

УДК 546.48'24:544.022.384.2
PACS NUMBER (s): 61.72.-Y, 61.72.BB, 61.72.JI.

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, М.В. Шевчук, Л.В. Туровська
**Власні точкові дефекти у п्लомбум телуриді
на межі області гомогенності**

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: goritchok@rambler.ru*

Використовуючи метод, що базується на мінімізації термодинамічного потенціалу системи „кристал-пара” як функції концентрації дефектів, в даній роботі розраховано рівноважні концентрації точкових дефектів, вільних носіїв заряду та ступінь відхилення від стехіометрії PbTe в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу (температури відпалу T та тиску пари телуру P_{Te}). Встановлено технологічні умови двотемпературного відпалу при яких формується матеріал n- або p-типу провідності.

Ключові слова: п्लомбум телурид, двотемпературний відпал, електричні властивості, точкові дефекти.

Стаття постуила до редакції 11.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Серед вузькощілинних напівпровідників п्लомбум телурид і тверді розчини на його основі займають особливе місце. З одного боку, вони мають ряд унікальних фізичних властивостей, що робить їх незамінним об'єктом для модельних досліджень, з іншого – широко застосовуються на практиці, зокрема для виготовлення приймачів і когерентних джерел ІЧ-випромінювання спектрального діапазону 3,0-50,0 мкм [1, 2]. Все це є наслідком нетривіального поєднання властивостей розглядуваного матеріалу. До них відноситься: пряма заборонена зона, величина якої може плавно варіюватись при створенні твердих розчинів, висока ефективність випромінювальної рекомбінації, великі значення статичної діелектричної проникності ($\epsilon \approx 400$), малі ефективні маси носіїв заряду ($\approx 10^{-2} m_0$). В результаті кулонівський потенціал заряджених домішок у PbTe практично повністю екранується і суттєво не впливає на рухливість носіїв заряду.

Пломбум телурид відноситься до сполук із значною областю гомогенності (рис. 1-2), що дозволяє змінювати в необхідному діапазоні всі основні електрофізичні параметри кристалів. Проте числові значення відхилення складу від стехіометрії з використанням існуючих методів кількісного аналізу не можуть бути визначені з задовільною точністю.

Основні методи дослідження хімічного складу передбачають проведення вимірювань при кімнатних температурах, тоді як дефектна підсистема формується при високих температурах. При використанні низькотемпературних досліджень для побудови лінії

солідусу для високих температур виникає потреба в цілому ряді припущень, правомірність яких наперед не очевидна [1].

При встановленні положення лінії солідусу шляхом високотемпературних електрофізичних досліджень синхронних з термічною обробкою кристалів, виникає потреба у використанні для аналізу результатів вимірів цілого ряду зонних та інших параметрів напівпровідника, відносно високотемпературних значень яких немає прямих надійних даних [1].

Таким чином, використання різних методик визначення концентрацій надлишкових компонентів (методи заморожених рівноваг або метод високотемпературних вимірювань, прямий хімічний аналіз або вимірювання ефекту Холла) і зумовлює значний розкид експериментальних даних (рис. 1). Як слідує з аналізу проведеного у [1], найвужча область гомогенності кристалів одержується при використанні традиційних непрямих методів її визначення, коли лінію солідусу будують на основі визначення низькотемпературних значень різних фізичних параметрів кристалів, приведених до деякого рівноважного стану при високих температурах. Найбільш широкою виявляється область гомогенності PbTe визначена шляхом високотемпературних вимірів коефіцієнтів Холла і питомої електропровідності, синхронних з термообробкою. Розбіжність між низькотемпературними та високотемпературними вимірюваннями можна пов'язати з переходом частини надлишкового компоненту у електронейтральний стан, наприклад у преципітати [1].

У даній роботі проведено розрахунок області гомогенності кристалів PbTe, використовуючи метод

термодинамічних потенціалів, що базується на розв'язку системи рівнянь рівноваги у двокомпонентній (Pb та Te) двофазній (кристал-пара) системі. Даний метод має ряд переваг перед традиційно використовуваним методом квазіхімічних реакцій Крегера,

оскільки дозволяє коректно враховувати в моделі електронейтральні дефекти та використовувати виведену статистику [3]. При розрахунку використовували вакансійну модель у аніонній та катіонній підгратках.

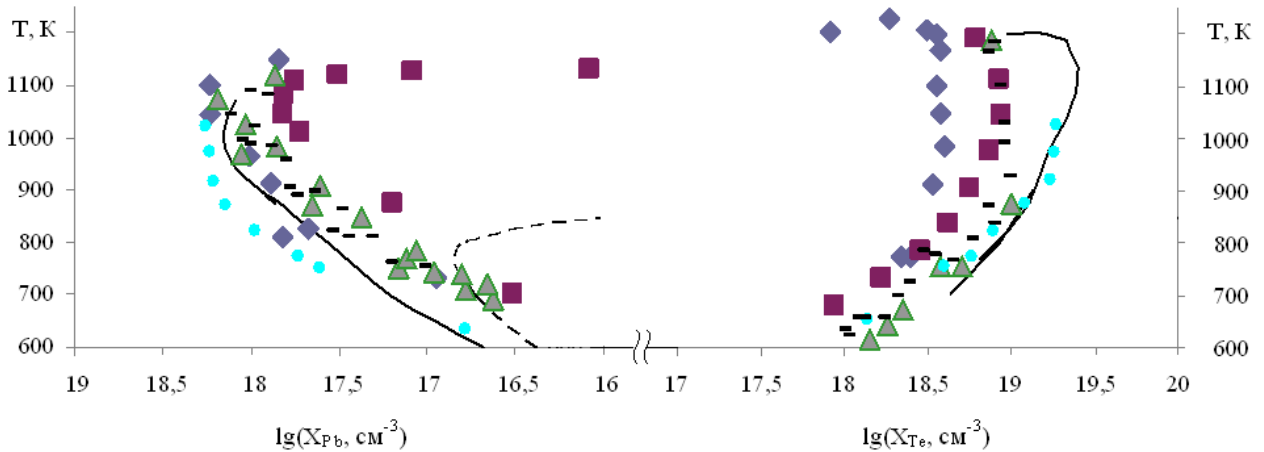


Рис.1. T-X_{Te} діаграма PbTe в області гомогенності сполуки. Криві – розрахунок (суцільна – з врахуванням залежності $m_c^*(n)$, штрихова – без врахування даної залежності), точки – експеримент (♦ – [4], ■ – [5], ▲ – [6], ● – [7], — – [8]).

