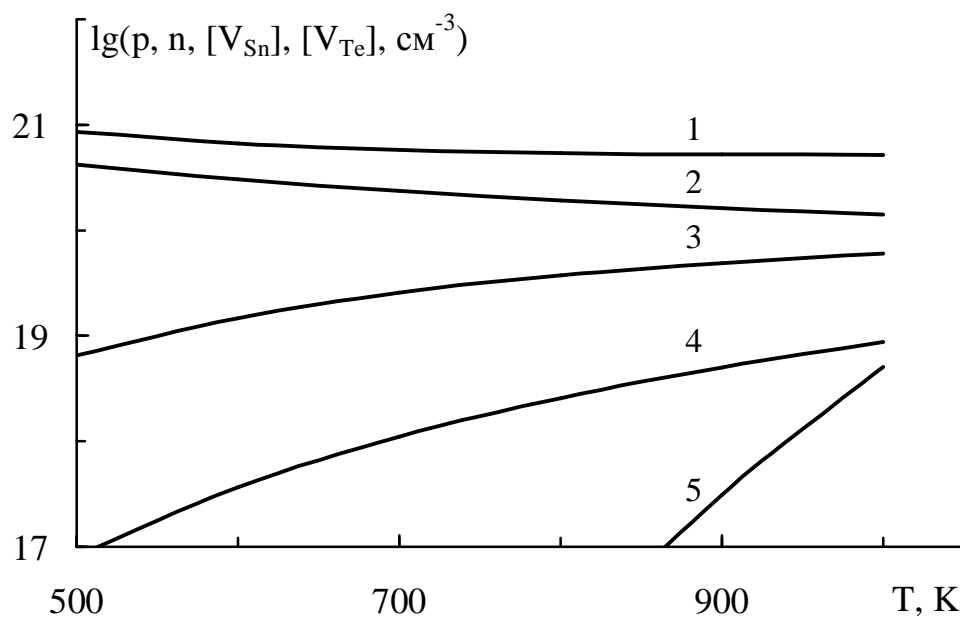


Рис. 2. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (2), $[V_{Sn}^{4-}]$ (3), електронів n (4) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (5), від температури відпалу T_B при парціальному тиску пари телуру $P_{Te_2}=100$ Па.

$$A = 2K'_a \cdot K_S \cdot (K_i^2 \cdot R)^{-1};$$

$$B = 1;$$

$$C = K_i + R \cdot K_b; \quad (8)$$

$$D = 2K'_b \cdot R;$$

$$F = 4K''_b \cdot R.$$

Рівняння (1)-(7) дають можливість також визначити холлівську концентрацію дірок p_x , концентрацію електронів n , вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$:

$$p_x = p - K_i / p, \quad n = K_i / p; \quad (9)$$

$$[V_{Sn}^{2-}] = R \cdot K'_b \cdot p^{-2}; \quad (10)$$

$$[V_{Sn}^{4-}] = R \cdot K''_a \cdot p^{-4}; \quad (11)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a \cdot K_S \cdot p^2 \cdot (R \cdot K_i^2)^{-1}. \quad (12)$$

Запропонована модель квазіхімічних реакцій може бути застосована для чисельних розрахунків рівноважних концентрацій носіїв струму та концентрацій атомних дефектів у кристалах телуриду олова, якщо відомі з достатньою точністю константи рівноваги квазіхімічних реакцій та їхні температурні залежності. Значення передекспоненційних множників K_0 і ентальпій реакцій ΔH для констант K_S , $K_{Te2,V}$ взяті із [6], а для K'_a , K'_b , K_i із [9].

Обговорення результатів

Результати розрахунку залежностей

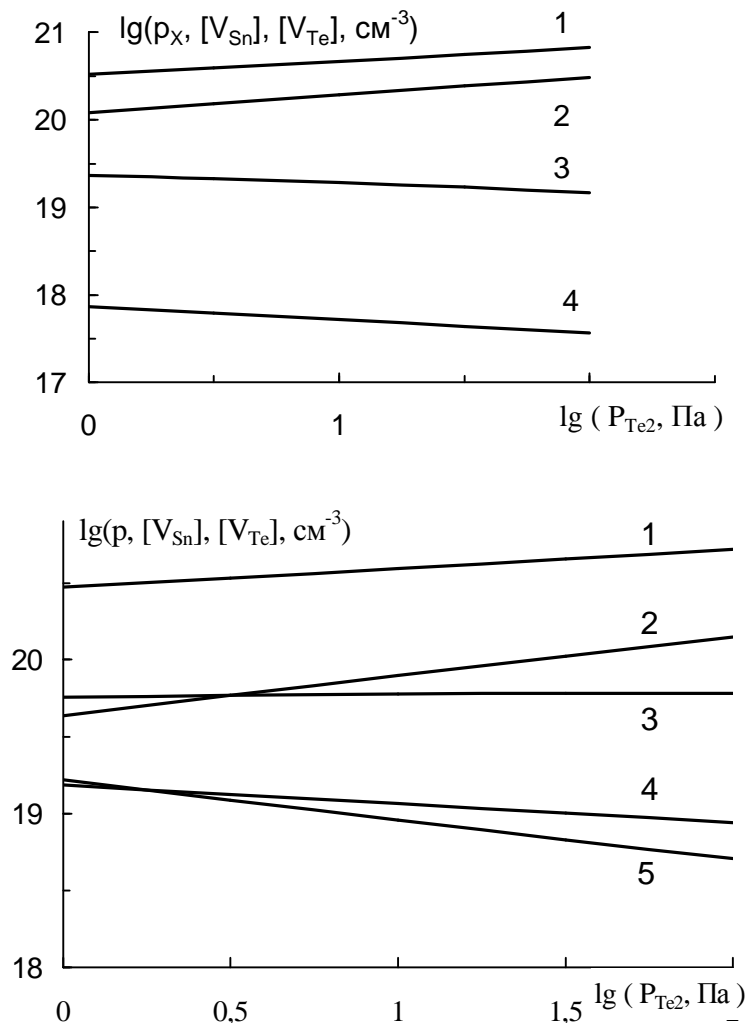


Рис. 3. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (2), $[V_{Sn}^{4-}]$ (3), електронів n (4) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (5) від парціального тиску пари телуру P_{Te2} при температурі відпалу: 547 а) – $T_B = 1000$ К, б) – $T_B = 600$ К.

концентрації носіїв струму і дефектів від температури відпалу і парціального тиску пари телуру наведено на рисунках 1-3.

Встановлено, що у межах області гомогенності з підвищенням температури відпалу холлівська концентрація дірок зменшується, що узгоджується з експериментом (рис. 1). Зростання парціального тиску пари телуру при незмінній температурі відпалу призводить до зростання концентрації дірок (рис. 3). При відпалі телуриду олова в умовах, коли матеріал насичується металом чи халькогеном, концентрація дірок визначається границями області гомогенності (рис. 1). Розрахунок концентрації дефектів показав, що у кристалах SnTe вакансії телуру $[V_{Te}^{2+}]$ утворюються у незначних кількостях і концентрація носіїв струму визначається в основному вакансіями олова. Причому, концентрація $[V_{Sn}^{2-}]$ із збільшенням температури спадає, а $[V_{Sn}^{4-}]$ зростає і при температурах близьких до температури плавлення значення концентрацій обох типів дефектів вирівнюється. При нижчих температурах переважають двократно заряджені вакансії олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (рис. 2).

Підвищення парціального тиску пари

телуру P_{Te_2} при незмінній температурі відпалу призводить до зростання концентрації дірок (рис. 3). При цьому зростає концентрація двократно $[V_{Sn}^{2-}]$ іонізованих вакансій олова, а концентрація чотирикратно іонізованих вакансій $[V_{Sn}^{4-}]$ спадає.

Висновки

1. Розроблені моделі квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів різного зарядового стану в кристалах телуриду олова.

2. Одержано аналітичні вирази для визначення холлівської концентрації дірок p_x , концентрації дірок p , електронів n та вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ $[V_{Te}^{2-}]$ через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} .

