

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, І.В. Горічок
**Аналіз дефектної підсистеми
нестехіометричного плюмбум телуриду
методами термодинаміки та кристалоквазіхімії**

*Фізико-хімічний інститут,
кафедра фізики і хімії твердого тіла
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: freik@pu.if.ua*

Вперше на основі методу термодинамічних потенціалів та кристалоквазіхімічного формалізму проведено розрахунок концентрацій вільних носіїв заряду і точкових дефектів у кристалах плюмбум телуриду в залежності від параметрів двотемпературного відпалу. Визначено тип домінуючих власних точкових дефектів, умови реалізації термодинамічних п-р-переходів та вплив на них величини диспропорціонування зарядових станів катіонних вакансій та міжвузлового Плюмбуму.

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

Стаття постуила до редакції 23.04.2010; прийнята до друку 15.06.2010

Вступ

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 точковими дефектами кристалічної ґратки [1].

Плюмбум халькогеніди мають провідність n-типу при надлишку Плюмбуму відносно стехіометричного складу і провідність p-типу при надлишку халькогену [1–3]. У випадку плюмбум телуриду максимальні значення концентрації носіїв складають: $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ електронів при 993 К і $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ дірок при 1053 К [4–5].

Слід відзначити, що результати вимірювань концентрації носіїв як функції від парціального тиску пари халькогену (рис. 1) можуть бути пояснені в однаковій мірі дефектоутворенням як за Шотткі, так і за Френкелем [6, 7]. У ряді робіт [3, 8] прийнято, що в плюмбум телуриді переважаючими є дефекти Френкеля.

Дослідження механізму дифузії у плюмбум халькогенідах дає цінну додаткову інформацію про природу точкових дефектів, пов'язаних з відхиленням від стехіометрії. Дослідження процесу самодифузії Pb^{210} у плюмбум телуриді дало можливість виявити тип переважаючих дефектів у катіонній підґратці в залежності від відхилення від стехіометрії. У плюмбум халькогенідах 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 підґратці дефектів Френкеля ($Pb_i + V_{Pb}$). Слід відзначити, що у зв'язку із більшою рухливістю міжвузлові атоми порівняно із вакансіями можуть вносити значний вклад у процес дифузії навіть у тому випадку, коли їх концентрація значно менша концентрації вакансій. Для визначення переважаючого типу дефектів у плюмбум халькогенідах використовувався метод порівняння експериментальної густини з теоретичною [9]. Зроблено висновок, що донорні рівні пов'язані із Плюмбумом у міжвузлях, а акцепторні – з вакансіями Плюмбуму. Ці дані знаходяться в добрій відповідності з результатами дослідження самодифузії Pb^{210} в $PbTe$ [8].

Щодо зарядових станів точкових дефектів у плюмбум телуриді, то у літературі відсутня однозначна думка. Так, розрахунки перерозподілу електронної густини для випадку вакансій показують, що вже в кластері з найближчих атомів практично відновлюється електронейтральність [10]. Зокрема, для V_{Pb} в $PbTe$ надлишковий заряд кластера в двократно іонізованому стані дорівнює приблизно 0,14 e, в однократно іонізованому – 0,01 e. Решта надлишкового заряду розподілено на великих відстанях. Внаслідок цього подавлено розсіювання вільних носіїв заряду на іонізованих вакансіях.

Відсутність достовірних даних як про вид точкових дефектів, так і про їх зарядовий стан у $PbTe$ можна пояснити тим, що формування дефектної підсис-

теми у значній мірі визначається технологічними факторами приготування матеріалу, а останні у дослідженнях не завжди були визначеними.

У роботі представлено результати термодинамічного і кристалоквазіхімічного аналізу домінуючих точкових дефектів у нестехіометричних кристалах п्लомбум телуриду при двотемпературному відпалі.

I. Термодинамічний розрахунок точкових дефектів

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:

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

або

$$\frac{dG_i^s}{dN_i^s} = \frac{dG_i^g}{dN_i^g}, \quad (2)$$

де G_s, N_s, G_g, N_g – термодинамічні потенціали Гіббса і концентрації частинок у кристалі та газі відповідно, i – Pb, Te.