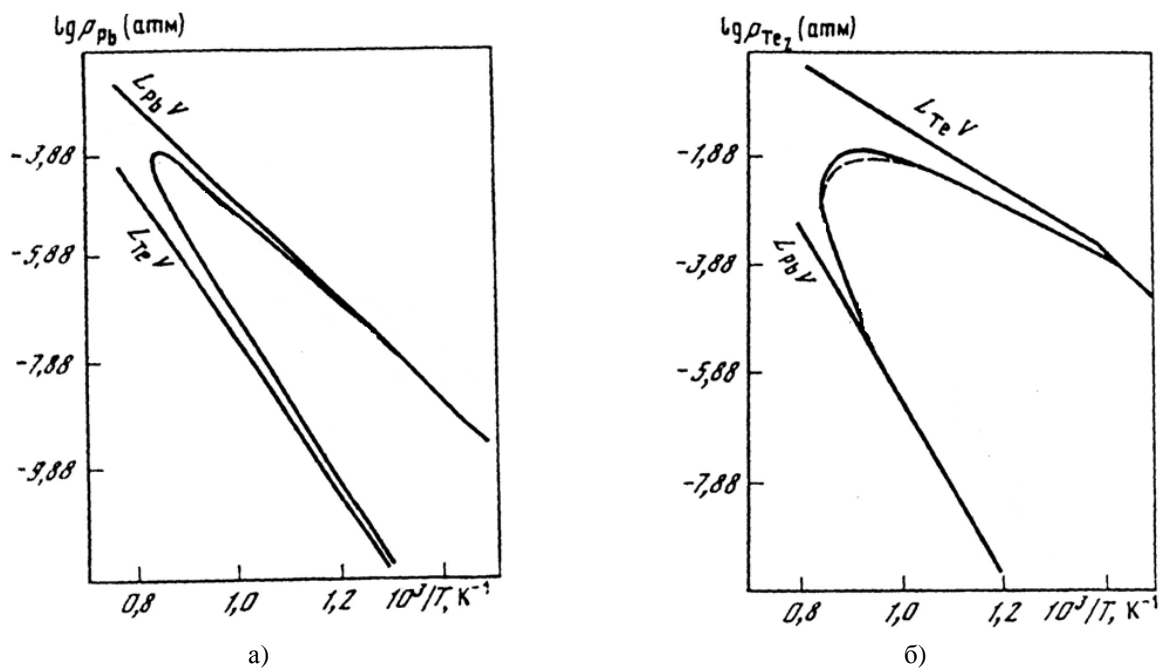


Рис.2. P_{Pb}-T (а) та P_{Te2}-T (б) діаграми PbTe. [9]

I. Особливості фізико-хімічних властивостей

Телурид свинцю кристалізується у структурі типу NaCl з параметом ґратки $a = 6,452 \text{ \AA}$ [10]. Ширина забороненої зони PbTe при $T \approx 0 \text{ K}$ становить $\approx 0.19 \text{ eV}$ [1, 2] (0.18 [11], 0.187 [12]), зростає з ростом температури зі швидкістю $4 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ [2, 11-13] і при $T = 300 \text{ K}$ $E_g = 0.315 \text{ eV}$ [1]. При $T \approx 400 \text{ K}$ ріст

ширини забороненої зони припиняється і становить $\approx 0,36 \text{ eV}$ [14].

Розрахунок показує, що головні екстремуми електронної та діркової зон у телурид свинцю розміщені на краю зони Бріллюена у напрямку (111) (точка L) (рис. 3). Аналіз концентраційної та температурної залежностей електричних і оптичних властивостей вказує на існування у PbTe другої валентної зони (зони важких дірок) з відносно великою ефективною масою (точка Σ) (рис. 3). Зона важких дірок вважа-

ється параболічною, а зона легких дірок описується моделлю Кейна [15]. Енергетична щільність між краями важких і легких дірок dE_V при низьких температурах дорівнює $\approx 0,17$ eV [14] і з ростом температури зменшується зі швидкістю $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ eV/K [6, 16-18] ($dE_V(120 \text{ K}) = 0.12-0.13$ eV [15], $dE_V(300 \text{ K}) = 0.05-0.08$ eV [15]), так що енергетичний проміжок між краями зони провідності і зоною важких дірок залишається незмінним (рис. 4). Таким чином при $T > (\approx 450) \text{ K}$ заборонена зона телуриду свинцю стає непрямою. Зростання ролі зони важких дірок при рості температури призводить до росту відносної концентрації важких дірок, внаслідок чого зростає середня ефективна маса дірок [19].

Ефективна маса електронів та легких дірок проявляє залежність як від температури [11] так і від концентрації самих носіїв [20] (рис.5-7). Температурна залежність ефективної маси для легких дірок і електронів може бути описана функцією [11]:

$$m^* = m_0^* \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \quad (1)$$

Для концентраційної залежності ефективної маси електронів у [20] запропоновано вираз:

$$m^* = m_0 \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right) \quad (2)$$

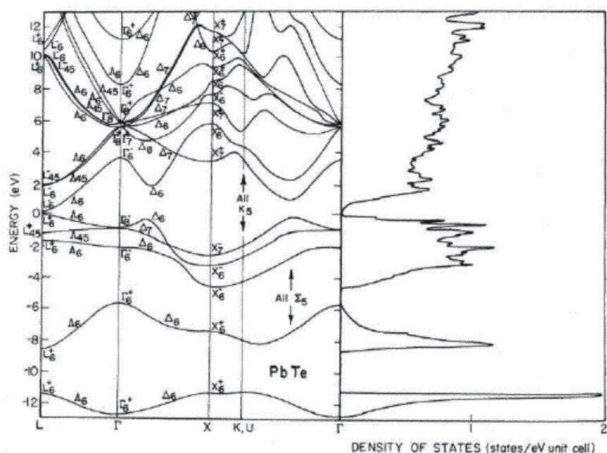


Рис. 3. Зонна структура і густина станів телуриду свинцю обчислені методом псевдопотенціалу [14].

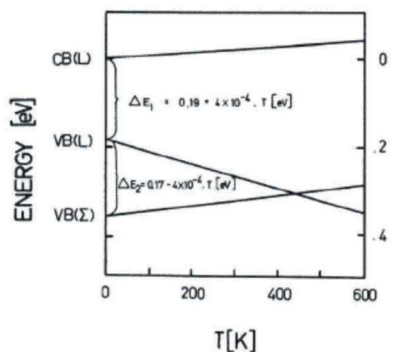


Рис. 4. Температурна залежність енергії дна зони провідності $CB(L)$, стелі валентної зони легких дірок $VB(L)$ та стелі валентної зони важких дірок $VB(\Sigma)$ у кристалах $PbTe$ [14].

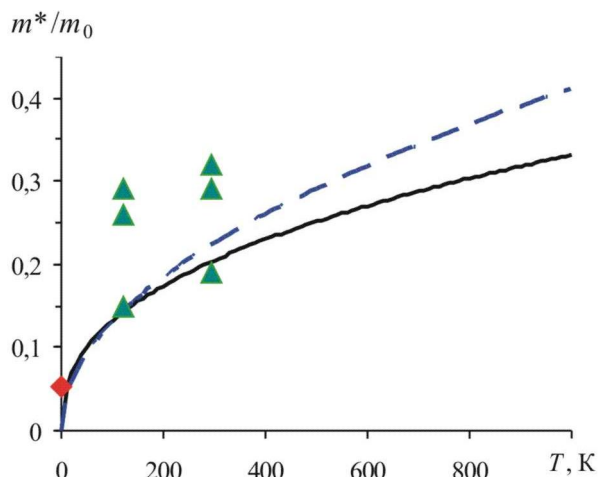


Рис.5. Залежність ефективної маси легких дірок від температури для $PbTe$. Точки – експеримент (\blacktriangle – [15], \blacklozenge – [21]), штрихова крива – апроксимація функцією (1) ($T_0 = 100$, $\alpha = 0.5$, $m_0^* = 0.13m_0$ [22]), суцільна крива – апроксимація функцією (1) ($T_0 = 120 \text{ K}$, $\alpha = 0.4$, $m_0^* = 0.142m_0$ [11]).