3. Показано, що в SnTe вакансії телуру утворюються у незначних кількостях і концентрація носіїв струму, в основному, визначається вакансіями олова, як дво-, так і чотирикратно іонізованими: $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$.

- 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).
- Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // *УФЖ*, **36**(11), сс. 1692-1713 (1991)
- В.Л. Кузнецов. Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств в системе Sn-Te // *Изв. РАН Неорган. материалы*. **32**(3), сс. 261-272 (1996)
- Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. (1975).
- Б.А. Волков, О.А. Панкратов. Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ // *Ж. эксперим. и теор. физики*. **75**(4), сс. 1362-1379 (1978).
- В.П. Зломанов, А.М. Гаськов. Собственные и примесные дефекты в соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ // *Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: Новые методики, легирование, критерии функциональной пригодности материалов*. Новосибирск, Ч.П. сс. 116-133 (1984).
- В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин, А.В. Ермолаев, С.М. Иркаев. Электрическая активность изоэлектронной примеси германия в халькогенидах свинца // *ФТП*, **31**(3), сс. 381-383 (1997)
- В.П. Зломанов. *P-T-x – диаграммы двухкомпонентных систем*. МГУ, М. (1980).
- Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. Квазіхімічний опис нестехіометрії телуриду олова // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(2), сс. 223-227 (2001).

D.M. Freik, V.V. Prokopiv, V.V. Boryk, Y.I. Dronyak
**Crystallochemistry of Own Atom Defects on
Lead Telluride Crystals**

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University,
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: prk@pu.if.ua*

The offered model of quazychemistry reactions of natural nuclear defects formation in tin telluride crystals with simultaneous existence one and two-charging defects behind Schottky four-charging tin vacancies.

It is receive analytic formulas to Hall hall concentration p_x , hall concentration p and electron concentration n , tin vacancies $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$ and tellurium $[V_{Te}^{2+}]$ above constants quazychemistry reactions of their formation K and parcial pressure of tellurium vapour P_{Te_2} .

УДК 621.315.592:535

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М.Писклинець
**Термодинамічний n-p-перехід у кристалах
 телуриду кадмію**

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
 вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

На основі квазіхімічного моделювання високотемпературної рівноваги дефектів при відпалі кристалів телуриду кадмію одержано аналітичний вираз для визначення парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічному n-p-переходу. Побудовані фазові діаграми рівноваги, визначені умови формування матеріалу n- і p-типу провідності із заданою концентрацією носіїв струму.

Ключові слова: телурид кадмію, дефекти, квазіхімія, константи рівноваги.

Стаття поступила до редакції: 10.11.2001; прийнята до друку 12.03.2002.

Вступ

Телурид кадмію характеризується високим квантовим виходом люмінесценції при фото- і катодозбудженні. Однак найбільший квантовий вихід можна одержати тільки в гомо-n-p-переходах. Для цього потрібно мати можливість отримувати матеріал як електронного так і діркового типу провідності. Тому дослідження термодинамічного n-p-перехід у кристалах телуриду кадмію є важливим не тільки з теоретичної точки зору, але і для практики.

В нелегованому телуриді кадмію тип і концентрація вільних носіїв заряду зумовлені власними точковими дефектами кристалічної ґратки: вакансіями металу і халькогену та міжвузловими атомами [1]. Ступінь відхилення від стехіометрії визначається умовами вирощування та обробки матеріалу (температура, тиск, склад пари). Для встановлення залежностей типу провідності і концентрації носіїв струму від

технологічних факторів використали метод квазіхімічного моделювання.

Квазіхімічний аналіз

58

Рівноважний стан власних атомних дефектів кристалів CdTe при їх термічному відпалі у парі кадмію можна описати системою квазіхімічних рівнянь (див. табл.). Тут: індекс V – пара; Cd_{Cd} – атоми у вузлі; Cd_i , Te_i – міжвузлові атоми; V_{Cd} , V_{Te} – вакансії кадмію і телуру відповідно; e^- – електрони; h^+ – дірки; -, + – знаки заряду.

У вибраній моделі реакція I описує збудження власної провідності, реакція II – рівновагу “пара кадмію – вакансії телуру”; реакції III і VI – рівновагу “пара кадмію – міжвузлові атоми кадмію і телуру” відповідно; реакція IV-V – рівновагу “пара кадмію – вакансії кадмію”; VII – повне рівняння електронейтральності.

Сумісний розв’язок системи рівнянь I-VI дає можливість визначити концентрацію дефектів через константи рівноваги K, парціальний тиск пари кадмію

P_{Cd} та концентрацію електронів n :

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду кадмію та їх константи рівноваги $K = K^0 \exp(-\Delta H / kT)$ [1].

/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см ⁻³ , Па)	Δ Н, еВ
	$0 \Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = np$	$5 \cdot 10^{39}$	1, 50
I	$Cd^V \Leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+}$	$K_8 = [V_{Te}^{2+}]P_{Cd}^{-1}$	$3 \cdot 10^{57}$	1, 47
II	$Cd^V \Leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [Cd_i^{2+}]n^2$	$8 \cdot 10^{60}$	2, 09

$$[V_{Te}^{2+}] = K_8 \cdot P_{Cd} / n^2. \quad (5)$$

$$[V_{Cd}^-] = K_{11} \cdot n / P_{Cd}; \quad (1)$$

$$[V_{Cd}^{2-}] = K_{10} \cdot n^2 / P_{Cd}; \quad (2)$$

$$[Te_i^-] = K_{12} \cdot n / P_{Cd}; \quad (3)$$

$$[Cd_i^{2+}] = K_9 \cdot P_{Cd} / n^2; \quad (4)$$

Маючи вирази для концентрації дефектів (1)-(5) і враховуючи умову повної електронейтральності (табл., VII), можна записати рівняння для визначення концентрації електронів n:

$$2 \cdot K_{10} \cdot n^4 + (K_{11} + K_{12} + P_{Cd}) \cdot n^3 - K_1 \cdot P_{Cd} \cdot n - 2 \cdot P_{Cd}^2 \cdot (K_8 + K_9) = 0. \quad (6)$$

Холлівську концентрацію носіїв струму n_x , що визначають на експерименті, знаходять з умови, що $n_x = n-p$. Оскільки $p = K_i/n$ (табл., I), тоді

$$n_x = n - K_i/n. \quad (7)$$

Маючи на увазі, що термодинамічний

n-p-перехід настає за умови $n = p$, з рівняння електронейтральності (табл., VII) одержимо вираз для парціального тиску кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічному p-n переходу:

