

УДК 546.48'24:544.022.384.2

КРИСТАЛОХІМІЯ ДЕФЕКТНОЇ ПІДСИСТЕМИ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНОГО ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ

Л. В. Туровська

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника;
76018, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57;
тел. 0342596082; e-mail: freik@pu.if.ua

Запропоновано квазіхімічні та кристалоквазіхімічні формули дефектної підсистеми в нестехіометричних кристалах PbTe. Уточнено значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів у плюмбум телуриді. Використовуючи метод, що базується на мінімізації термодинамічного потенціалу системи „кристал-пара” як функції концентрації дефектів, розраховано рівноважні концентрації точкових дефектів, вільних носіїв заряду в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу.

Ключові слова: плюмбум телурид, кристалоквазіхімія, квазіхімія, точкові дефекти, константи рівноваги, двотемпературний відпал, термодинамічний потенціал.

Вступ

Сполуки $A^{IV}B^{VI}$ та тверді розчини на їх основі є базовими матеріалами для створення термоелектричних перетворювачів енергії в середній області температур 500-750 К, а також фотоприймальних пристроїв і випромінювальних структур інфрачервоного діапазону оптичного спектра [1].

Серед них вигідно відрізняється за своїми властивостями плюмбум телурид: багатодолинний характер енергетичного спектру ($N=4$), низька ґраткова теплопровідність ($\chi=2,09 \cdot 10 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), порівняно високі рухливості носіїв ($\mu \approx 10^3 \text{ см}^{-2} \text{ В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$), найбільше значення величини $\mu\chi^{-1}$, що обумовлює значну термоелектричну добротність ($Z_{\text{max}} Z = \alpha^2 \sigma / \chi$, де α – коефіцієнт термо-е.р.с., σ – питома електропровідність, χ – коефіцієнт теплопровідності).

Він кристалізується у структурі типу NaCl (рис.1), яка є характерною для йонних кристалів. Хімічний зв'язок є складним і наближається до йонно-ковалентно-металічного. За умови реалізації тільки йонного зв'язку можна стверджувати, що атом плюмбуму віддає два електрони і залишається у вигляді йона Pb^{2+} , а йони телуру перебувають у двозарядному від'ємному стані Te^{2-} . Йонність кристалічної ґратки підтверджується і у значній (на порядок величини) різниці між статичною ϵ_0 і високочастотною ϵ_∞ діелектричними проникностями (414 і 33 відповідно). PbTe характеризується значними відхиленнями від стехіометричного складу і двосторонньою областю гомогенності (рис. 2), що є причиною

значної концентрації (10^{18} - 10^{19} см⁻³) електрично активних власних дефектів [4].

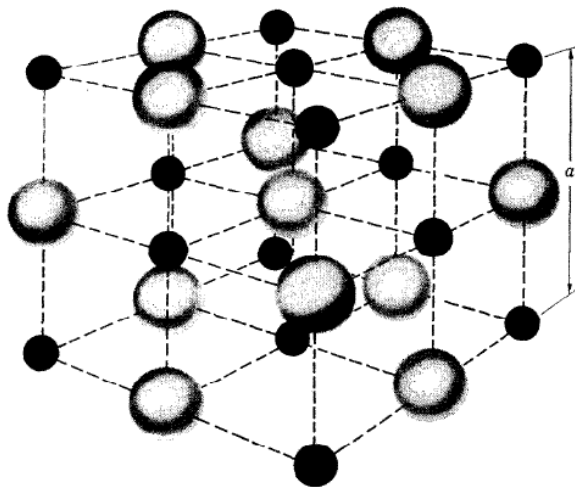


Рис.1. Кристалічна структура типу NaCl. Просторова гратка f.c.c. Йон металу в позиції (000) і йон неметалу - $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ [2]

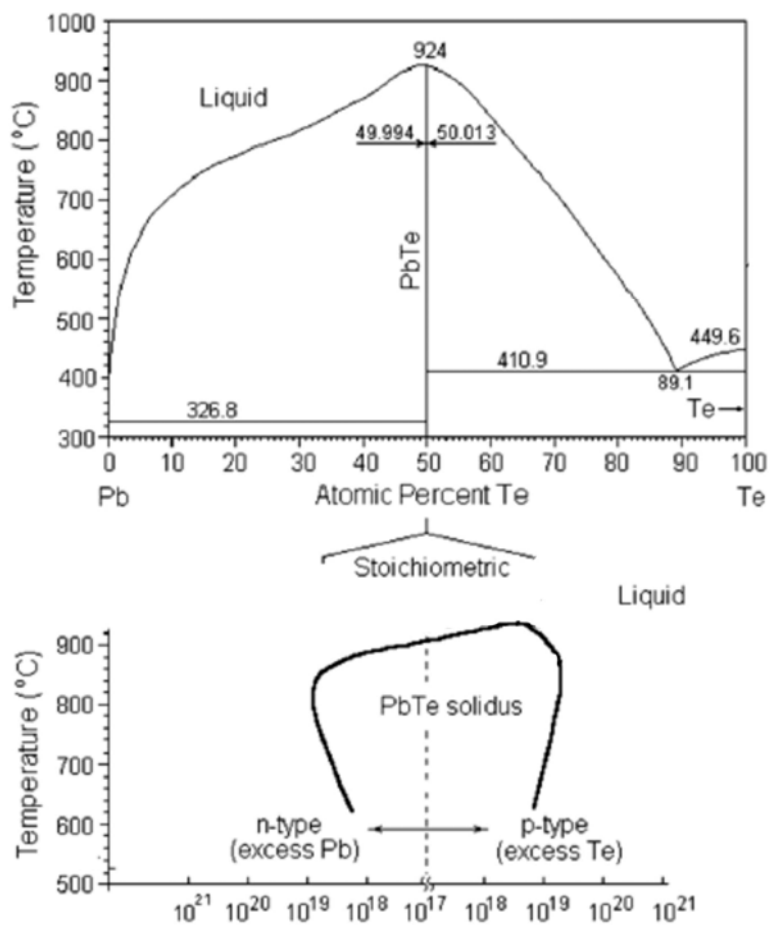


Рис.2. Фазова діаграма та область гомогенності PbTe [3]