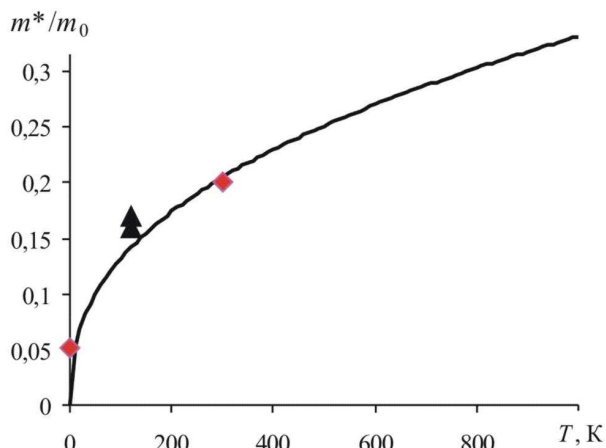


Рис.6. Залежність ефективної маси електронів від температури для $PbTe$. Точки – експеримент \blacktriangle – [23], \blacklozenge – [21]), крива – апроксимація функцією (1) ($T_0 = 120 \text{ K}$, $\alpha = 0.4$, $m_0^* = 0.142m_0$ [11]).

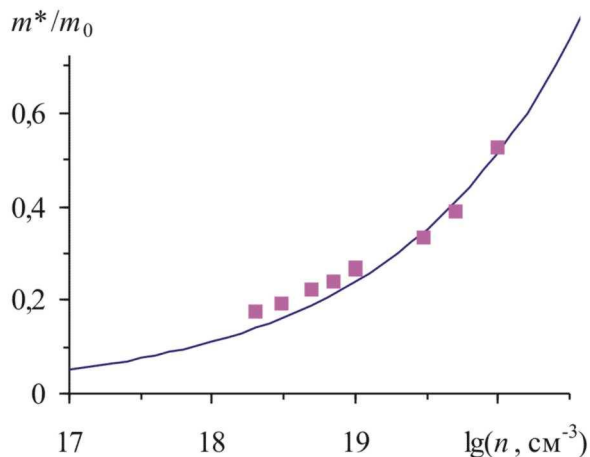


Рис.7. Залежність ефективної маси електронів від їх концентрації для $PbTe$. Точки – експеримент [20], крива – апроксимація функцією (16).

II. Рівняння рівноваги у системі „кристал – пара”

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі безпосередньо визначали з системи рівнянь, що описують рівновагу в гетерогенній багатокомпонентній системі при заданих тиску P і температурі T [24]:

$$\mu_i^s = \mu_i^g \quad (3)$$

де $\mu_i^{(g)}$ – хімічний потенціал i -го компоненту ($i = \text{Pb}, \text{Te}$) у парі g чи кристалі s .

Хімічний потенціал пари [25]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (4)$$

Для одноатомного газу Pb :

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2})).$$

Для двоатомного газу Te_2 :

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2}) + \ln(h^2 / 8\pi^2 I kT) + \ln(h\nu / kT))$$

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

Для визначення хімічних потенціалів дефектів, що дорівнюють хімічному потенціалу компоненту взятому зі знаком «+» або «-», у кристалі використовували процедуру диференціювання енергії Гіббса G по концентрації дефекту. Енергію Гіббса представляли у вигляді:

$$G = G_0 + \sum (E + F_{\text{vib}})[D] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k),$$

де G_0 – енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів, E – енергія утворення 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 стелі валентної зони, S_k – конфігураційна ентропія, S_n , S_p – ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні. Сумування ведеться по всіх підгратках і всіх дефектах у підгратці.

Енергії однократно та двократно йонізованих дефектів визначаються за формулами:

$$E_1 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} \varepsilon_1; \quad E_2 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2),$$

де E_0 – енергія утворення нейтрального дефекту, Z – зарядовий стан дефекту, ε_1 , ε_2 – перший та другий рівні йонізації утвореного дефекту.

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні дефекту:

$$F_{\text{vib}} = \pm \left\{ 3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right).$$

x – кількість атомів що змінили частоту своїх коливань з ω_0 на ω .

Ентропію визначали за законом Больцмана:

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

де W_j – термодинамічна ймовірність j -ї підгратки.

Для підгратки з кількома різними видами дефектів:

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

де N_j – концентрація вузлів у яких може утворитися дефект.

Для електронів, легких та важких дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_c!}{(N_c - n)! n!},$$

$$W_{p,l} = \frac{N_{v,l}!}{(N_{v,l} - p_l)! p_l!}, \quad W_{p,h} = \frac{N_{v,h}!}{(N_{v,h} - p_h)! p_h!},$$

де N_c , $N_{v,l}$, $N_{v,h}$ – густини станів у зоні провідності, зоні легких та важких дірок відповідно.

Концентрації електронів, легких та важких дірок розраховувались за формулами:

$$n = \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} a e^{b \frac{\mu}{kT}}, \quad p_l = \left(\frac{2\pi m_{h,l}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} a e^{-b \frac{\mu + E_{g,l}}{kT}},$$

$$p_h = \left(\frac{2\pi m_{h,h}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} a e^{-b \frac{\mu + E_{g,h}}{kT}},$$

де коефіцієнти a та b – поправки, що враховують ступінь виродження носіїв і враховуються чисельно при апроксимації інтеграла Фермі, $E_{g,l}$ – ширина забороненої зони між зоною легких дірок і зоною провідності, $E_{g,h}$ – ширина забороненої зони та між зоною важких дірок і зоною провідності.

Враховуючи, що ефективна маса електронів залежить від їх концентрації за законом (2), та припускаючи, що аналогічна залежність справедлива і для ефективної маси легких дірок, матимемо:

$$n = \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} a e^{b \frac{\mu}{kT}} \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right)^{3/2},$$

$$p_l = \left(\frac{2\pi m_{h,0,l}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} a e^{-b \frac{\mu + E_{g,l}}{kT}} \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right)^{3/2},$$

$$p_h = \left(\frac{2\pi m_{h,h}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} a e^{-b \frac{\mu + E_{g,2}}{kT}}.$$

Хімічний потенціал електронів μ може бути визначений з рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] = \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} a e^{b \frac{\mu}{kT}} \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right)^{3/2} - \left[\left(\frac{2\pi m_{h,0,l}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} a e^{-b \frac{\mu + E_{g,l}}{kT}} \left(1 + \frac{2\mu}{E_{g,l}} \right)^{3/2} - \left(\frac{2\pi m_{h,h}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} a e^{-b \frac{E_{g,h} + \mu}{kT}} \right].$$

Сумування проводиться по всіх йонізованих дефектах.