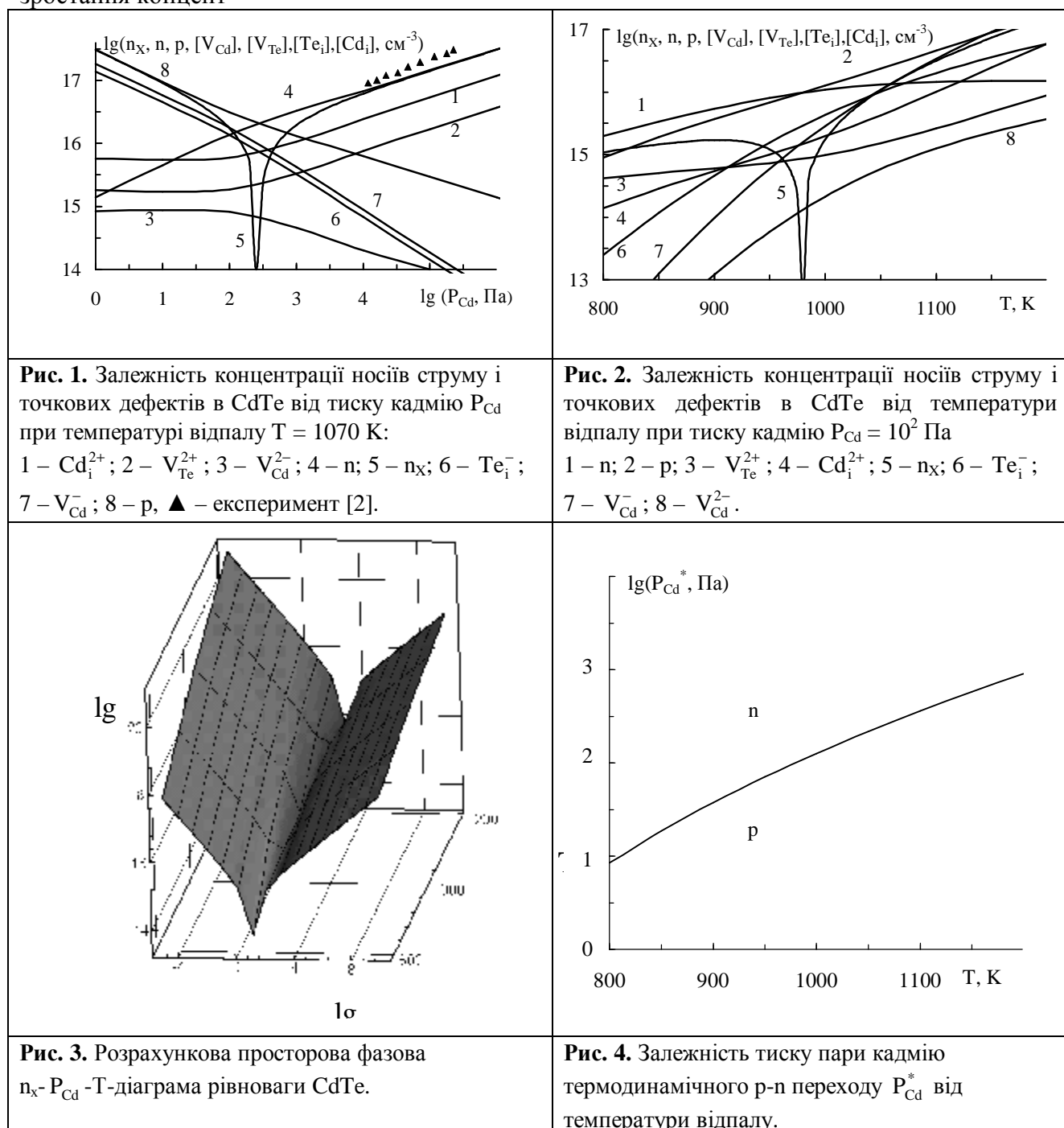
$$P_{Cd}^* = \left(\frac{(K_1)^{3/2} \cdot (K_{11} + K_{12} + 2 \cdot K_{10} \cdot (K_1)^{3/2})}{2 \cdot (K_8 + K_9)} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Обговорення результатів

Результати розрахунку, отримані на основі теоретичних моделей і експериментальні дані, наведені на рис. 1-4. Із графіків видно, що при відпалі кристалів CdTe змінюються не тільки концентрація холлівських носіїв струму, але і тип провідності. Результати теоретичного аналізу вказують на те, що

збільшення парціального тиску пари кадмію P_{Cd} (рис. 1), як і зниження температури відпалу T (рис. 2), зумовлюють топологічно ідентичні зміни. При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію P_{Cd} одержуємо матеріал р-типу провідності. Із збільшенням P_{Cd} спостерігається зменшення концентрації дірок p, інверсія провідності з p- на n-тип

(термодинамічний p-n-перехід) і подальше зростання концент-



рації електронів n (рис. 1). У випадку температурної залежності холлівської концентрації носіїв струму, при низьких значеннях температури відпалу T одержуємо матеріал n-типу провідності; із підвищення T спочатку відбувається спадання концентрації електронів n , аж до моменту настання n-p-переходу, а потім зростання концентрації дірок p (рис. 2).

Зауважимо, що підвищення

температури відпалу T зміщує значення парціального тиску кадмію, що відповідає термодинамічному p-n-переходу в сторону більш високих значень (рис. 3,4). При цьому, змінити тип провідності матеріалу змінюючи лише температуру відпалу T можна для інтервалу тисків кадмію 10 - 1000 Па. При тисках $P_{Cd} < 10$ Па одержуємо матеріал тільки p-типу, а при

$P_{Cd} > 1000$ Па – тільки n-типу провідності для всього інтервалу температур відпалу T (800-1200 K).

Висновки

На основі квазіхімічного моделювання високотемпературної рівноваги дефектів при відпалі кристалів телуриду кадмію одержано аналітичні вирази для визначення концентрацій носіїв струму і переважаючих атомних дефектів n , p , $[V_{Cd}^-]$, $[V_{Cd}^{2-}]$, $[Te_i^-]$, $[Cd_i^{2+}]$, $[V_{Te}^{2+}]$, а також парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічному n-p-переходу.

Розраховані, барична і температурна залежності концентрацій носіїв струму і переважаючих атомних дефектів.

Побудована просторова фазова діаграма рівноваги, що дозволяє знаходити значення технологічних факторів процесу відпалу кристалів CdTe (температура відпалу T , парціальний тиск пари кадмію P_{Cd}) для формування матеріалу n- і p-типу провідності із заданою концентрацією носіїв струму.

Д.М. Фрейк – д.х.н., професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики твердого тіла;

В.В. Прокопів – к.ф.-м.н, доцент кафедри фізики твердого тіла;

У.М. Писклинець – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- П.М. Фочук, О.О. Коров'янка, О.Е. Панчук. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 475 – 480 (2001).
- Е.С. Никонюк, О.Э. Панчук, П.И. Фейчук, Н.И. Кучма, Л.П. Щербак. Электрическая активность таллия в CdTe // *Неорганические материалы*, **22**(10), сс. 1646 – 1650 (1986).

D.M. Freik, V.V. Prokopiv, U.M. Pysklynetsj

Thermodynamic n-p-Junction in Cadmium Telluride Crystals

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: prk@pu.if.ua*

From quasi-chemical modeling of high temperature equilibrium of defects at an annealing of cadmium telluride crystals the analytical expression for definition of partial pressure a cadmium pair P_{Cd}^* , to meet the thermodynamic n-p-junction is obtained. Are constructed phase diagram of equilibrium, the conditions of materials formation of n- and p-type conductivity with known carriers concentration are determined.

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 підгратці. 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 п-р-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 постуила 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_i) і є відповідальними за електронну провідність. Надстехіометричні атоми телуру утворюють вакансії у підгратці металу (V_{Pb}) 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_i^+ і одно- та двозарядних вакансій свинцю V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} . Розрахунки залежності концентрації носіїв струму та температури термодинамічного п-р-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.

Квазіхімічне моделювання точкових дефектів

Стехіометричний склад телуриду свинцю можна

Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів...

Таблиця 1

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у кристалах телуриду свинцю

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K ⁰ , (см ⁻³ , Па)		ΔH, еВ	
			[7]	Знайдено в даній роботі	[7]	Знайден о в даній роботі
I	$Pb_{Pb} = Pb_i^0 + V_{Pb}^0$	$K_F = [V_{Pb}^0] \cdot [Pb_i^0]$	$6,40 \cdot 10_{47}$	$4,8 \cdot 10^{48}$	3,07	2,96
II	$Pb_i^0 = Pb_i^+ + e^-$	$K_a = [Pb_i^+] \cdot n / [Pb_i^0]$	$1,10 \cdot 10_{20}$	$1,25 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$,14	0,01
IIa	$Pb_i^0 = Pb_i^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [Pb_i^{2+}] \cdot n^2 / [Pb_i^0]$	$1,21 \cdot 10_{40}$	$1,56 \cdot 10^{30} \cdot T^3$,28	0,02
III	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + h^+$	$K_b = [V_{Pb}^-] \cdot p / [V_{Pb}^0]$	$1,10 \cdot 10_{20}$	$1,83 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$,14	0,01
IIIa	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Pb}^0]$	$1,21 \cdot 10_{40}$	$3,35 \cdot 10^{30} \cdot T^3$,28	0,02

змінювати, задавши парціальний тиск складових компонентів (свинець, халькогени) над твердою фазою чи температуру в методі двотемпературного 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 $[Pb_i^+]$, $[Pb_i^{2+}]$:

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

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

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

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

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

$$\text{де } R = K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2}$$

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

Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів...