На даний час, попри значну кількість експериментальних досліджень і теоретичних результатів, питання, пов'язані з кристалохімією точкових дефектів, їх зарядовим станом як у чистих кристалах $A^{IV}B^{VI}$, так і твердих розчинах на їх основі, залишаються дискусійними. Це значною мірою гальмує перспективу отримання матеріалу з наперед заданими властивостями. У зв'язку з цим задачі, що розв'язуються в даній роботі, пов'язані з дослідженнями природи домінуючих точкових дефектів, їх взаємодії у $PbTe$, і є актуальними для сучасного термоелектричного напівпровідникового матеріалознавства.

I. Кристалоквазіхімічне моделювання

1.1. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного $PbTe$

В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено поняття про антиструктуру, на основі якої здійснюється суперпозиція кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполуки [5]. Антиструктурою п्लомбум телуриду є галеніт $V_{Pb}''V_{Te}''$, де V_{Pb}'' і V_{Te}'' – двократно заряджені негативна вакансія п्लомбуму і позитивна вакансія телуру, „ $''$ ” і „ $'$ ” – негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічний кластер n- $PbTe$ (надлишок п्लомбуму в границях області гомогенності) з врахуванням диспропорціювання вакансій у катіонній підгратці буде:

$$V_{Pb}''V_{Te}'' + Pb^0 \rightarrow [Pb_{1-\sigma}^x V_{\sigma(1-\delta)}'' V_{\gamma\delta}']_{Pb} V_{Te}'' (Pb_{\sigma}'')_i + (2 + \sigma\delta)e^- .$$

Тоді кристалоквазіхімічна формула n- $PbTe$:

$$(1 - \alpha) \{ Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x \} + \alpha \left\{ [Pb_{1-\sigma}^x V_{\sigma(1-\delta)}'' V_{\gamma\delta}']_{Pb} V_{Te}'' (Pb_{\sigma}'')_i + (2 + \sigma\delta)e^- \right\} \rightarrow \\ \rightarrow [Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' V_{\alpha\sigma\delta}']_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}'']_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}'')_i + \alpha(2 + \sigma\delta)e^- . \quad (1)$$

Тут $[V_{\alpha\sigma}'']_{Pb} \rightarrow [V_{\alpha\sigma(1-\delta)}'']_{Pb} + [V_{\alpha\sigma\delta}']_{Pb} + \alpha\sigma\delta e^-$, α – величина відхилення від стехіометрії на боці Pb , e^- – електрон, „ x ” – нейтральний заряд, δ – коефіцієнт диспропорціювання зарядового стану вакансій п्लомбуму, σ – частка міжвузлових атомів п्लомбуму.

Аналогічно кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p- $PbTe$ (надлишок телуру у границях області гомогенності) описується як:

$$V_{Pb}''V_{Te}'' + Te^0 \rightarrow [V_{1-\delta}'' V_{\delta}']_{Pb} [Te_{1-\gamma}^x V_{\gamma}'']_{Te} (Te_{\gamma}^x)_i + 2(1 - \gamma)h^+ + \delta e^- .$$

Формула:

$$(1 - \beta) \{ Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x \} + \beta \left\{ [V_{1-\delta}'' V_{\delta}']_{Pb} [Te_{1-\gamma}^x V_{\gamma}'']_{Te} (Te_{\gamma}^x)_i + 2(1 - \gamma)h^+ + \delta e^- \right\} \rightarrow \\ \rightarrow [Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}'' V_{\beta\delta}']_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}'']_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2 - 2\gamma - \delta)h^+ . \quad (2)$$

Тут $[V_{\beta}^{//}]_{Pb} \rightarrow [V_{\beta(1-\delta)}^{//}]_{Pb} + [V_{\beta\delta}']_{Pb} + \beta\delta e^{-}$, β – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Те, h^{+} – дірка.

1.2. Розрахунок концентрації точкових дефектів

Одержані кристалоквазіхімічні формули (1) і (2) дають можливість розрахувати концентрацію точкових дефектів та вільних носіїв заряду (n, p) як в n-PbTe, так і p-PbTe.

В хімії вигідно використовувати мольні частки – кількість дефектів, які припадають на один моль речовини. Але у зонній моделі концентрацію електронів і дірок природно виражати числом частинок в одиниці об'єму, тобто у вигляді дійсних концентрацій. Враховуючи цю обставину, виразимо концентрацію дефектів (N) через їхні мольні частки α (β).