Енергія Гіббса кристала

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

де H – ентальпія утворення дефекта, F_{vib} – вільна коливна енергія дефекта, $[D]$ – концентрації дефекта D , n та p – концентрації електронів та дірок, E_C, E_V – енергії 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:

$$H_1 = H_0 - \frac{Z}{|Z|} \epsilon_1; \quad H_2 = H_0 - \frac{Z}{|Z|} (\epsilon_1 + \epsilon_2), \quad (4)$$

де H_0 – ентальпія утворення нейтрального дефекта, Z – зарядовий стан дефекту, ϵ_1, ϵ_2 – перший та другий рівні йонізації утвореного дефекту.

Складною задачею є розрахунок коливної енергії F_{vib} . Ми визначали коливну енергію, використовуючи наближення Дебая. Коливна вільна енергія осцилятора, згідно [11], при високих температурах становить:

$$F_{vib} = 3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT. \quad (5)$$

Тут T_0 – температура Дебая.

Утворення дефекту, міжвузлового атома чи вакансії, призведе, відповідно, до збільшення або змен-

шення коливної енергії кристала на величину (5). Крім того, атоми в околі дефекту змінять частоту своїх коливань. Зміна вільної енергії при зміні частоти коливань становить:

$$\Delta F_{vib} = x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right), \quad (6)$$

де x – кількість атомів що змінили частоту своїх коливань, ω_0 і ω – частоти коливань за відсутності дефекта і при його утворенні відповідно.

Тоді повна зміна коливної вільної енергії:

$$F_{vib} = \pm \left(3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT \right) + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right). \quad (7)$$

Ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S_k = k \ln(\prod W_j) = \sum k \ln(W_j) = \sum S_j, \quad (8)$$

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

$$W_j = \frac{J!}{(J - \sum [D])! \prod [D]!}, \quad (9)$$

де J – концентрація вузлів, у яких може утворитися дефект. Формула (9) значно спрощується, якщо використати наближену формулу Стірлінга для факторіалу: $x! \approx x^x e^{-x}$.

Для електронів та дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)! n!}; \quad W_p = \frac{N_V!}{(N_V - p)! p!}, \quad (10)$$

де

$$n = N_C e^{\frac{\mu}{kT}}; \quad p = N_V e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}}, \quad (11)$$

де N_C, N_V – густини 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:

$$N_C e^{\frac{\mu}{kT}} - N_V e^{-\frac{E_g + \mu}{kT}} = \sum Z \cdot [D^z]. \quad (12)$$

Сумування ведеться тільки по йонізованих дефектах. Тоді:

$$\mu = kT \ln \left(\frac{\sum Z[D] + \sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2N_C} \right). \quad (13)$$

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

$$\mu_{D_i}^s = H_i - kT \ln \left(\frac{J - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \left[n \left(\frac{E_C}{kT} - \ln \left(\frac{N_C - n}{n} \right) \right) + p \left(\frac{E_V}{kT} + \ln \left(\frac{N_V - p}{p} \right) \right) \right] \frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_C N_V \exp(-E_g/kT)}}. \quad (14)$$

Енергетичні параметри дефектів у кристалах PbTe

	V_{Pb}	Pb_i
E, eV	1,68	1,40
ε_1, eV	$E_v+0,01$	$E_c-0,01$
ε_2, eV	$E_v+0,01$	$E_c-0,01$
x	6	5
ω/ω_0	0,758	0,542