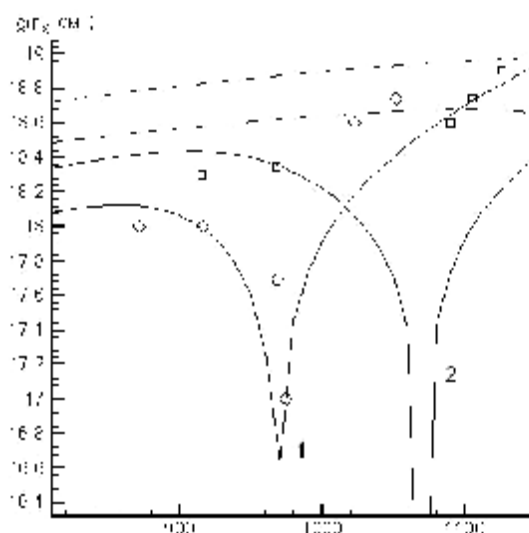


Рис. 1. Залежність холлівської концентрації вільних носіїв заряду від температури відпалу при парціальному тиску Te_2 : 1 – $p_{\text{Te}_2} = 0,086$ Па, 2 – сталих значеннях температури $p_{\text{Te}_2} = 1,206$ Па. (рис. 1, рис. 2).

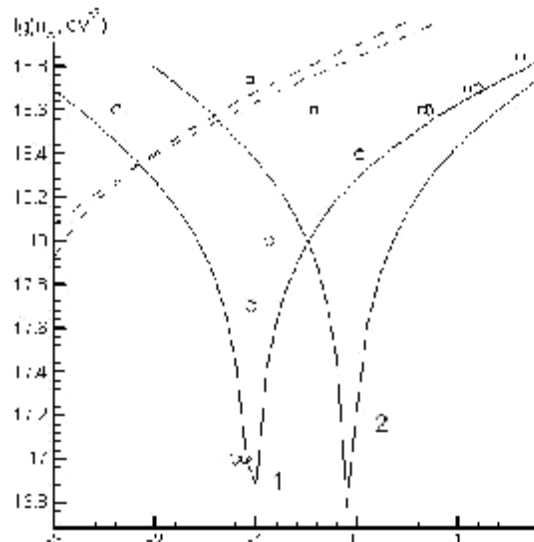


Рис. 2. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду від парціального тиску пари телуру при різних значеннях температури випалу: 1 – $T = 970$ К, 2 – $T = 1050$ К. формулою: $K_b = N_v \exp(-E_a / kT)$, де E_a – енергія іонізації акцепторних точкових дефектів; N_v – густина станів у валентній зоні $N_v = 2(2\pi m_{\text{pd}}^* kT / h^2)^{3/2}$ тут m_{pd}^* – ефективна маса дірок для густини станів екстремумів енергії.

Константи дефектів різного зарядового стану

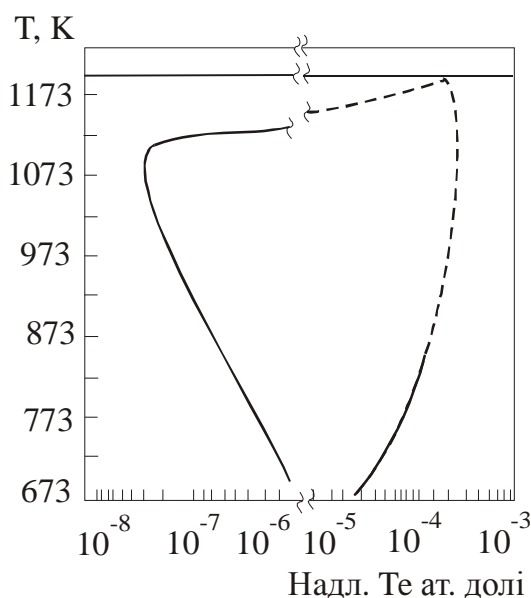


Рис. 3. Т-х- проекція системи Pb-Te поблизу сполуки PbTe

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.

Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів...

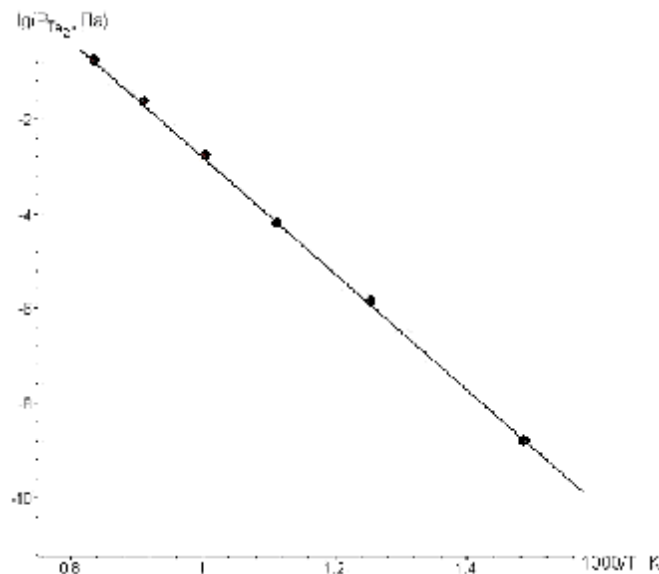


Рис. 4 Залежність парціального тиску пари телуру від оберненої температури при р-п-переході (р = n). Точки – експеримент [5]

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:

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

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 ΔH для констант наведені в таблиці 1.

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 двократно іонізовані вакансії свинцю V_{Pb}^{2-} (рис. 5 – крива 4). 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

Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів...

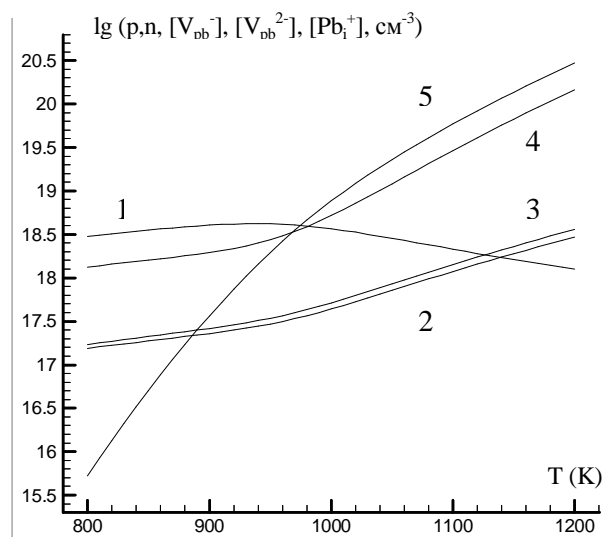


Рис. 5. Залежність концентрацій носіїв заряду та іонізованих дефектів від температури відпалу кристала розрахована теоретично при тиску пари телуру 0,086 Па

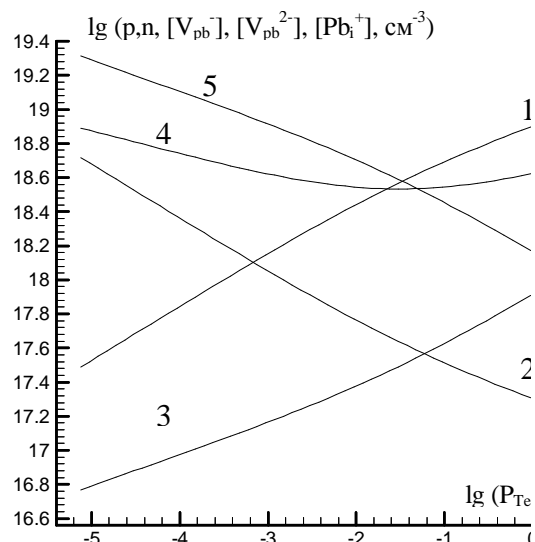


Рис. 6. Залежність концентрацій носіїв заряду та іонізованих дефектів від тиску пари телуру розрахована теоретично при температурі відпалу кристала 970 К

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

2). Це обумовлено зростанням концентрації одно- та двозарядних вакансій свинцю V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} (рис. 6 – крива 3, 4) і зменшенням концентрації міжвузлових атомів свинцю Pb_i^+ із збільшенням парціального тиску пари телуру (рис. 6 – крива 5).