Концентрація частинок бінарної сполуки в 1 см^3 визначається:

$$N = \frac{2\rho N_A}{M} \alpha,$$

де ρ – густина ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$), $N_A=6,022\cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$, M – молярна маса ($\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$). Враховуючи, що густину можна визначити через параметр елементарної комірки (a) як

$$\rho = \frac{MZ}{N_A} \frac{1}{a^3},$$

де Z – число структурних одиниць (молекул) в елементарній комірниці ($Z=4$), для N остаточно отримаємо:

$$A = \frac{2Z}{a^3}.$$

Рівняння електронейтральності для (1):

$$n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}^{//}] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] = q_{V_{Te}''} [V_{Te}^{**}] + q_{Pb_i^{**}} [Pb_i^{**}],$$

де $n = A\alpha(2 + \sigma\delta - \sigma)$, $[V_{Pb}^{//}] = A\alpha\sigma(1 - \delta)$, $[V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta$, $[V_{Te}^{**}] = A\alpha$, $[Pb_i^{**}] = A\alpha\sigma$, $q_{V_{Pb}'} = 1$; $q_{V_{Pb}''} = q_{V_{Te}''} = q_{Pb_i^{**}} = 2$.

Тоді холлівська концентрація буде:

$$n_H = A\alpha(2 + \sigma\delta).$$

Для надстехіометрії телуру рівняння електронейтральності, згідно (2), буде:

$$q_{V_{Pb}^{//}} [V_{Pb}^{//}] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] = p + q_{V_{Te}''} [V_{Te}^{**}],$$

де $p = A\beta(2 - 2\gamma - \delta)$, $[V_{Pb}^{//}] = A\beta(1 - \delta)$, $[V_{Pb}'] = A\beta\delta$, $[V_{Te}^{**}] = A\beta\gamma$, $q_{V_{Pb}'} = 1$; $q_{V_{Pb}''} = q_{V_{Te}''} = 2$.

Холлівська концентрація буде:

$$n_H = A\beta(2 - 2\gamma - \delta).$$

1.3. Обговорення результатів

У випадку n-PbTe, згідно рис. 3, а, зі збільшенням вмісту надстехіометричного плюмбуму (α) зростають значення холлівської концентрації n_H (рис.3, а – крива 1) та концентрації таких точкових дефектів, як двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} , одно- і двозарядні катіонні вакансії V_{Pb}^{1-} , V_{Pb}^{2-} , міжвузлові атоми плюмбуму Pb_i^{2+} (рис. 3, а – криві 2, 3, 4, 5); при цьому концентрація двозарядних вакансій телуру значно вища. Відповідно для p-PbTe, як видно з рис. 3, б, зі зростанням вмісту надстехіометричного телуру зростають холлівська концентрація носіїв заряду (рис. 3, б – крива 1) та концентрації одно-, двозарядних вакансій плюмбуму, аніонних вакансій та телуру в міжвузлі (рис.3, б – криві 2, 3, 5, 6). Концентрація двозарядних катіонних вакансій на порядок вища.

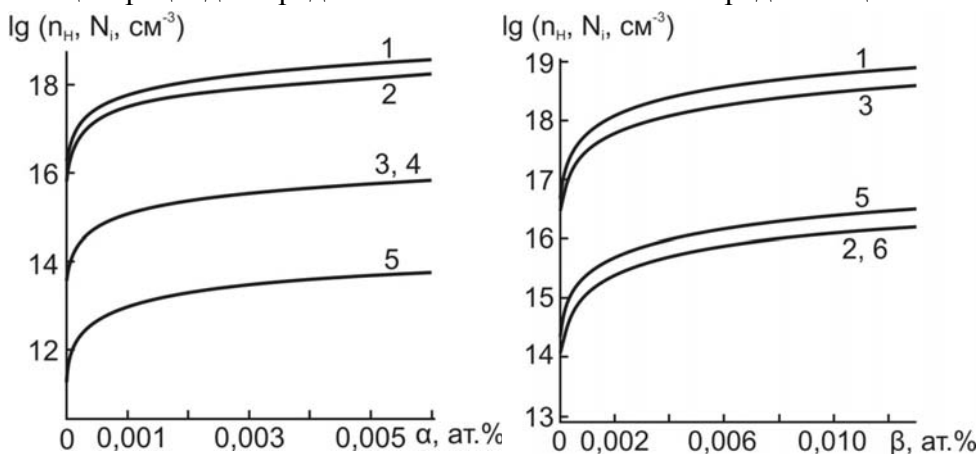


Рис.3. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду ($1-n_H$) та концентрації точкових дефектів N_i (2- V_{Te}^{2+} , 3- V_{Pb}^{2-} , 4- Pb_i^{2+} , 5- V_{Pb}^{1-} , 6- Te_i^0) у кристалах n-PbTe (а) та p-PbTe (б) від вмісту надстехіометричного компоненту (Pb (α), Te (β) відповідно)

II. Квазіхімічне моделювання

2.1. Система рівнянь квазіхімічних реакцій

Стехіометричний склад плюмбум телуриду можна змінювати, задавши парціальний тиск складових компонентів (свинець, телур) 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 (I) описує утворення нейтральних вакансій та міжвузлових атомів плюмбуму, а (V) – нейтральних вакансій плюмбуму при взаємодії з парою телуру; (II)-(III) – реакції йонізації утворених дефектів; (IV)

– реакція збудження власної провідності. Рівняння (VI) – загальна умова електронейтральності кристала.

Таблиця 1. Система рівнянь квазіхімічних реакцій

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см^{-3} , Па)	ΔH , еВ
I	$Pb_{Pb} = Pb_i^0 + V_{Pb}^0$	$K_F = [V_{Pb}^0] \cdot [Pb_i^0]$	$4,8 \cdot 10^{48}$	2,96
II	$Pb_i^0 = Pb_i^+ + e^-$	$K_a = [Pb_i^+] \cdot n / [Pb_i^0]$	$1,25 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,01
III	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + h^+$	$K_b = [V_{Pb}^-] \cdot p / [V_{Pb}^0]$	$1,83 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,01
IIIa	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Pb}^0]$	$3,35 \cdot 10^{30} \cdot T^3$	0,02
IV	$n \cdot p = e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$7,42 \cdot 10^{29} \cdot T^3$	0,38
V	$\frac{1}{2} Te_2^V = V_{Pb}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2^V} = [V_{Pb}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17}$	0,28
VI	$[V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}] + n = [Pb_i^+] + p$			

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 .