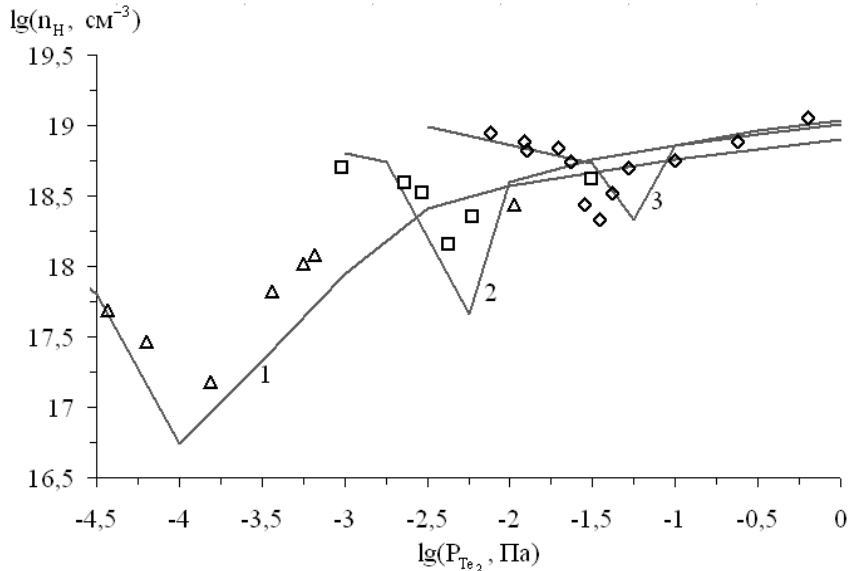


Рис. 1. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду від парціального тиску пари телуру. Криві – розрахунок (1– $T = 918$ K, 2– $T = 1053$ K, 3– $T = 1123$ K), точки – експеримент (Δ – $T = 918$ K, \square – $T = 1053$ K, \diamond – $T = 1123$ K [1]).

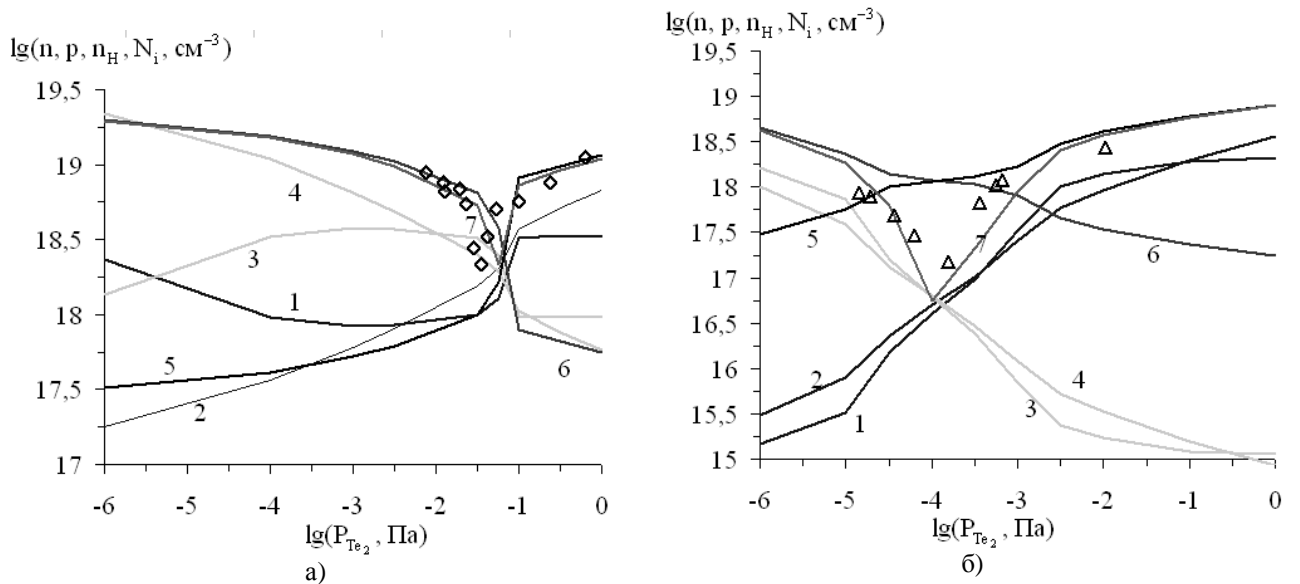


Рис. 2. Залежність концентрації електронів, дірок, точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв від тиску пари телуру для $T = 1123$ K (а) та $T = 918$ K (б): 1– V_{Pb}^{2-} , 2– V_{Pb}^{-} , 3– Pb_i^{2+} , 4– Pb_i^{+} , 5– p , 6– n , 7– n_H (точки – експеримент [1]).