твердого тіла

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

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

- 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).
- И.М. Раренко, Д.М. Фрейк. *Полупроводниковые материалы и приборы инфракрасной техники*. ЧДУ, Черновцы 98 с. (1980).
- Н.Х. Абrikосов, Л.Е. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с. (1975).
- Н.Х. Абrikосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. Наука, М. 219 с. (1975).
- В.П. Зломанов, А.В. Новоселові. *P-T-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген*. Наука, М. 207 с. (1987).
- 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).
- А.М. Гасков, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. Область гомогенности теллурида свинца // *Неорган. материалы*. **15**(8), сс.1476-1478 (1979)
- В.П. Зломанов, О.В. Матвеев, А.В. Новоселові. Физико-химическое исследование селенида свинца // *Вестник МГУ. Химия*, **5**, сс. 81-89 (1967).
- М.А. Рувінський, Д.М. Фрейк, 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).
- М.А. Рувинский, Д.М. Фрейк, 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).
- М.А. Рувинский. Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, Б.М. Рувинский. Влияние условий выращивания на дефектную подсистему в пленках теллурида свинца // *Фотоэлектроника*, **9**, сс. 40-42 (2000).
- Д.М. Фрейк, 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.

В.В. Прокопів¹, П.М. Фочук², І.В. Горічок¹, Є.В. Вержак²

Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуриду методом термодинамічних потенціалів

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

e-mail: ivan.petryk@rambler.ru, тел.: (03422) 59-60-75

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, Чернівці

Методом термодинамічних потенціалів розраховано концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в кристалах CdTe в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу (температура відпалу T , парціальний тиск пари кадмію P_{Cd}). Встановлено тип домінуючого виду дефектів у матеріалі n-типу та у матеріалі p-типу провідності. Також показано, що для всієї досліджуваної області T та P_{Cd} концентрації заряджених дефектів є більшими за концентрації нейтральних.

Ключові слова: термодинамічний потенціал, точкові дефекти, телурид кадмію.

Стаття поступила до редакції 11.11.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ

Точкові дефекти визначають основні електричні та фотоелектричні властивості напівпровідникових матеріалів. Тому важливою задачею матеріалознавства є визначення концентрації дефектів, та встановлення їх впливу на параметри кристалів.

В роботах [1-7] був проведений казіхімічний аналіз структури точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду, що пройшли високотемпературний відпал у парах компонентів. В роботах [8-10] дослідження структури точкових дефектів проводили з використанням теоретично визначених енергій утворення дефектів та зміни частоти коливань атомів в околі дефекту при його утворенні. Хоча такі розрахунки досить складні, а результати отримані різними авторами часто значно відрізняються один від одного, інтерес до таких робіт великий. Теоретичні розрахунки дозволяють краще зрозуміти фактори, що впливають на процеси дефектоутворення, а отже і ефективніше впливати на процеси приготування кристалів з наперед заданими властивостями.

В даній роботі застосувавши метод термодинамічних потенціалів з використанням теоретично розрахованих енергетичних параметрів дефектів розраховано дефектну структуру бездомішкових кристалів кадмій телуриду та пояснено експериментальні залежності концентрації

носіїв заряду від технологічних факторів двотемпературного відпалу (температури відпалу T , парціального тиску пари компоненту P_{Cd}).

Термодинамічний потенціал кристала

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі будемо визначати з умови рівноваги в гетерогенній системі при заданих тиску P і температурі T , якою є рівність хімічних потенціалів кожного компоненту у всіх фазах системи:

$$m_i^s = m_i^g, \quad (1)$$

або

$$dG_i^s / dN_i^s = dG_i^g / dN_i^g, \quad (2)$$

де G^s , N^s , G^g , N^g – термодинамічні потенціали Гібса і концентрації частинок у кристалі та газі відповідно, i – Cd, Te.

Енергія Гібса кристала

$$G = U_0 + \sum (H + F_{vib})[D] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k), \quad (3)$$

де H – ентальпія утворення нейтрального дефекту, F_{vib} – вільна коливна енергія дефекту, $[D]$ – концентрації дефекту D , n та p – концентрації електронів та дірок, E_C , E_V – енергія дна зони провідності та верху валентної зони, S_k – конфігураційна ентропія, S_n та S_p – ентропія електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні.

Сумування ведеться по всіх підгратках і всіх дефектах у підгратці. Ентальпії однократно та двократно йонізованих дефектів визначаються за формулами:

$$H_1 = H - \frac{Z}{|Z|} e_1; H_2 = H - \frac{Z}{|Z|} (e_1 + e_2), \quad (4)$$

де Z – зарядовий стан дефекту, e_1, e_2 – перший та другий рівні йонізації утвореного дефекту.

Ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S_k = k \ln(\prod W_j) = \sum k \ln(W_j) = \sum S_j, \quad (5)$$

де W_j – термодинамічна ймовірність j -ї підгратки. Для підгратки з кількома різними видами дефектів:

$$W_j = \frac{J!}{(J - \sum [D])! \prod [D]!}, \quad (6)$$

де J – концентрація вузлів у яких може утворитися дефект. Формула (6) значно спрощується якщо використати наближену формулу Стірлінга для факторіалу: $x! \approx x^x e^{-x}$.

Для електронів та дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)! n!}, W_p = \frac{N_V!}{(N_V - p)! p!}, \quad (7)$$

де

$$n = N_C e^{\frac{\mu}{kT}}, p = N_V e^{\frac{\mu + E_g}{kT}}, \quad (8)$$

N_C, N_V – густина станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно, E_g – ширина забороненої зони, μ – хімічний потенціал електронів, який відраховували від дна зони провідності, і визначали з рівняння електронейтральності:

$$N_C e^{\frac{\mu}{kT}} - N_V e^{\frac{\mu + E_g}{kT}} = \sum Z \cdot [D^z], \quad (9)$$

Сумування ведеться тільки по йонізованих дефектах. Тоді:

$$\mu = kT \times \ln \left(\frac{\sum Z [D] + \sqrt{(\sum Z [D])^2 + 4 N_C N_V \exp(-E_g / kT)}}{2 N_C} \right) \quad (10)$$

Хімічний потенціал дефекту, що дорівнює хімічному потенціалу компоненту взятому з знаком «+» або «-» в залежності від типу дефекту, визначали шляхом диференціювання енергії Гібса по концентрації дефектів.

$$\begin{aligned} \mu_{D_i}^s &= H_i - kT \ln \left(\frac{J - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \\ &+ \left[n \left(\frac{E_C}{kT} - \ln \left(\frac{N_C - n}{n} \right) \right) + p \left(\frac{E_V}{kT} + \ln \left(\frac{N_V - p}{p} \right) \right) \right] \times \\ &\times \frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z [D])^2 + 4 N_C N_V \exp(-E_g / kT)}} \end{aligned} \quad (11)$$

Хімічний потенціал газу [11]:

$$m^g = kT \ln P + m_0. \quad (12)$$

Для одноатомного газу Cd:

$$m_0 = kT (-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi m kT)^{3/2})). \quad (13)$$

Для двоатомного газу Te₂:

$$\begin{aligned} m_0 &= kT (-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi m kT)^{3/2})) + \\ &+ \ln(h^2 / 8 p^2 I kT) + \ln(h n / kT) \end{aligned} \quad (14)$$

m – маса атома або молекули, $I = ml^2$ – момент інерції молекули, l – відстань між ядрами молекули, ν – внутрішня частота коливань молекули.

Таким чином ми отримали систему рівнянь типу $\pm m_{D_i}^s = m_i^g$ для знаходження рівноважної концентрації дефектів. Задача знаходження розв'язку системи рівнянь еквівалентна задачі мінімізації будь якої зростаючої функції від абсолютних величин нев'язок $|\pm m_{D_i}^s - m_i^g|$ [12]. Основним критерієм при виборі цієї функції є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному відшукуванні мінімуму. Тому отриману нами систему рівнянь розв'язували шляхом мінімізації квадратичної функції від нев'язок:

$$L_{MIN} = \sum (\pm m_{D_i}^s - m_i^g)^2. \quad (15)$$

Координатами мінімуму функції L_{MIN} є рівноважні значення концентрацій дефектів при заданих тиску P та температурі T . Для знаходження концентрацій електронів та дірок використовували формули (8), де хімічний потенціал електронів визначали за формулою (10).