У такому вигляді дане рівняння не може бути розв'язане аналітично, тому для спрощення цієї задачі експериментальні дані [20] були апроксимовані функцією (рис. 7):

$$\frac{m^*}{m_{c,0}^*} = \alpha n^\beta = 0,111 \cdot 10^{-6} \cdot n^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

Враховуючи (5):

$$n = a \cdot \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\alpha n^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{b\mu}{kT}}$$

Або

$$n = N_c \cdot a e^{\frac{b\mu}{kT}},$$

де

$$N_c = a \cdot N_{c,0}^2 \cdot \alpha^3 \cdot e^{\frac{b\mu}{kT}}, N_{c,0} = \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Аналогічно для легких дірок:

$$p_i = N_{v,i} a e^{-\frac{b(\mu + E_{g,i})}{kT}},$$

де

$$N_{v,i} = a \cdot N_{v,0,i}^2 \cdot \alpha^3 \cdot e^{-\frac{b(\mu + E_{g,i})}{kT}}, N_{v,0,i} = \left(\frac{2\pi m_{h,0,i}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

З врахуванням отриманих виразів повне рівняння електронейтральності:

$$\sum ZD = \alpha^3 a^2 N_{c,0}^2 e^{\frac{2b\mu}{kT}} - \left[\alpha^3 a^2 N_{v,0,1}^2 e^{-\frac{2b(E_{g,1} + \mu)}{kT}} + a N_{v,h} e^{-\frac{b(E_{g,h} + \mu)}{kT}} \right]$$

Даний вираз можна привести до вигляду:

$$\alpha^3 a^2 N_{c,0}^2 \left(e^{\frac{b\mu}{kT}} \right)^4 - \sum ZD \cdot \left(e^{\frac{b\mu}{kT}} \right)^2 - a N_{v,h} e^{-\frac{b(E_{g,h} + \mu)}{kT}} \left(e^{\frac{b\mu}{kT}} \right)^1 - \alpha^3 a^2 N_{v,0,1}^2 e^{-\frac{2b(E_{g,1} + \mu)}{kT}} = 0$$

Отримане рівняння є поліномом четвертого степеня, яке може бути розв'язане аналітично для двох частинних випадків: випадку низьких температур (коли визначальними є вплив зони провідності та зони легких дірок) та випадку високих температур (коли визначальними є вплив зони провідності та зони важких дірок).

Так, при низьких температурах, коли впливом зони важких дірок можна знехтувати, рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$\sum ZD = \alpha^3 a^2 N_{c,0}^2 e^{\frac{2b\mu}{kT}} - \alpha^3 a^2 N_{v,0,1}^2 e^{-\frac{2b(E_{g,1} + \mu)}{kT}} \quad (6)$$

Звідки хімічний потенціал електронів:

$$\mu = \frac{1}{2b} \times \left[kT \ln \left(\frac{\sum ZD + \sqrt{(\sum ZD)^2 + 4\alpha^6 a^2 N_{c,0}^2 \cdot N_{v,0,1}^2 e^{-\frac{2b(E_{g,1} + \mu)}{kT}}}}{2\alpha^3 a^2 N_{c,0}^2} \right) \right]$$

При високих температурах можна знехтувати впливом зони легких дірок. Тоді рівняння електро-

нейтральності матиме вигляд:

$$\sum ZD = \alpha^3 a^2 N_{c,0}^2 e^{\frac{2b\mu}{kT}} - a \cdot N_v e^{-\frac{E_g + \mu}{kT}} \quad (7)$$

Звідки

$$\mu = \frac{1}{b} \cdot kT \cdot \ln \left(\frac{\frac{1}{6} \left\{ 108B + 12\sqrt{-12A^3 + 81B^2} \right\}^{\frac{1}{3}}}{+2A \left\{ 108B + 12\sqrt{-12A^3 + 81B^2} \right\}^{\frac{1}{3}}} \right),$$

де

$$A = \frac{\sum ZD}{\alpha^3 a^2 N_{c,0}^2}, B = \frac{a N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}{\alpha^3 a^2 N_{c,0}^2}$$

Отже, враховуючи, що хімічний потенціал дефекту у кристалі визначається як

$$\mu_{D_i} = \frac{\partial G}{\partial D_i} = E + F_{vib} + E_c \frac{dn}{dD_i} - E_v \frac{dp}{dD_i} - T \left(\frac{dS_n}{dD_i} + \frac{dS_p}{dD_i} + \frac{dS_k}{dD_i} \right),$$

отримаємо:

для низьких температур –

$$\mu_{D_i}^s = E_i + F_{vib,i} - kT \ln \frac{N - \sum D}{D} + \left[n \left\{ E_c - kT \left(\ln \frac{N_c - n}{n} - \frac{N_c}{2n} \ln \frac{N_c - n}{N_c} \right) \right\} + p \left\{ E_v + kT \left(\ln \frac{N_{v,i} - p}{p} - \frac{N_{v,i}}{2p} \ln \frac{N_{v,i} - p}{N_{v,i}} \right) \right\} \right] \cdot \frac{2b}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial D} \quad (8)$$

для високих температур –

$$\mu_{D_i}^s = E_i + F_{vib,i} - kT \ln \left(\frac{N_j - \sum [D]}{[D]} \right) + \left[2n \left(E_c - kT \left(\ln \frac{N_c - n}{n} - \frac{N_c}{2n} \ln \frac{N_c - n}{N_c} \right) + p \left(E_v + kT \left(\ln \frac{N_{v,i} - p}{p} \right) \right) \right) \right] \cdot \frac{b}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial D} \quad (9)$$

Таким чином для розрахунку рівноважної концентрації точкових дефектів при двотемпературному віддалі розв'язується система рівнянь типу (3), в якій хімічні потенціали визначаються з рівнянь (4) та (9). Кожне таке рівняння записується для всіх точкових дефектів, що присутні у кристалі. Систему рівнянь розв'язували шляхом мінімізації квадратичної функції від нев'язок за допомогою математичного пакету MAPLE.

III. Розрахунок концентрацій точкових дефектів при гартуванні

Для визначення концентрацій точкових дефектів у загартованих кристалах вважалося, що сумана концентрація точкових дефектів одного виду при гартуванні не змінюється, а залишається такою ж, як і при високій температурі:

$$V_{Pb}^0 + V_{Pb}^{-1} + V_{Pb}^{-2} = V_{Pb}, V_{Te}^0 + V_{Te}^+ + V_{Te}^{+2} = V_{Te},$$

Проте при низьких температурах змінюється співвідношення між концентраціями різних зарядових станів дефекту одного виду.

За таких умов концентрації вакансій можуть бути визначені використовуючи формули:

$$f^0 = \frac{g_0}{g_0 + g_1 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 - \mu}{|Z| kT}\right) + g_2 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\mu}{|Z| kT}\right)},$$

$$f^1 = \frac{g_1 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 - \mu}{|Z| kT}\right)}{g_0 + g_1 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 - \mu}{|Z| kT}\right) + g_2 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\mu}{|Z| kT}\right)},$$

$$f^2 = \frac{g_2 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\mu}{|Z| kT}\right)}{g_0 + g_1 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 - \mu}{|Z| kT}\right) + g_2 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\mu}{|Z| kT}\right)}.$$

Тут g_0, g_1, g_2 та $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ – фактор виродження та енергетичне положення рівня нейтрального, однократно та двократно йонізованого дефекту. Тоді концентрації дефектів:

$$V_{Te}^0 = V_{Te} \cdot f^0, \quad V_{Te}^{+1} = V_{Te} \cdot f^1, \quad V_{Te}^{+2} = V_{Te} \cdot f^2. \quad (10)$$

Аналогічно для вакансій металу:

$$V_{Pb}^0 = V_{Pb} \cdot f^0, \quad V_{Pb}^{-1} = V_{Pb} \cdot f^1, \quad V_{Pb}^{-2} = V_{Pb} \cdot f^2. \quad (11)$$

Використовуючи рівняння (10) та (11), а також рівняння електронейтральності для випадку низьких температур у вигляді (6) отримуємо систему рівнянь для визначення концентрацій дефектів та хімічного потенціалу електронів, використовуючи який легко визначити концентрації вільних електронів та дірок.