Хімічний потенціал газу [12]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (15)$$

Для одноатомного газу Pb:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2})). \quad (16)$$

Для двоатомного газу Te_2 :

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2}) + \ln(h^2 / 8\pi^2 IkT) + \ln(hv / kT)), \quad (17)$$

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

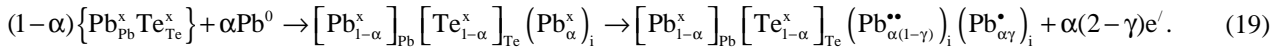
Таким чином, ми отримали систему рівнянь типу $\pm\mu_{D_i}^s = \mu_i^g$ для знаходження рівноважної концентрації дефектів. Задача знаходження розв'язку системи рівнянь еквівалентна задачі мінімізації будь якої зростаючої функції від абсолютних величин нев'язок $|\pm\mu_{D_i}^s - \mu_i^g|$ [13]. Основним критерієм при виборі цієї функції є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному відшукуванні мінімуму. Тому отриману систему рівнянь розв'язували шляхом мінімізації квадратичної функції від нев'язок:

$$L_{\text{MIN}} = \sum (\pm\mu_{D_i}^s - \mu_i^g)^2. \quad (18)$$

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 (11), де хімічний потенціал електронів визначали за формулою (13).

Параметри, що використовувалися при розрахунках, наведено в таблиці 1.



Тут α – величина відхилення від стехіометрії на боці Pb, γ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану міжвузлового Плюмбуму.

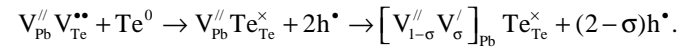
При відпалі в парі телуру кристалоквазіхімічне представлення описується наступним чином. Легую-

II. Кристалоквазіхімічна модель точкових дефектів

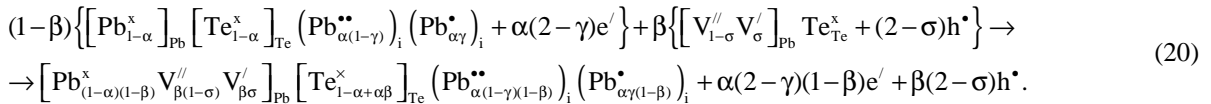
В основі методу кристалоквазіхімічного аналізу, згідно [14], лежить суперпозиція легуючого кластера, утвореного на основі антиструктури плюмбум телуриду, і кристалохімічної формули стехіометричної сполуки. Антиструктурою плюмбум телуриду є галеніт $V_{Pb}'' V_{Te}^{**}$, де V_{Pb}'' і V_{Te}^{**} – двократно заряджені негативна вакансія Плюмбуму і позитивна вакансія Телуру, „''” і „''” – негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічна формула n-PbTe (надлишок свинцю в границях області гомогенності) з врахуванням диспропорціонування вакансій у катіонній підградці буде:

чий кластер:



Формула n-PbTe:Te:



Тут β – частка надлишкового Te, σ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій Плюмбуму.

На основі кристалоквазіхімічної формули (20) можна розрахувати концентрацію точкових дефек-

тів і вільних носіїв заряду (n, p), а також холлівську концентрацію носіїв від вмісту телуру.

Так, рівняння електронейтральності, згідно (20), буде:

$$n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}''] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] = p + q_{Pb_i^{**}} [Pb_i^{**}] + q_{Pb_i^{\bullet}} [Pb_i^{\bullet}], \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \text{де } p &= A\beta(2-\sigma), & n &= A\alpha(2-\gamma)(1-\beta), \\ [V_{Pb}''] &= A\beta(1-\sigma), & [V_{Pb}'] &= A\beta\sigma, \\ [Pb_i^{**}] &= A\alpha(1-\gamma)(1-\beta), & [Pb_i^{\bullet}] &= A\alpha\gamma(1-\beta), \\ q_{V_{Pb}'} &= q_{Pb_i^{\bullet}} = 1, & q_{V_{Pb}''} &= q_{Pb_i^{**}} = 2. \end{aligned}$$

Тоді холлівська концентрація $n_H = |n-p|$ буде:

$$n_H = A|\alpha(2-\gamma)(1-\beta) - \beta(2-\sigma)|.$$

III. Результати розрахунків та їх обговорення

Використовуючи отримані формули на основі термодинамічного підходу (14)-(17), проведено розрахунок залежностей холлівської концентрації, концентрації носіїв струму та точкових дефектів від парціального тиску телуру для різних температур відпалу. Як видно, розрахована холлівська концентрація носіїв задовільно описує експериментальні дані (рис. 1, 2).