Основними атомними дефектами вважали вакансії і міжвузлові атоми кадмію і телуру: $V_{Cd}, V_{Te}, Cd_i, Te_i$. Кожен з цих дефектів може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений. Таким чином L_{MIN} є функцією дванадцяти змінних.

Складною задачею є розрахунок коливної енергії F_{vib} . В роботах [10] та [13] розраховані значення відрізняються між собою більш ніж у два рази. Ми визначали коливну енергію використовуючи наступні припущення. Кожен дефект по різному змінює частоту коливань навколишніх атомів. Однак, якщо вважати що при високих температурах всі атоми коливаються з однаковою частотою, то можна припустити, що утворення аніонної чи катіонної вакансії однаково змінить частоту коливань навколишніх атомів. Аналогічно можуть змінювати частоту коливань і міжвузлові атоми.

Коливна вільна енергія осцилятора згідно з [14] при високих температурах становить:

$$F_{vib} = 3kT \ln \left(\frac{T_q}{T} \right) - kT. \quad (16)$$

Тобто утворення дефекту, міжвузлового атома чи вакансії, призведе до збільшення або зменшення коливної енергії кристала на величину (16). Крім того, атоми в околі дефекту змінять частоту своїх коливань. Вважатимемо, що утворення вакансії

збільшує а утворення міжвузлового атома зменшує частоту коливань атомів

Зміна вільної енергії при зміні частоти коливань становить:

$$\Delta F_{vib} = x \cdot 3kT \ln \left(\frac{w}{w_0} \right), \quad (17)$$

де x – кількість атомів що змінили частоту своїх коливань.

Тоді повна зміна коливної вільної енергії:

$$F_{vib} = 3kT \ln \left(\frac{T_q}{T} \right) - kT + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{w}{w_0} \right). \quad (18)$$

Зміна частоти коливань атомів $\left(\frac{w}{w_0} \right)$ вибиралась

таким чином, щоб отримати найкраще узгодження розрахованих концентрацій вільних носіїв заряду з експериментально визначеними значеннями (табл. 1).

Використовуючи формулу (18) для визначення коливної енергії, розраховано концентрації точкових дефектів в залежності від температури відпалу T та парціального тиску пари кадмію P_{Cd} . Величини що використовувались для розрахунку наведено у

Таблиця 1

Зміна частоти коливань атомів

в околі дефектів

табл. 2.

Енергії утворення дефектів та енергії їх йонізації

Енергії утворення дефектів розраховані ab initio у роботах [8, 9] (табл. 3). У цих двох роботах кристал моделювався 32-атомною періодичною коміркою, в центр якої поміщали дефект. Основна відмінність у розрахунках між [8] та [9] полягає у виборі базисних функцій. У роботі [8] використовували базис

побудований на атомних хвильових функціях з $l \leq 5$, а у роботі [9] розрахунок проводили на базисі плоских хвиль.

Використання різних базисів зумовило те, що отримані енергії утворення дефектів значно відрізняються між собою. Нами для розрахунку використовувались значення з [9]. На нашу думку, визначена у [8] енергія утворення аніонної вакансії (5,56 eV) є завищеною, а енергія утворення міжвузлового атома кадмію (0,76 eV) – заниженою. Крім того, високі енергії утворення антиструктурних дефектів отримані у [9], на відміну від [8], можуть пояснити той факт, що концентрації цих дефектів є незначними.

У табл. 4 наведено експериментально визначені та теоретично розраховані положення енергетичних рівнів дефектів.

Для вакансії кадмію перший рівень йонізації за даними різних авторів становить $E_v + (\approx 0,06)$ [19, 21] або $E_v + (\approx 0,15-0,20)$ [8, 9]. Експериментально визначений рівень $E_v + (\approx 0,06)$ є одним з найінтенсивніших і автори пов'язують його з першим зарядовим станом катіонної вакансії. Рівень $E_v + (\approx 0,15)$ також спостерігається експериментально [19], однак не у всіх зразках і з меншою інтенсивністю. Розрахунки дають для першого зарядового стану значення 0,2 eV [8] та 0,15 eV [9]. У роботі [2] рівень $E_v + (\approx 0,15)$ приписується першому зарядовому стану міжвузлового атома телуру. Крім того, енергію йонізації близьку до 0,15 eV можуть мати деякі комплекси та домішкові атоми [9]. Другий зарядовий стан вакансії кадмію лежить в межах 0,6–0,8 eV [1, 8]. Але у роботі [27] визначено, що цей рівень знаходиться на $\approx 0,47$ eV вище від верху валентної зони. Оскільки точність визначення положення енергетичних рівнів квантовомеханічними методами є не достатньо високою, ми надавали перевагу тим значенням енергії йонізації які спостерігаються експериментально. Для вакансії катіона нами використані значення 0,06 eV та 0,8 eV відповідно для першого та другого зарядових станів. Даних про положення рівня йонізації міжвузлового атома телуру

Таблиця 2

Параметри, що використовувались при розрахунку

Параметр	Значення	Література
Внутрішня частота коливань молекули Te_2	$0,625102 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$	[16]
Відстань між ядрами у		

Таблиця 3

є дуже мало. Ми використали значення 0,15 еВ, що також використовувалося Черном [2], для першого рівня та 0,57 еВ для другого рівня йонізації.

У значеннях енергій йонізації міжвузлового атома кадмію, запропонованих різними авторами, великих розбіжностей нема. Рівні E_c ($\approx 0,02$) та E_c^- ($\approx 0,2$), що спостерігаються у матеріалі [20, 23], приписуються авторами відповідно першому та другому зарядовому стану міжвузлового атома кадмію. Розрахунок [8] дає приблизно такі ж результати (табл. 2.), і це є підтвердженням того, що ці значення можна вважати першим та другим рівнем йонізації Cd_i . Для вакансії телуру є кілька варіантів розташування енергетичних рівнів у забороненій зоні [2, 8, 9, 28, 29], і без додаткових досліджень важко однозначно визначити їх положення. Як вважав Черн [2], вакансія телуру створює мілкі донорні рівні. Але розрахунок [8, 9, 29] показує, що рівні йонізації V_{Te} є глибокими, а у роботі [27] автори вважають, що другий рівень йонізації знаходиться у валентній зоні. З такого великого спектра запропонованих значень нами були вибрані параметри розраховані в роботі [29].

вільних носіїв заряду у CdTe. Результати представлені на рисунках 1-4.

Як видно з рисунків 1 та 2, теоретично визначена концентрація електронів n задовільно описує експериментальні дані.

Домінуючим донорним дефектом у матеріалі n-типу, згідно з результатами наших розрахунків, є двократно заряджений міжвузловий атом кадмію Cd_i^{2+} при температурах $T > 870$ К та V_{Te}^{2+} при $T < 870$ К. (рис. 3, 4 крива 6, 9). В матеріалі p-типу спостерігається подібна картина. До температур $T \approx 1200$ К домінує однократно іонізована вакансія кадмію V_{Cd}^- , а при вищих температурах – Te_i^- .

Для всіх значень температури відпалу T та парціального тиску пари кадмію P_{Cd} домінуючі дефекти є зарядженими. Концентрації нейтральних дефектів є на один-два порядки нижчими ніж концентрації заряджених дефектів (рис. 3, 4). Таким чином не підтвердились результати розрахунків проведені у роботі [3], автори якої визначили, що у кристалах CdTe нейтральні дефекти є домінуючими.