Знаючи концентрацію електронів, користуючись співвідношеннями (I)-(V), можна знайти холлівську концентрацію носіїв заряду n_H , концентрацію дірок p , одно- та двозарядних вакансій п्लомбуму $[V_{Pb}^-]$, $[V_{Pb}^{2-}]$, однозарядних міжвузлових атомів п्लомбуму $[Pb_i^+]$:

$$n_H = n - K_i / n; \quad p = K_i / n;$$

$$[V_{Pb}^-] = K_b \cdot R \cdot n \cdot K_i^{-1};$$

$$[V_{Pb}^{2-}] = K'_b \cdot R \cdot n^2 \cdot K_i^{-2};$$

$$[Pb_i^+] = K_a K_F R^{-1} n^{-1},$$

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

Константи K_a, K_b, K_i розраховували теоретично, використовуючи зонну теорію невироджених напівпровідників. Константу рівноваги реакції йонізації акцепторних дефектів визначали за формулою: $K_b = N_v \exp(-E_a / kT)$, де E_a – енергія йонізації акцепторних точкових дефектів; N_v – густина станів у валентній зоні $N_v = 2(2\pi m_{pd}^* kT / h^2)^{3/2}$, m_{pd}^* – ефективна маса дірок для густини станів екстремумів енергії.

Аналогічно знайдено константу рівноваги реакції йонізації донорних дефектів: $K_a = N_{\bar{n}} \exp(-E_d / kT)$, тут E_d – енергія йонізації донорних точкових дефектів; N_c – густина станів у зоні провідності. 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 плумбум телуриді 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 (0,38 еВ).

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:

$$\partial_{Pb}(ci^{-3}) = (K_a \cdot K_F / K_{Te_2V} \cdot P_{Te_2}^{1/2})^{1/2};$$

$$\partial_{Te}(ci^{-3}) = (K_a \cdot K_{Te_2V} \cdot P_{Te_2}^{1/2})^{1/2}.$$

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.

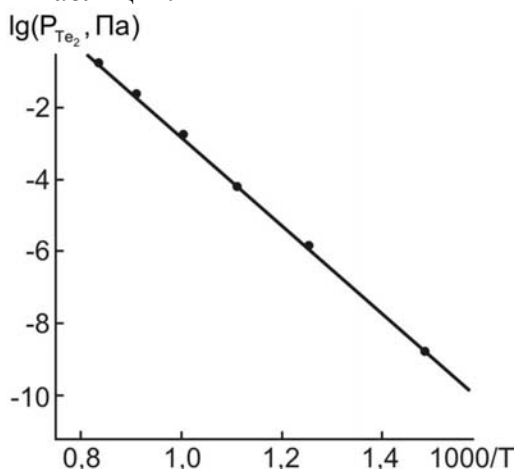


Рис.4. Залежність парціального тиску пари телуру від оберненої температури при p-n-переході (p = n). Точки – експеримент [6]

2.2. Результати розрахунку

Результати розрахунку залежності холлівської концентрації вільних носіїв заряду n_H від температури відпалу T при сталих парціальних тисках пари телуру P_{Te_2} наведені на рис.5. З графіка видно, що при низьких температурах відпалу отримуємо кристали p-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 p-типу на n і починає зрос-

тати концентрація електронів, що досить непогано узгоджується з експериментом.

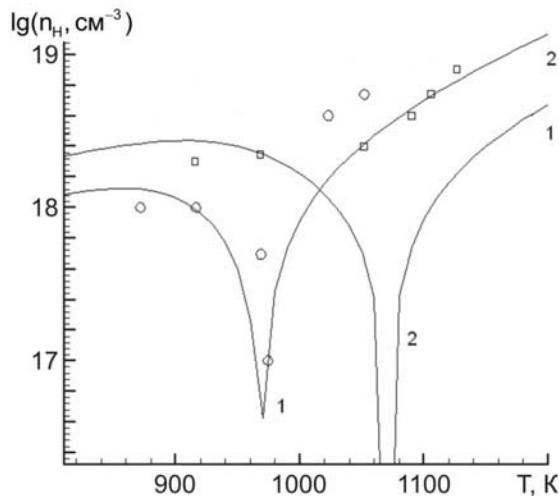


Рис.5. Залежність холлівської концентрації вільних носіїв заряду від температури відпалу при парціальному тиску телуру (P_{Te_2} , Па): 0,086 (1), 1,396 (2); точки – експеримент [5]

Результати розрахунку залежності холлівської концентрації електронів n_H від тиску пари телуру P_{Te_2} при сталих температурах відпалу T наведені на рис.6. 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 p -тип і в подальшому зростає концентрація дірок.