IV. Енергії утворення та йонізації точкових дефектів

Енергії йонізації дефектів приймалися рівними значенням отриманим у [26]. Зокрема, у [26] встановлено, що положення рівнів заселеності вакансій визначаються міжелектронною взаємодією. Остання враховувалась у рамках обмеженого наближення Хартрі-Фока. Виявилось, що міжелектронна взаємодія сильно трансформує раніше запропоновану модель Паради і Пратта [27]. Так, наприклад, V_{Pb} у PbTe приводить до виникнення енергетичного рівня у забороненій зоні, який відсутній в одноелектронній теорії. Незначною варіацією параметрів моделі можна добитися точного співпадання рівня заселеності вакансії свинцю з відомим експериментальним значенням на 75 меВ нижче зони провідності телуриду свинцю [26]. Експеримент також вказує на акцепторний характер цього рівня [26].

Основний результат розрахунку, проведеного у [26] без підгоночних параметрів, полягає в тому, що

він передбачає існування рівнів перезарядки вакансій в A^4B^6 поблизу країв дозволених зон.

Визначений у роботі рівень $E_C - 0,075$ eВ відповідає переходу V_{Pb} з однократного в двократний акцепторний стан, а рівень $E_C + \approx 0,2$ eВ – переходу V_{Te} з однократного в двократний донорний стан. Рівні нейтральних станів вакансії металу $E_V - \approx 0,8$ eВ і вакансії халькогену $E_C + \approx 0,7$ eВ лежать далеко від країв забороненої зони.

Варто зазначити, що у роботі [13] методом низькотемпературної калориметричної спектроскопії в полікристалічних зразках n-PbTe з незначним ($\approx 0,1$ ат %) надлишком свинцю виявлена δ -подібна особливість у густині станів зони провідності, інтерпретована як вузька ($\approx 0,01$ eВ) смуга резонансних станів, пов'язаних з вакансійними дефектами у аніонній підгратці досліджуваних зразків. Оцінка енергетичного положення вакансійного рівня над краєм зони провідності на основі даних про залежність $\varepsilon_F(n)$ для PbTe при $T = 77$ K дає величину $\varepsilon_1(V_{Te}) = 165 \pm 15$ меВ, що добре узгоджується з результатами розрахунку [26].

При розрахунку концентрацій точкових дефектів, вважали, що з ростом температури енергія йонізації дефекту зростає пропорційно збільшенню відстані між зоною провідності та зоною легких дірок.

Енергії утворення точкових дефектів були прийняті рівними значенням отриманим у роботі [28] ($E_0(V_{Pb}) = 2.48$ eВ, $E_0(V_{Te}) = 1.94$ eВ), які водночас є близькими до значень отриманих у [29] ($E_0(V_{Pb}) = 2.187$ eВ, $E_0(V_{Te}) = 2.135$ eВ). Проте, такий вибір не дозволив кількісно правильно пояснити експериментальні дані. Тому значення енергій утворення вважали варіаційним параметром. Також варіаційними параметрами вважали зміни частот коливань атомів в околі дефектів, оптимальні значення яких приведені у табл. 1.

Таблиця 1

Енергетичні параметри точкових дефектів у кристаллах PbTe

	V_{Pb}	V_{Te}
E_0 , eВ	4,18	3,19
ε_1 , eВ [26]	$E_C - 0,075$	$E_C + 0,165$
ε_2 , eВ [26]	$E_V - 0,8$	$E_C + 0,7$
x	6	6
ω/ω_0	2,90	4,00

Таблиця 2

Основні параметри кристалів PbTe

Параметр	Значення	Література
Внутрішня частота коливань молекули Te ₂	$0,625102 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$	[31]
Відстань між ядрами у молекулі Te ₂	$2,59 \cdot 10^{-10} \text{ м}$	[31]
Константа $K = P_{\text{Te}_2}^{1/2} P_{\text{Pb}}$	$K = 10^{(-17720/T+9.54)} \cdot (101325)^{3/2}, \text{ Па}^{3/2}$	[9]
$E_g(0 < T < 300), \text{ eV}$	$0.18 + 4 \cdot 10^{-4} \cdot T$	[7]
$E_g(T > 400), \text{ eV}$	0.38	[17]
Ефективна маса електронів	$0.142 \cdot m_0 \cdot (T/120)^{0.4}$	[7]
Ефективна маса дірок легких	$0.142 \cdot m_0 \cdot (T/120)^{0.4}$	[7]
Ефективна маса дірок важких	$1.10 \cdot m_0$	[16]
Температура Дебая	$T_\theta = 125 \text{ К}$	[10]

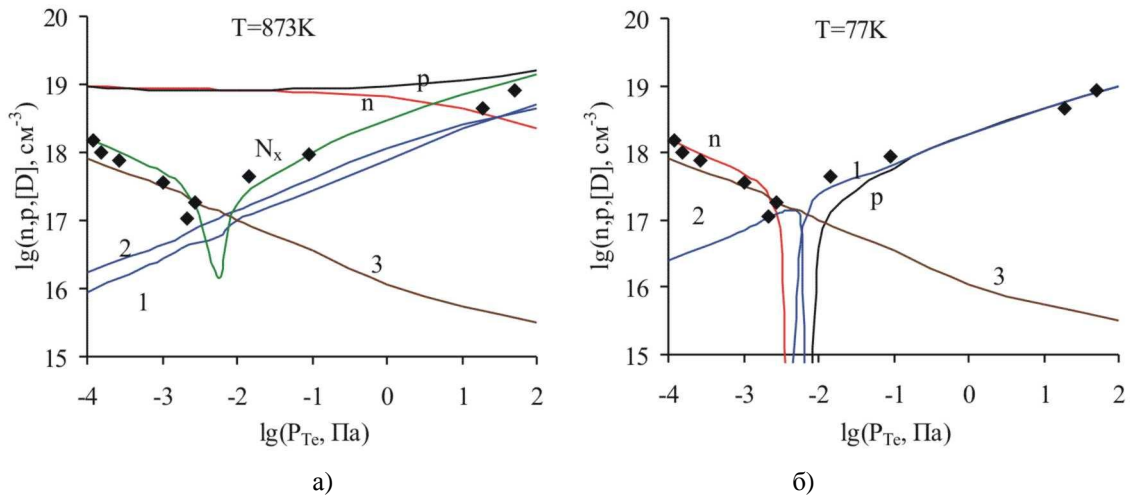


Рис. 8. Залежність концентрації електронів n , дірок p , холлівської концентрації N_x і точкових дефектів $[D]$ (1 – V_{Pb}^{-1} ; 2 – V_{Pb}^{-2} ; 3 – V_{Te}^{+2}) у PbTe від тиску пари телуру P_{Te} при двотемпературному відпалі за температури $T = 873 \text{ К}$ (а) та після гартування $T = 77 \text{ К}$ (б). Криві – розрахунок, точки – експеримент [7].