Результати та обговорення

Використовуючи виведені формули проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів та

Таблиця 4

Енергетичні рівні дефектів у кристалах CdTe

V_{Cd}^-	V_{Cd}^{2-}			V_{Te}^+	V_{Te}^{2+}	Te_i	Te_i^{2-}	p
E_v +0,15	E_v +0,90	c^- 0,02*						
E_v +0,05		E c^- (0,14–		E_c -0,035		E_v +0,15*		

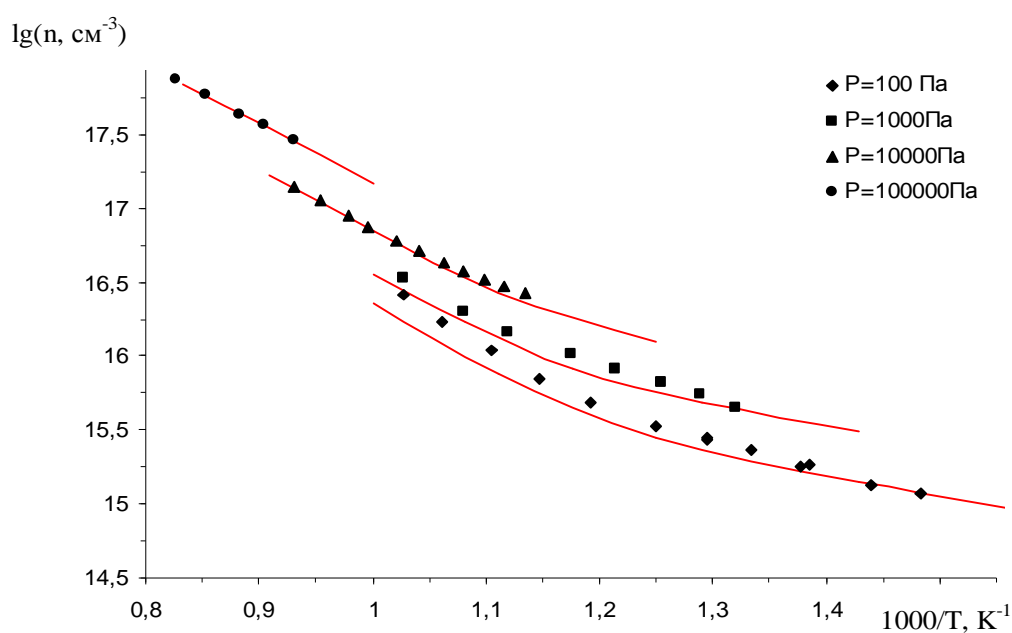


Рис.1. Залежність концентрації електронів від температури. Лінії – розрахунок, точки – експеримент.

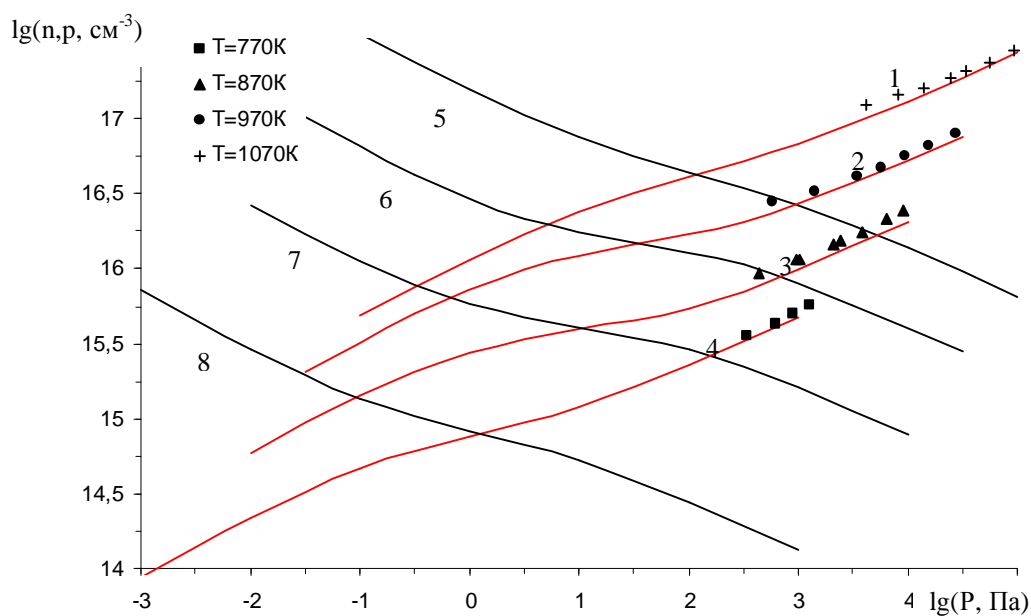


Рис. 2. Залежність концентрації електронів та дірок від парціального тиску пари кадмію. Лінії – розрахунок, точки експеримент (\square – $T = 870$ K, \circ – $T = 970$ K, Δ – $T =$

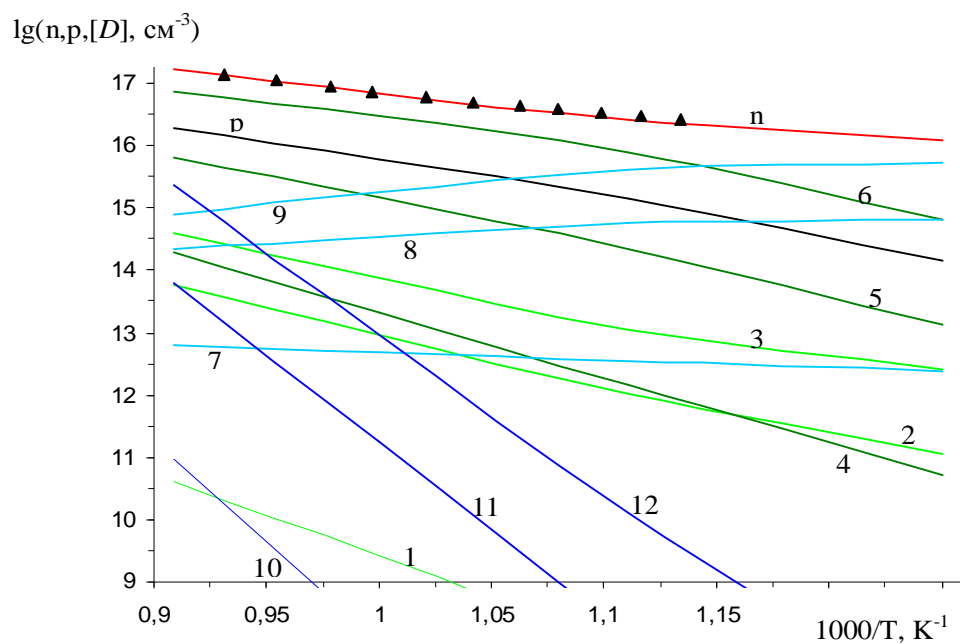
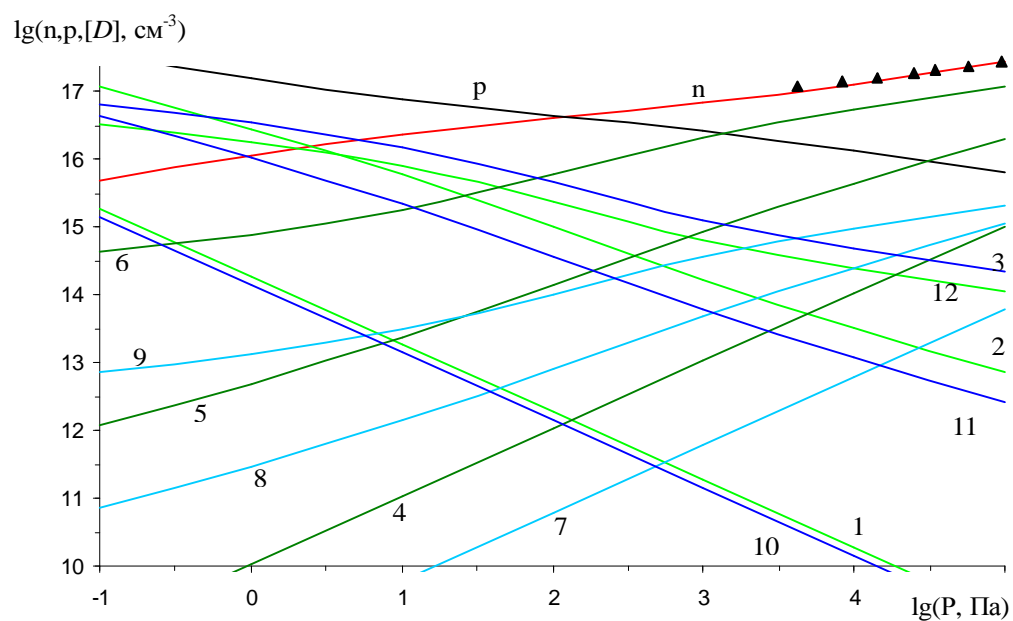


Рис. 3. Залежність концентрації точкових дефектів, електронів та дірок від температури відпалу при $P_{Cd}=10^4$ Па. 1 – V_{Cd}^0 , 2 – V_{Cd}^- , 3 – V_{Cd}^{2-} , 4 – Cd_i^0 , 5 – Cd_i^+ , 6 – Cd_i^{2+} , 7 – V_{Te}^0 , 8 – V_{Te}^+ , 9 – V_{Te}^{2+} , 10 – Te_i^0 , 11 – Te_i^- , 12 – Te_i^{2-} .