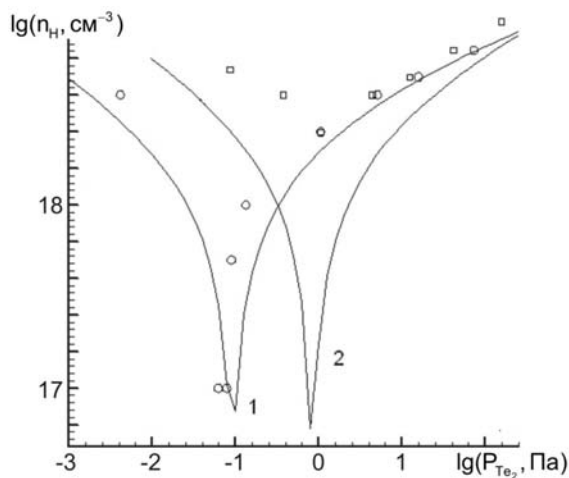


Рис.6. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду від парціального тиску пари телуру при сталих значеннях температури відпалу (T , К): 970 (1), 1050 (2); точки – експеримент [5]

Розрахунок концентрації вільних носіїв заряду та йонізованих дефектів показав, що при низьких температурах відпалу переважають

двократно йонізовані вакансії плюмбуму V_{Pb}^{2-} (рис.7 – крива 4). З ростом температури зростає концентрація всіх дефектів і найшвидше – Pb_i^+ , що і пояснює температурний хід холлівської концентрації n_H .

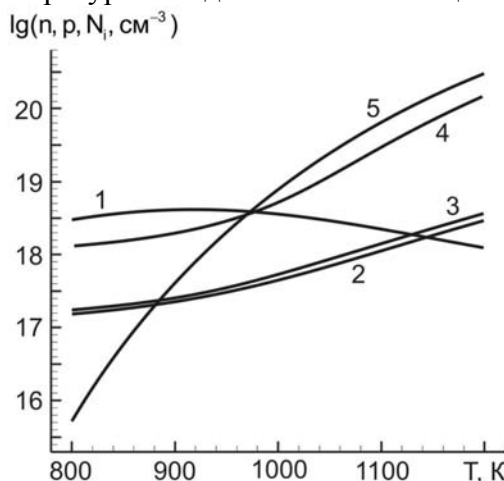


Рис.7. Залежність концентрацій носіїв заряду та йонізованих дефектів N_i від температури відпалу T кристала при тиску пари телуру 0,086 Па: 1 – p , 2 – n , 3 – $[V_{Pb}^-]$, 4 – $[V_{Pb}^{2-}]$, 5 – $[Pb_i^+]$

Підвищення парціального тиску пари телуру при незмінній температурі відпалу призводить до росту концентрації дірок (рис.8 – крива 1), концентрація електронів в кристалі при цьому зменшується (крива 2). Це обумовлено зростанням концентрації одно- та двозарядних вакансій плюмбуму V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} (рис.8 – крива 3, 4) і зменшенням концентрації міжвузлових атомів плюмбуму Pb_i^+ із збільшенням парціального тиску пари телуру (рис.8 – крива 5).

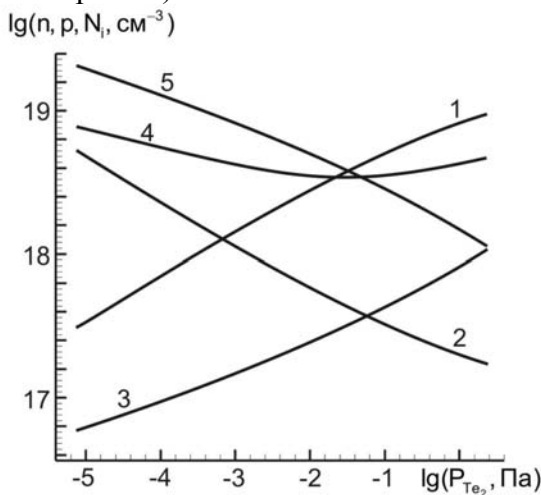


Рис.8. Залежність концентрацій носіїв заряду та йонізованих дефектів від тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі відпалу кристала 970 К: 1 – p , 2 – n , 3 – $[V_{Pb}^-]$, 4 – $[V_{Pb}^{2-}]$, 5 – $[Pb_i^+]$

III. Термодинаміка точкових дефектів

Метод термодинамічних потенціалів дає змогу визначати концентрації точкових дефектів безпосередньо від термодинамічних параметрів (температура та тиск) системи, проте отримання чисельних результатів пов'язане зі значними труднощами, зумовленими трансцендентністю розв'язуваних при цьому рівнянь.

3.1. 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 [7]:

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

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

Хімічний потенціал пари [8]:

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

Для одноатомного газу Pb :

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

Для двоатомного газу Te_2 :

$$\begin{aligned} \mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2}) \\ + \ln(h^2 / 8\pi^2 IkT) + \ln(h\nu / kT)). \end{aligned}$$

Тут 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 за концентрацією дефекту. Енергію Гіббса подавали у вигляді:

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

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 – енергії 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, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – перший та другий рівні йонізації утвореного дефекту.

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні дефекту:

$$F_{vib} = \pm \left\{ 3kT \ln \left(\frac{T_\theta}{T} \right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right),$$

де 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 підґратки. Для підґратки з кількома різними видами дефектів:

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

де N_j – концентрація вузлів, у яких може утворитися дефект.

Для електронів, легких та важких дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)! n!}, \quad W_{p,l} = \frac{N_{V,l}!}{(N_{V,l} - p_l)! p_l!},$$

$$W_{p,h} = \frac{N_{V,h}!}{(N_{V,h} - p_h)! p_h!},$$

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:

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

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

де коефіцієнти a та b – поправки, що враховують ступінь виродження носіїв і вираховуються 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:

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

та припускаючи, що аналогічна залежність справедлива і для ефективної маси легких дірок, матимемо:

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

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

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

Хімічний потенціал електронів μ може бути визначеним з рівняння електронейтральності:

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

Додавання проводиться по всіх йонізованих дефектах.