При низьких тисках пари телура отримаємо матеріал n-типу провідності. Зі зростанням P_{Te_2} спостерігаємо зменшення концентрації електронів (рис. 2 – крива б), термодинамічний n-p-перехід (рис. 2 – крива 7) та подальше зростання концентрації дірок (рис. 2 – крива 5). Для нижчих температур відпалу конверсія типу провідності відбувається при менших значеннях парціального тиску телуру (рис. 1).

Для області низьких тисків домінуючими дефектами є міжвузлові атоми Плюмбуму Pb_i^+ , Pb_i^{2+} . В точці n-p-переходу відбувається перерозподіл в концентраціях домінуючих точкових дефектів, і вже при вищих значеннях P_{Te_2} домінуючими дефектами є V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^- (рис. 2).

Для розрахунку залежності величин диспропорціонування зарядового стану катіонних вакансій

($\sigma = \frac{[V_{Pb}^-]}{[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^-]}$) та зарядового стану міжвузлового

Плюмбуму ($\gamma = \frac{[Pb_i^+]}{[Pb_i^{2+}] + [Pb_i^+]}$) від тиску пари телуру

використали отримані результати термодинамічного аналізу (рис. 2, б). Маючи на увазі, що відхилення від стехіометрії δ пов'язане із концентрацією дефектів співвідношенням: $\delta = [V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^-] - [Pb_i^{2+}] - [Pb_i^+]$, визначено залежність коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану міжвузлового Плюмбуму γ (рис. 3 – крива 1) та коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану вакансії Плюмбуму σ (рис. 3 – крива 2) від вмісту надстехіометричного телуру β .

Аналіз кристалоквазіхімічних рівнянь дозволяє провести розрахунки концентрації точкових дефектів та носіїв струму, а також холлівської концентрації від вмісту телуру. Отримані результати представлені на рис. 4–5.

При зростанні вмісту телуру в кристалах спочатку спостерігаємо зменшення концентрації електронів, кон-

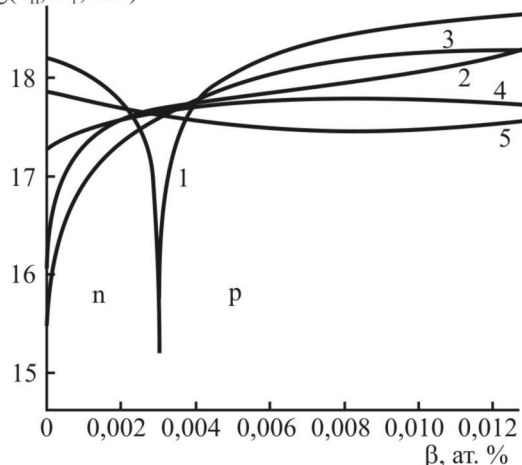


Рис. 4. Залежність концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв струму від вмісту надстехіометричного телуру в кристалах PbTe ($\alpha = 0,003$ ат. %) для $T = 918$ К: 1 – n_H , 2 – V_{Pb}^- , 3 – V_{Pb}^{2-} , 4 – Pb_i^+ , 5 – Pb_i^{2+} .

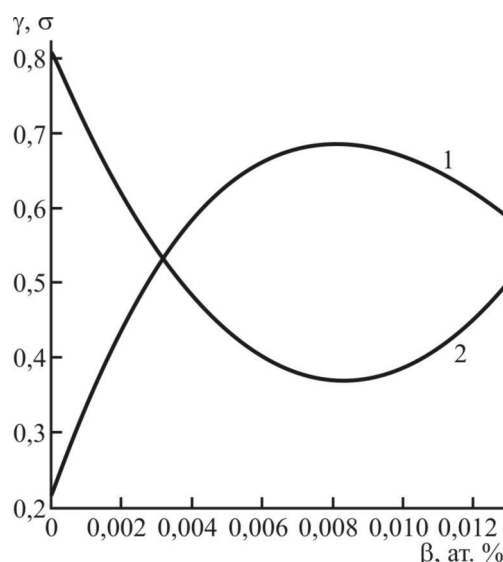


Рис. 3. Залежність коефіцієнтів диспропорціонування зарядового стану міжвузлового Плюмбуму γ (1) та зарядового стану катіонних вакансій σ (2) для $T = 918$ К ($\alpha = 0,003$ ат. %) від вмісту надстехіометричного телуру.