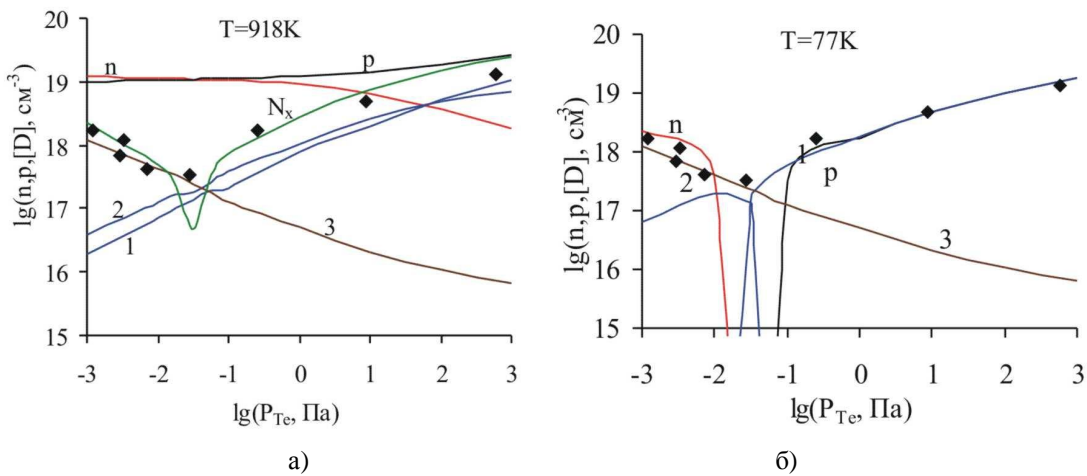


Рис. 9. Залежність концентрації електронів n , дірок p , холлівської концентрації N_x і точкових дефектів $[D]$ (1 – V_{Pb}^{-1} ; 2 – V_{Pb}^{-2} ; 3 – V_{Te}^{+2}) у PbTe від тиску пари телуру P_{Te} при двотемпературному відпалі за температури $T = 918 \text{ К}$ (а) та після гартування $T = 77 \text{ К}$ (б). Криві – розрахунок, точки – експеримент [7].

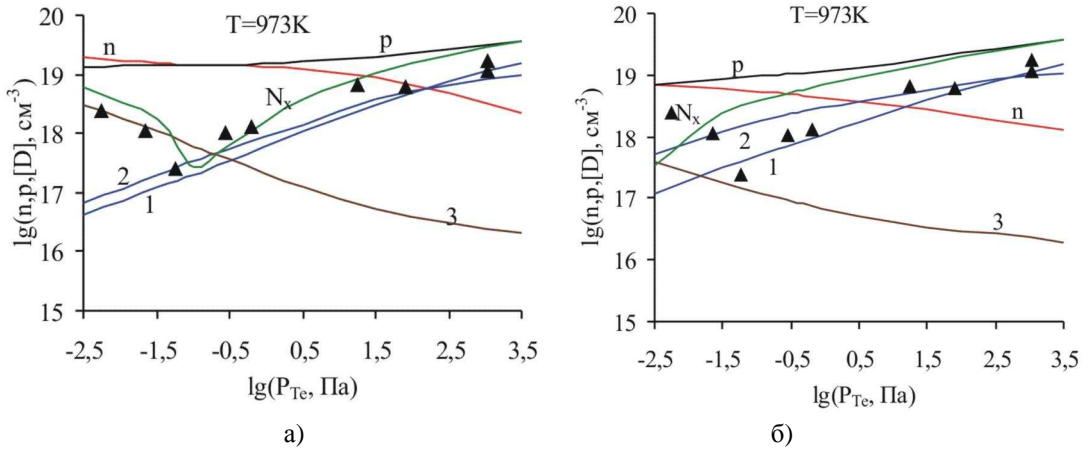


Рис. 10. Залежності концентрації електронів n , дірок p , холлівської концентрації N_x і точкових дефектів $[D]$ (1 – V_{Pb}^{-1} ; 2 – V_{Pb}^{-2} ; 3 – V_{Te}^{+2}) у РbTe від тиску пари телуру P_{Te} при двотемпературному відпалі за температури $T = 973\text{ K}$, отримані з врахуванням (а) та неврахуванням (б) залежності $m_e^*(n)$. Криві – розрахунок, точки – експеримент [7].

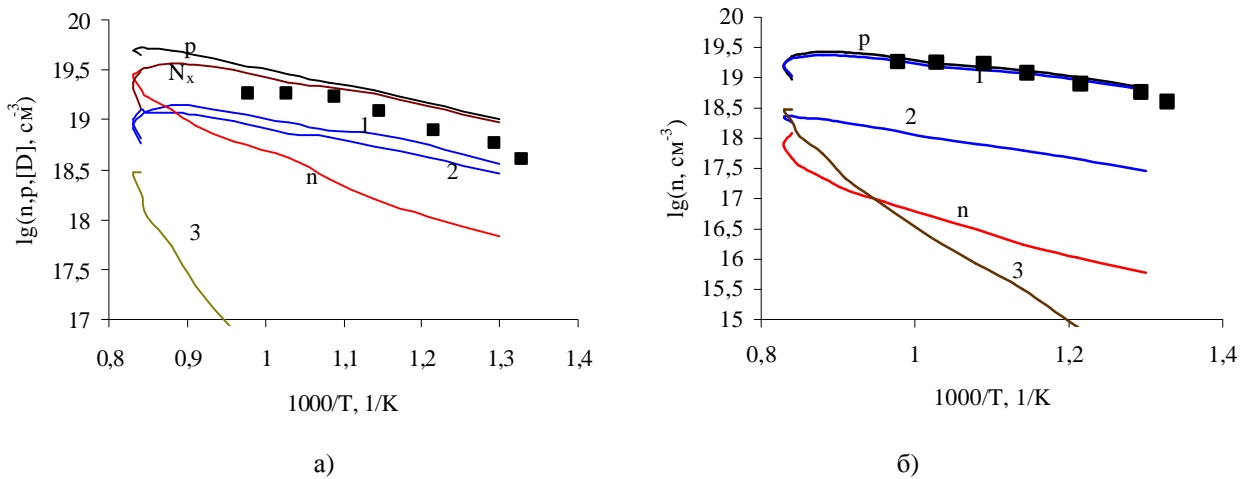


Рис. 11. Залежність концентрації електронів n , дірок p , холлівської концентрації N_x і точкових дефектів $[D]$ (1 – V_{Pb}^{-1} ; 2 – V_{Pb}^{-2} ; 3 – V_{Te}^{+2}) у РbTe від температури відпалу T при максимальному тиску пари телуру P_{Te} в умовах високотемпературної рівноваги (а) та після гартування (б). Криві – розрахунок, точки – експеримент [7].