Висновки

Методом термодинамічних потенціалів розраховано концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в кристалах CdTe в залежності від технологічних параметрів двотемпературного відпалу (температура відпалу T , парціальний тиск пари кадмію P_{Cd}).

Встановлено, що домінуючим донорним дефектом в матеріалі n-типу є двократно заряджений міжвузловий атом кадмію Cd_i^{2+} при $T > 870$ К, та V_{Te}^{2+} при $T < 870$ К. В матеріалі p-типу до температур $T \approx 1200$ К домінує однократно іонізована вакансія кадмію V_{Cd}^- , а при вищих температурах – Te_i^- .

Також показано, що для всієї досліджуваної області T та P_{Cd} концентрації заряджених дефектів є більшими за концентрації нейтральних.

Прокопів В.В. – канд. фіз.-мат. наук, доцент;

Фочук П.М. – доктор хім. наук.

Горічок І.В. – аспірант;

Вержаск Є.В. – аспірант;

- D. de Nobel. Phase Equilibria and Semiconductors Properties of Cadmium Telluride. // *Phil. Res. Repts.*, **14**, pp.361-492 (1959).
- S.S. Chern, H.R.Vydyanath, F.A. Kroger. The defect structure of CdTe: Hall Data. // *Journal of solid state chemistry*, **14**, pp. 33-43 (1975).
- В.М. Глазов, Л.М. Павлова. Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий – теллур.// *Неорганические материалы*, **30**(5), ст. 629-634 (1994).
- P. Fochuk, O. Korovyanko, O. Panchuk. High-temperature point defect equilibrium in CdTe modeling. // *Journal of Crystal Growth*, **197**, pp. 603-606 (1999).
- П.М. Фочук, О.О. Коров'янка, О.Е. Панчук. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe. // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 475 – 480 (2001).
- П.М. Фочук, О.Е. Панчук, Л.П. Щербак. Природа домінуючих точкових дефектів у кристалах CdTe: Область насичення Cd. // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(1), сс. 136-141 (2004).
- Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець. Атомні дефекти та їх компенсація у чистому і легovanому телуриді кадмію. // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(3), сс. 547-555 (2004).
- M.A. Berding. Native defects in CdTe. // *Phys. Rev.*, **60**(12), pp.8943-8950 (1999).
- Su-Huai Wei and S. B. Zhang. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe. // *Phys. Rev. B.*, **66**, 155211-1-155211-10 (2002).
- R. Grill, J. Franc, P. Höschl, I. Turkevych, E. Belas, and P. Moravec. Semi-insulating Te-saturated CdTe. // *IEEE transactions on nuclear science*, **52**(5), pp.1925-1931 (2005).
- Ю.Б. Румер, М.Ш.Рывкин. Термодинамика, статистическая физики и кинетика, Наука, М. (1972).
- Г.Корн, Т.Корн. *Справочник по математике*, Наука, М. 831 с. (1977).
- Li Yujie, Ma Guoli, Jie Wanqi. Point defects in CdTe. // *Journal of Crystal Growth*, **256** pp. 266-275 (2003).
- Левич В.Г. *Курс теоретической физики*. Т1, Наука, М. (1969).
- M.A.Berding, M van Schilfgaarde, and A. Sher. First-principles calculation of native defect in $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$. // *Phys. Rev. B.*, **50**(3), pp. 1519-1534 (1994).
- Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов, Мир, М. (1972).
- С.А. Медведева. *Физика и химия соединений $A''B^{VI}$* , Мир, М. (1970).
- А.Н. Георгобиани, М.К. Шейкман. *Физика соединений $A''B^{VI}$* , Наука, М. (1986).
- В.С. Иванов, В.Б. Стопачинський, В.А. Чаплин. Дифференциальная спектроскопия локальных центров в CdTe. // *ФТП*, **5**(1), сс.101-105 (1971).
- А.В. Савицкий, В.И. Ткачук, П.Н. Ткачук. Электрические свойства экстрагированного теллурида кадмия. // *ФТП*, **26**(5), сс. 952-955 (1992).
- Н.В. Агринская, О.А. Матвеев, А.В. Никитин, В.А. Сладкова. Особенности краевой фотолуминесценции кристаллов CdTe-Cl. // *ФТП* **21**(4), сс.676-679 (1987).
- А.В. Савицкий, О.А. Парфенюк, М.И. Илашук, А.Й. Савчук, С.Н. Чупыра. Равновесные характеристики и низкотемпературная фотолуминесценция монокристаллов CdTe-Pb. // *ФТП* **38**(5), сс.516-521 (2004).
- Е.А. Боброва, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, А.Ф. Плотноков. Исследование глубоких электронных состояний в текстурированных поликристаллах p-CdTe стехиометрического состава методом DLTS. // *ФТП* **36**(12), сс. 1426-1431 (2002).
- В.Д. Попович, Г.М. Григорович, Р.М. Пелешак, П.М. Ткачук. Фізичні властивості напівізолюючих монокристалів CdTe-Cl, вирощених з газової фази. // *Журнал фізичних досліджень*, **6**(1), сс.86-90 (2002).
- О.А. Парфенюк, М.И. Илашук, К.С. Уляницкий, П.М. Фочук, О.М. Стрильчук, С.Г. Крилюк, Д.В. Корбутяк. Электрофизические свойства и низкотемпературная фотолуминесценция монокристаллов CdTe, легированных Si. // *ФТП*, **40**(2), сс.148-152 (2006).
- A. Kobayashi, O.F. Sankey, J.D. Dow. Chemical trends for defect energy levels in HgCdTe. // *Phys. Rev. B.*, **25**(10), pp. 6367-6379 (1982).
- B.K. Meyer, W. Stadler. Native defect identification in II-VI materials. // *Journal of Crystal Growth*, **161**, pp. 119-127 (1996).
- W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer. Optical investigation of defects in CdZnTe. // *Phys. Rev. B.*, **51**(16), pp. 10619-10630 (1995).

S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert. Vacancies in CdTe: experiment and theory. // *Physica B.*, **308-310** pp. 958-962 (2001).

V.V. Prokopiv¹, P.M. Fochuk², I.V. Gorichok¹, E.V. Vergak²

Description of Processes of Defects Creation in Undoped Crystals Cadmium Teluride by the Method of Thermodynamics Potentials

¹*Precairpathion National University named after V. Stefanyk, Shevchenko Str.,57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,
e-mail: prk@pu.if.ua*

²*Institute of Inorganic Chemistry, Chernivtsi University, Kotziubinskoho Str., 2, Chernivtsi, 274012, Ukraine*

The method of thermodynamics potentials expects concentrations of point defects and free transmitters of charge in the CdTe crystals depending on the technological factors of two-temperature to annealing (temperature of the T annealing, partial pressure of pair of the PCd cadmium). It is set that in material of n-type the internodal atom of cadmium is a dominant defect and in material of p-type is vacancy of cadmium. It is also shown that for all explored region of T and P_{Cd} concentration of the charged defects are anymore than concentrations of neutral.