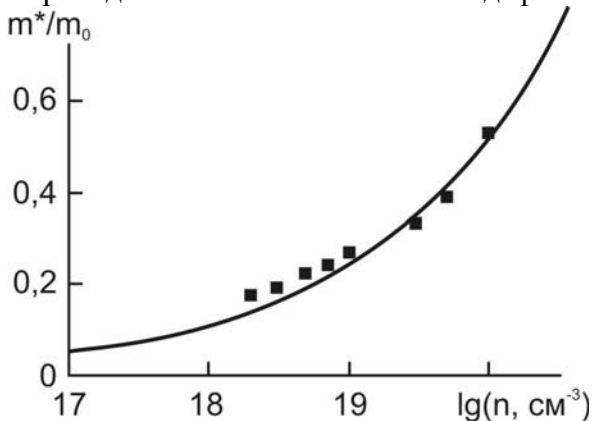


Рис.9. Залежність ефективної маси електронів від їх концентрації для PbTe. Точки – експеримент [9], крива – апроксимація функцією (5)

У такому вигляді дане рівняння не може бути розв'язане аналітично, тому для спрощення цієї задачі експериментальні дані [9] були апроксимовані функцією (рис.9):

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

Враховуючи (5):

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

Або

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

$$\text{де } N_c = a \cdot N_{C,0}^2 \cdot \alpha^3 \cdot e^{-\frac{\mu}{kT}}, \quad N_{C,0} = \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Аналогічно для легких дірок:

$$p_l = N_{V,l} a e^{-\frac{\mu + E_{g,l}}{kT}},$$

$$\text{де } N_{V,l} = a \cdot N_{V,0,l}^2 \cdot \alpha^3 \cdot e^{-\frac{\mu + E_{g,l}}{kT}}, \quad N_{V,0,l} = \left(\frac{2\pi m_{h,0,l}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

З врахуванням отриманих виразів, повне рівняння електронейтральності:

$$\sum ZD = \alpha^3 a^2 N_{C,0}^2 e^{-\frac{2\mu}{kT}} - \left[\alpha^3 a^2 N_{V,0,l}^2 e^{-\frac{E_{g,l} + \mu}{kT}} + a N_{V,h} e^{-\frac{E_{g,h} + \mu}{kT}} \right].$$

Даний вираз можна привести до вигляду:

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

Отримане рівняння є поліномом четвертого степеня, яке може бути розв'язане аналітично. При високих температурах можна знехтувати впливом зони легких дірок. Тоді рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$\sum ZD = \alpha^3 a^2 N_{C,0}^2 e^{-\frac{2\mu}{kT}} - a \cdot N_V e^{-\frac{E_g + \mu}{kT}},$$

звідки

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

$$\text{де } A = \frac{\sum ZD}{\alpha^3 a^2 N_{C,0}^2}, \quad B = \frac{aN_V e^{-b \frac{E_g}{kT}}}{\alpha^3 a^2 N_{C,0}^2}.$$

Отже, враховуючи, що хімічний потенціал дефекту у кристалі ви- значається як

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

отримаємо для високих температур:

$$\begin{aligned} \mu_{D_i}^S &= E_i + F_{vib,i} - kT \ln \left(\frac{N_J - \sum [D]}{[D]} \right) \\ &+ \left[2n \left(E_c - kT \left(\ln \frac{N_C - n}{n} - \frac{N_C}{2n} \ln \frac{N_C - n}{N_C} \right) + \right. \right. \\ &\left. \left. p \left(E_V + kT \left(\ln \frac{N_V - p}{p} \right) \right) \right) \right] \cdot \frac{b}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial D}. \end{aligned} \quad (6)$$

Таким чином, для розрахунку рівноважної концентрацій точкових дефектів при двотемпературному відпалі розв'язується система рівнянь типу (3), в якій хімічні потенціали визначаються з рівнянь (4) та (6). 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.

3.2. Енергії утворення та йонізації точкових дефектів

Енергії йонізації дефектів приймалися рівними значенням, отриманим у [10]. Зокрема, у [10] 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 [11]. Так, наприклад, V_{Pb} у PbTe призводить до виникнення енергетичного рівня у забороненій зоні, що відсутній в одноелектронній теорії. Незначною варіацією параметрів моделі можна добитися точного співпадіння рівня заселеності вакансії плюмбуму з відомим експериментальним значенням на 75 меВ нижче зони провід-

ності плумбум телуриду [10]. Експеримент також вказує на акцепторний характер цього рівня [10].

Основний результат розрахунку, проведеного у [10] 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 [12] 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 $\epsilon_F(n)$ для PbTe при $T=77$ К дає величину $\epsilon_1(V_{Te})=165\pm 15$ meВ, що добре узгоджується з результатами розрахунку [10].

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

Енергії утворення точкових дефектів були прийняті рівними значенням, отриманим у роботі [13] ($E_0(V_{Pb})=2.48$ eВ, $E_0(V_{Te})=1.94$ eВ), які водночас є близькими до значень, отриманих у [14] ($E_0(V_{Pb})=2.187$ 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 наведені у табл.2.

Таблиця 2. Енергетичні параметри точкових дефектів у кристалах PbTe

	V_{Pb}	V_{Te}
$E_0, \text{eВ}$	4,18	3,19
$\epsilon_1, \text{eВ [10]}$	$E_C-0,075$	$E_C+0,165$
$\epsilon_2, \text{eВ [10]}$	$E_V-0,8$	$E_C+0,7$
x	6	6
ω/ω_0	2,90	4,00

3.3. Обговорення результатів дослідження

Розраховані концентрації точкових дефектів в залежності від температури відпалу T та парціального тиску пари телуру P_{Te} представлені на рис.10-11. Параметри, що при цьому використовувались, наведено у табл.3. Як видно, теоретично визначені концентрації вільних носіїв задовільно описують експериментальні дані.