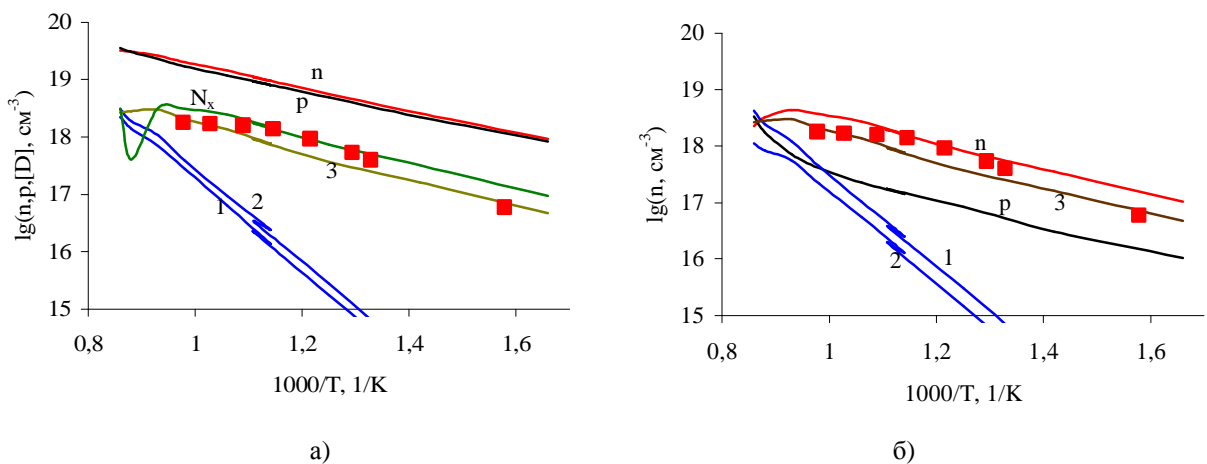


Рис. 12. Залежність концентрації електронів n , дірок p , холлівської концентрації N_x і точкових дефектів $[D]$ (1 – V_{Pb}^{-1} ; 2 – V_{Pb}^{-2} ; 3 – V_{Te}^{+2}) у РbTe від температури відпалу T при максимальному тиску пари свинцю в умовах високотемпературної рівноваги (а) та після гартування (б). Криві – розрахунок, точки – експеримент [7].

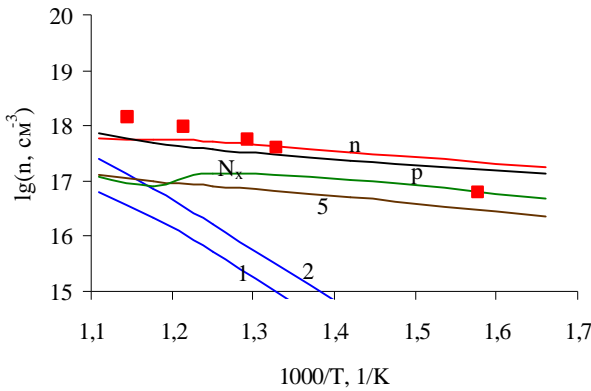


Рис. 13. Залежність концентрації електронів n , дірок p , холлівської концентрації N_x і точкових дефектів $[D]$ ($1 - V_{Pb}^{-1}$; $2 - V_{Pb}^{-2}$; $3 - V_{Te}^{+2}$) у загартованих кристалах PbTe від температури відпалу T при максимальному тиску пари свинцю, розраховані без врахування залежності $m_e^*(n)$. Криві – розрахунок, точки – експеримент [7].

V. Обговорення результатів дослідження

Розраховані концентрації точкових дефектів в залежності від температури відпалу T та парціального тиску пари телуру P_{Te} представлені на рисунках (1, 8-13). Параметри, що при цьому використовувались наведено у табл. 2. Як видно, теоретично визначені концентрації вільних носіїв задовільно описують експериментальні дані. Для порівняння, на рис. 10. приведено залежності концентрацій дефектів, вільних електронів і дорок від тиску пари телуру розраховані з використанням моделі у якій не враховано концентраційну залежність ефективної маси електронів $m_e^*(n)$. Видно, що в цьому випадку концентрації донорних дефектів та вільних електронів є нижчими, аніж при використанні моделі в якій ця залежність врахована. З аналізу рис.13. та рис.1. також можна побачити, що без врахування залежності $m_e^*(n)$ не вдається правильно описати температурну зміну концентрації вільних носіїв та температурний хід лінії солідус з боку надлишку свинцю.

Згідно проведеного розрахунку, якщо не враховувати гартування, в матеріалі насиченому свинцем домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії телуру (V_{Te}^{2+}), а насиченому телуrom – однократно і двократно йонізовані вакансії плюмбуму (V_{Pb}^{-} , V_{Pb}^{2-}). При фіксованому значенні температури відпалу із зростанням тиску пари телуру концентрація двократно заряджених вакансій плюмбуму росте швидше ніж однократно заряджених вакансій, таким чином, що в околі n - p -переходу домінуючими є V_{Pb}^{2-} , а при максимальному тиску пари телуру – V_{Pb}^{-} (рис.8а, рис.9а).

При розрахунку з врахуванням гартування у матеріалі насиченому свинцем домінуючим дефектом залишається, двократно йонізована вакансія телуру. Проте при насиченні телуrom домінуючим є тільки однократно йонізовані вакансії плюмбуму, які в області p - n -переходу різко змінюються двократно йонізованими (рис. 8б, рис. 9б). Таким чином, оскільки

домінуючим акцептором у загартованому p -PbTe є тільки однократно йонізовані вакансії, це змінює, у порівнянні з моделлю що не враховує гартування, нахил баричних залежностей, що покращує кореляцію розрахункових кривих з експериментальними даними.

Зрозуміло, що запропонована модель гартування, не може пояснити відмінні значення ширини області гомогенності при високотемпературних вимірюваннях і при вимірюваннях проведених на загартованих кристалах [1]. Проте, запропонована модель дозволяє чітко визначати тип і зарядовий стан дефектів після гартування, що має велике практичне значення.

Концентрації нейтральних вакансій плюмбуму та нейтральних і однократно йонізованих вакансій телуру є набагато меншими аніж концентрації вище перелічених дефектів, через що на графіку їх залежності не приведені. Варто зазначити, що за умови справедливості прийнятої моделі розташування енергетичних рівнів вакансій, для того щоб концентрації нейтральних дефектів були співмірними з концентраціями йонізованих, необхідно щоб рівень Фермі знаходився глибоко у дозволених зонах: $E_V \approx 0,8$ eV – для вакансії свинцю, $E_C \approx 0,7$ eV – для вакансії телуру. Оскільки досягнути такого виродження практично неможливо, то при розрахунку дефектної підсистеми можна використовувати моделі, що не враховують нейтральних дефектів.

Отримані при моделюванні більші значення енергій утворення дефектів, у порівнянні з літературними даними, можуть бути пояснені особливостями електронної підсистеми кристалів телуриду свинцю, що не завжди вдається врахувати при розрахунках. Так зокрема, прості моделі на зразок [28], що використовувались при обчисленні енергій утворення вакансій, не враховують спін-орбітальної взаємодії, яка є суттєвою у кристалах PbTe [30]. Також при розрахунках не враховано деформацій ґратки в околі дефектів, зумовлених ефектом Яна-Тейлора [1, 26], що також може суттєво (на кілька десятків електрон-вольт) змінити енергію утворення йонізованих дефектів.

Проте, варто зазначити, що запропонована модель досить точно описує дані холлівських

вимірювань та температурну залежність лінії солідус з боку надлишку свинцю та телуру, що може бути підтвердженням її адекватності.

Висновки

1. На основі кристалохімічної моделі дефектної підсистеми плюмбум телуриду, яка враховує вакансії у аніонній та катіонній підгратках кожна з яких може знаходитись у трьох зарядових станах (нейтральний, однократно або двократно заряджена) розраховано залежності концентрацій точкових дефектів, вільних носіїв заряду та ступінь відхилення від стехіометрії у кристалах РbТе в залежності від технологічних параметрів двотемпературного відпалу – температури відпалу T та тиску пари телуру P_{Te} .
2. Показано, що максимальне розраховане значення відхилення від стехіометрії на боці надлишку плюмбуму становить $dX_{Pb} \approx 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T = 1013 \text{ K}$, а на боці надлишку телуру – $dX_{Te} \approx 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $T = 1132 \text{ K}$, що добре узгоджується з відомими на сьогодні літературними даними.
3. Встановлено, що у відпалених та загартованих кристалах з надлишком свинцю домінуючими дефектами є двократно іонізовані вакансії телуру (V_{Te}^{2+}), а надлишком телуру – однократно йо-

нізовані вакансії плюмбуму (V_{Pb}^-).