Таблиця 3. Основні параметри кристалів PbTe

Параметр	Значення	Література
Внутрішня частота коливань молекули Te_2	$0,625102 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$	[15]
Відстань між ядрами у молекулі Te_2	$2,59 \cdot 10^{-10} \text{ м}$	[15]
Константа $K = P_{\text{Te}_2}^{1/2} P_{\text{Pb}}$	$K = 10^{(-17720/T+9,54)} \cdot (101325)^{3/2}$, $\text{Па}^{3/2}$	[8]
$E_g (0 < T < 300)$, еВ	$0,18 + 4 \cdot 10^{-4} \cdot T$	[16]
$E_g (T > 400)$, еВ	0,38	[17]
Ефективна маса електронів	$0,142 \cdot m_0 \cdot (T/120)^{0,4}$	[7]
Ефективна маса дірок легких	$0,142 \cdot m_0 \cdot (T/120)^{0,4}$	[16]
Ефективна маса дірок важких	$1,10 \cdot m_0$	[18]
Температура Дебая	$T_\theta = 125 \text{ К}$	[9]

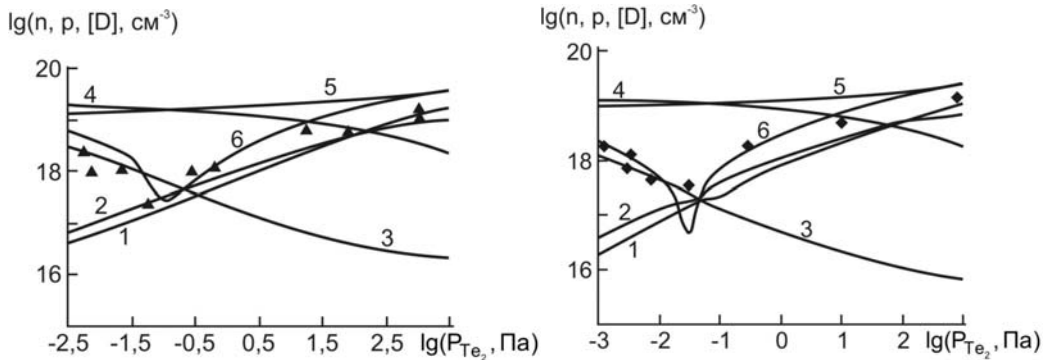


Рис.10. Залежність концентрації точкових дефектів [D] (1 – V_{Pb}^- ; 2 – V_{Pb}^{2-} ; 3 – V_{Te}^{2+}), електронів (n – 4), дірок (p – 5) та холлівської концентрації (n_H – 6) у PbTe від тиску пари телуру P_{Te_2} при двотемпературному відпалі за температури (T, К): 918 (а); 973 (б). Криві – розрахунок, точки – експеримент [16]

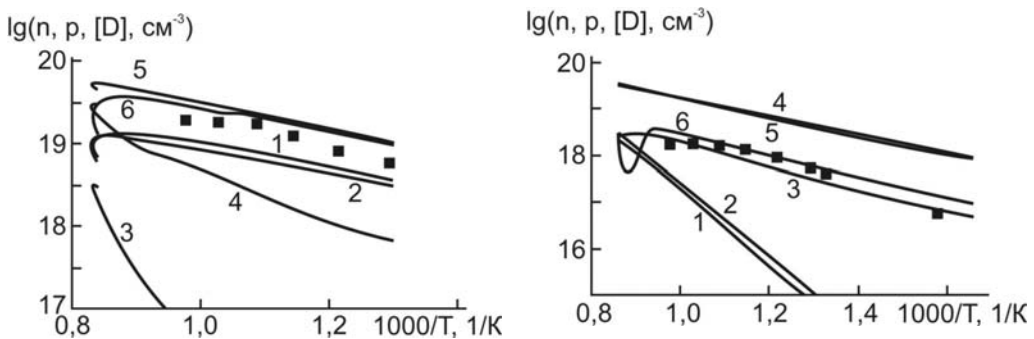


Рис.11. Залежність концентрації точкових дефектів [D] (1 – V_{Pb}^- ; 2 – V_{Pb}^{2-} ; 3 – V_{Te}^{2+}), електронів (n – 4), дірок (p – 5) та холлівської концентрації (n_H – 6) у PbTe від температури відпалу T при максимальному тиску пари телуру P_{Te_2} (а) і свинцю P_{Pb} (б) в умовах високотемпературної рівноваги. Криві – розрахунок, точки – експеримент [16]

Згідно проведеного розрахунку, 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.10).

Залежність концентрації точкових дефектів та носіїв струму від температури представлена на рис.11 при максимальному тиску пари свинцю в умовах високотемпературної рівноваги.

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 наведені. 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 дозволенних зонах: $E_{\text{v}} \approx 0,8$ eV – для вакансії плюмбуму, $E_{\text{c}} \approx 0,7$ 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 плюмбум телуриду, що не завжди вдається врахувати при розрахунках. Так, зокрема, прості моделі на зразок [13], що використовувались при обчисленні енергій утворення вакансій, не враховують спин-орбітальної взаємодії, яка є суттєвою у кристалах PbTe [19]. Також при розрахунках не враховано деформацій ґратки в околі дефектів, зумовлених ефектом Яна-Тейлора [10, 20], 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 солідусу з боку надлишку свинцю та телуру, що може бути підтвердженням її адекватності.

Висновки

1. На основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул нестехіометричного n- і p-PbTe зі складним спектром точкових дефектів: V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{-} , V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} , Te_i^0 розраховано залежності холлівської концентрації та концентрації точкових дефектів від величини відхилення від стехіометрії.

2. Показано, що діркова провідність плюмбум телуриду пов'язана із вакансіями у катіонній V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^- , а електронна – у аніонній V_{Te}^{2+} підгратках кристалічної структури плюмбум телуриду.

3. За допомогою квазіхімічних реакцій процесів дефектоутворення в кристалах плюмбум телуриду при двотемпературному відпалі уточнено значення констант рівноваги для дефектів різного зарядового стану.

4. Методами термодинамічних потенціалів розраховано баричні та температурні залежності концентрації точкових дефектів, вільних носіїв струму та холлівської концентрації. Встановлено технологічні умови, при яких формується матеріал n- або p-типу провідності.

Література

1. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединенной $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова. – М.: Наука, 1975. – 195 с.
2. KITTEL C. Introduction to Solid State Physics, 7rd edition / Charles Kittel. – Wiley, 1996. – 689 p.
3. Dariel M.P. Carrier concentration gradient generated in p-type PbTe crystals by unidirectional solidification / M.P. Dariel, Z. Dashevsky, A. Jarashnely, S. Shusterman, A. Horowitz // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 234. – P. 164–170.
4. Фреїк Д.М. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. – Івано-Франківськ.: Плай, 1999. – 164 с.
5. Лисняк С. С. Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела / С. С. Лисняк // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 29, № 9. – С. 1913-1917.
6. Зломанов В.П. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген / В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. – М.: Наука, 1987. – 207 с.
7. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики / В.К. Семенченко. – М.: Просвещение, 1966, – 396 с.
8. Румер Ю.Б. Термодинамика, статистическая физики и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин – М.: Наука, 1972. – 400 с.
9. Дубровская И.Н. Исследование непараболичности зоны проводимости PbTe методом измерения термоэдс в сильном магнитном поле / И.Н. Дубровская, Ю.И. Равич // ФТТ. – 1966. – Т.8, № 5. – С. 1455-1460.
10. Панкратов О.А. Многоэлектронные эффекты и зарядовые состояния вакансий в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ / О.А. Панкратов, П.П. Поваров // ФТТ. – 1988. – Т.30, №3. – С. 880-882.
11. Parada N.J. New Model for Vacancy States in PbTe / N.J. Parada, G.W. Pratt // Phys. Rev. Lett. – 1969. – V. 22, № 5. – P. 180-182.
12. Черник И.А. Прямое наблюдение резонансных состояний, связанных с вакансионными дефектами в халькогенной подрешетке PbTe / И.А. Черник, А.В. Березин, С.Н. Лыков, Е.П. Сабо, Ю.Д. Титаренко // Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т. 48, В. 10. – С. 550-553.

13. Прокопів В.В. Енергії утворення моновакансій у кристалах A^3B^5 та A^4B^6 / В.В. Прокопів, І.В. Горічок, Л.Д. Юрчишин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 849-852.
14. Khang H. Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTe and in thin films / H. Khang, S.D. Mahanti, J. Puru // Phys. Rev. – 2007. – V 76. – P. 115432-1–115432-18.
15. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. – М.: Мир, 1972. – 640 с.
16. Чеснокова Д.Б. Моделирование процессов дефектообразования и свойства халькогенидов свинца / Д.Б. Чеснокова, М.И. Камчатка // НМ. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 157-164.
17. Грузинов Б.Ф. Положение уровня Ферми в сплавах PbTe, легированных примесью In, в области высоких температур / Б.Ф. Грузинов, И.А. Драбкин, Г.Ф. Захарюгина, А.В. Матвеев, И.В. Нельсон // ФТП. – 1979. – Т. 13, № 2. – С. 330-334.
18. Виноградова М.И. Параметры сложной валентной зоны и особенности проводимости в p-PbTe / М.И. Виноградова, В.И. Тамарченко, Л.В. Прокофьева // ФТП. – 1975. – Т. 9, № 3. – С. 483-487.
19. Волков Б.А. Зонная структура полупроводников группы A^4B^6 в приближении сильной связи на p-орбиталях / Б.А. Волков, О.А. Панкратов, А.В. Сазонов // ФТП. – 1982. – Т. 16, № 10. – С. 1734-1742.
20. Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца / Д.М. Заячук // ФТП. – 1997. – Т. 31, № 2. – С. 1692-1713.

*Стаття надійшла до редакційної колегії 18.12.2011 р.
Рекомендовано до друку д.х.н., професором Фреїком Д.М.*

CRYSTAL CHEMISTRY OF DEFECT SUBSYSTEM OF NON-STOICHIOMETRIC LEAD TELLURIDE

L. V. Turovska

*PreCarpathian National University by V. Stefanyk\$
76018, Ivano-Frankivs'k, Shevchenko st., 57;
ph. +380 (342) 59-60-82; e-mail: freik@pu.if.ua*

Quasichemical and crystal-quasichemical formulae of defect subsystem in nonstoichiometric PbTe crystals are offered. Values of equilibrium constants of quasichemical reactions of intrinsic point defects formation in lead telluride are revised. Using the method based on minimizing of the thermodynamic potential of "crystal-pair" system as a function of defect concentration, equilibrium concentration of point defects and free charge carriers, depending on technological factors two-temperature annealing are calculated.

Keywords: *lead telluride, crystal-quasichemistry, quasichemistry, point defects, equilibrium constants, two-temperature annealing, the thermodynamic potential.*