4. Показано, що для якісно правильного пояснення експериментальних залежностей холівської концентрації та ступеня відхилення від стехіометрії необхідним є врахування у моделі температурної і концентраційної залежностей ефективних мас електронів та легких дірок.
5. Теоретично розраховані концентрації вільних носіїв струму у кристалах РbТе задовільно узгоджуються із даними холлівських вимірювань у широкому інтервалі технологічних параметрів, що свідчить про адекватність запропонованої моделі точкових дефектів.

Робота виконана за державним замовленням МОН України (М/86-2010), державний реєстраційний номер 0110U007675.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік АНВШ України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Горічок І.В. – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;
Шевчук М.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Туровська Л.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца. // ФТП. – 1997. – Т. 31. № 2. – С. 1692-1713.
- [2] Кайданов В.И., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ // Успехи физических наук. – 1985. – Т.145, Вып.1. – С.51-86.
- [3] Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // ФТП, – 1994. – Т. 28, № 3. – С. 369-393.
- [4] Popov Yu.M.. Stoichiometry in crystal compounds and its influence on their physical properties // Proceedings of the Lebedev Physics institute Fcademy of sciences of the USSR. Series editor N.G.Basov. V. 177., – New York: Commak, 1988. – 530 p.
- [5] Wagner J.W., Willardson R.K.. Growth of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ single crystals from nonstoichiometric melts // Transactions of the metallurgical society of AIME. – 1969. – V. 245. – P. 461-464.
- [6] Alchalabi K.. Eigenschaften und Anwendung epitaktischer IV-VI Schichten. Abhandlung zur Erlangung des Titels Doctor der naturwissenschaften der Eidgenossischen technischen hochschule Zurich. 1968.
- [7] Чеснокова Д.Б., Камчатка М.И.. Моделирование процессов дефектообразования и свойства халькогенидов свинца. // НМ. – 2001. – Т.37, № 2. –С. 157-164.
- [8] Muhlberg M.. Phase Diagrams for Crystal Growth // Crystal growth technology. – 2008.
- [9] Зломанов В. П., Новоселова А. В.. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген. М.: Наука, 1987, - 208 с.
- [10] Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д., Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. – Івано-Франківськ: Плай, 1999, - 164 с.
- [11] Чеснокова Д.Б., Камчатка М.И.. Моделирование процессов дефектообразования и свойства халькогенидов свинца. // НМ. – 2001. – Т.37, № 2. –С. 157-164.
- [12] Немов С.А., Равич Ю.И. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности // Успехи физических наук. – 1998. – Т.168, №8. – С. 817-842.
- [13] Черник И.А., Березин А.В., Лыков С.Н., Сабо Е.П., Титаренко Ю.Д.. Прямое наблюдение резонансных состояний, связанных с вакансионными дефектами в халькогенной подрешетке РbТе // Письма в ЖЭТФ. –1988. – Т.48, в.10. – с.550-553.

- [14] Matsushita Y.. Superconductivity and mixed valency in thallium-doped lead telluride // Dissertation submitted to the department of materials science and engineering and the committee on graduate studies of Stanford university in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. 2007. -164 с.
- [15] Смирнов И.К., Уханов Ю.И.. Исследование валентной зоны теллурида свинца по данным отражения в инфракрасной области спектра // ФТП. – 1969. – Т.3. №12. – С. 1833-1836.
- [16] Виноградова М.И., Тамарченко В.И., Прокофьева Л.В.. Параметры сложной валентной зоны и особенности проводимости в р-PbTe // ФТП. – 1975. – Т.9, №3. – С. 483-487.
- [17] Грузинов Б.Ф., Драбкин И.А., Захарюгина Г.Ф., Матвеев А.В., Нельсон И.В.. Положение уровня Ферми в сплавах PbTe, легированных примесью In, в области высоких температур. // ФТП. –1979. – Т.13. №2. –С. 330-334.
- [18] Прокофьева Л.В., Пшенай-Северин Д.А., Константинов П.П., Шабалдин А.А.. Электронный спектр и рассеяние носителей тока в PbTe:Na+Te //ФТП. – 2009. – Т. 43, № 9. – С. 1195-1198.
- [19] Ахмедова Г.А., Багиева Г.З., Мустафаев Н.Б., Агаев З.Ф.. Термоэлектрические свойства PbTe легированного таллием. // Fizika. – 2007. – СІLD XIII № 1-2. С 157-159.
- [20] Дубровская И.Н., Равич Ю.И.. Исследование непараболичности зоны проводимости PbTe методом измерения термоэдс в сильном магнитном поле. // ФТТ. – 1966. –Т.8, № 5. –С. 1455-1460.
- [21] Равич Ю.Н., Ефимова В.А., Смирнова В.А.. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968, - 384 с.
- [22] А.Н.Вейс, В.И.Кайданов, Р.Ю.Крупичкая, Р.Б.Мельник, С.А.Немов. Особенности эффекта Холла и спектров коэффициента поглощения в сильно компенсированных образцах халькогенидов свинца // ФТП. – 1980. – Т.14, №12. – С.2349-2356.
- [23] А.А.Аверкин, В.И.Кайданов, Р.Б.Мельник. О природе рпримесных состояний индия в теллуриде свинца. // ФТП. – 1971. – Т.5, №1. – С.91-95.
- [24] Семенченко В. К., Избранные главы теоретической физики, М.: Просвещение, 1966, - 396 с.
- [25] Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш., Термодинамика, статистическая физики и кинетика. М.: Наука, 1972, - 400 с.
- [26] Панкратов О.А., Поваров П.П. Многоэлектронные эффекты и зарядовые состояния вакансий в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // ФТТ. – 1988. – Т.30, №3. – С.880-882.
- [27] Parada N.J., Pratt G.W. New Model for Vacancy States in PbTe. // Phys. Rev. Lett. - 1969. - V. 22, № 5. - P. 180-182.
- [28] Прокопів В.В., Горічок І.В. Юрчишин Л.Д. Енергії утворення моновакансій у кристалах A^3B^5 та A^4B^6 // Фізика і хімія твердого тіла, – 2010. – Т. 11, № 4. – С.849-852.
- [29] Khang H., Mahanti S.D., Puru J.. Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTe and in thin films // Phys. Rev., – 2007. –В 76. –P. 115432-1–115432-18.
- [30] Волков Б.А., Панкратов О.А., Сазонов А.В.. ФТП, 16(10) (1982) 1734-1742.
- [31] Крегер Ф.. Химия несовершенных кристаллов, М.: Мир, 1972, - 640 с.

D.M. Freik, I.V. Gorichok, M.V. Shevchuk, L.V. Turovska

Native Point Defects in Lead Telluride on the Edge of the Field Homogeneity

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025,
Ukraine, e-mail: goritchok@rambler.ru

Using a method based on minimizing the thermodynamic potential of "crystal-pair" as a function of the concentration of defects in this study calculated the equilibrium concentration of point defects, free charge carriers and the degree of deviation from stoichiometric PbTe depending on technological factors two-temperature annealing (annealing temperature T and vapor pressure of tellurium P_{Te}). The technological conditions of annealing in which material is formed by n-or p-type conductivity there are established.