версію провідності з n- на p-тип та подальше зростання концентрації дірок (рис. 4 – крива 1). Також має місце різке зростання концентрації вакансій Плюмбуму V_{Pb}^- та V_{Pb}^{2-} (рис. 4 – криві 2, 3). Концентрації інших дефектів змінюються незначно.

Як видно з рис. 5, зі зростанням величини початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb конверсія провідності із n- на p-тип зміщується на бік більших концентрацій телуру.

Результати кристалоквазіхімічного аналізу щодо впливу телуру в кристалах n-PbTe добре корелюють з результатами термодинамічного розрахунку.

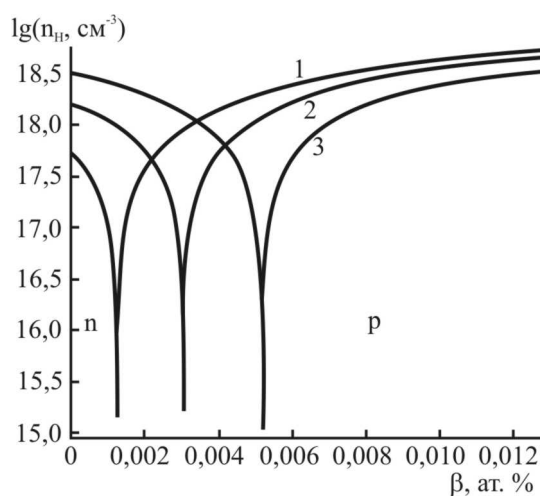


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв струму від вмісту надстехіометричного телуру в кристалах PbTe для різних значень величини початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb для $T = 918$ К: 1 – $\alpha = 0,001$ ат. %, 2 – $\alpha = 0,003$ ат. %, 3 – $\alpha = 0,006$ ат. %

мінуючих дефектів на реалізацію термодинамічного n-p-переходу в нестехіометричного плумбум телуриді.

Висновки

1. Методом термодинамічних потенціалів описано дефектоутворення в кристалах плумбум телуриду при двотемпературному відпалі в парі телура.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для кристалів n-PbTe при взаємодії з телуром з урахування диспропорціонування зарядового стану вакансій у катіонній підгратці і міжвузлового П्लумбуму.
3. Визначено вплив типу і зарядового стану до-

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

- [1] Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с. (1975).
- [2] Ю.Н. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. 384 с. (1968).
- [3] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. 654 с. (1969).
- [4] Ф.Ф. Сизов. Нестехиометрические дефекты в узкощелевых полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // *Неорганические материалы*, **24** (12), сс. 1972-1976 (1988).
- [5] Н. Heinrich. Defects in IV-VI compounds // *Lect. Notes*, **133**, pp. 407-426 (1980).
- [6] А.М. Гаськов, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. Область гомогенности теллурида свинца // *Неорганические материалы*, **15** (8), сс. 1476-1478 (1979).
- [7] 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. 164 с (1999).
- [8] Я.Л. Хариф, И.Х. Аветисов, П.В. Ковтуненко. Температурная инверсия растворимости в PbTe // *Неорганические материалы*, **22** (8), сс. 1271-1274 (1986).
- [9] В.П. Зломанов, А.М. Гаськов. Проблемы стехиометрии и дефектообразования в материалах электронной техники // *Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок*. Новосибирск, сс. 182-187 (1988).
- [10] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти і електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // *Український фізичний журнал*, **36** (11), сс. 1691-1713 (1991).
- [11] Левич В.Г. Курс теоретической физики. Т1, Наука, М. (1969).
- [12] Ю.Б. Румер, М.Ш.Рывкин. Термодинамика, статистическая физики и кинетика, Наука, М. (1972).
- [13] Г.Корн, Т.Корн. Справочник по математике, Наука, М. 831 с. (1977).
- [14] С.С. Лисняк. Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **29** (9), сс. 1913-1917 (1992).

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

Analysis of Defect Subsystem of Nonstoichiometric Lead Telluride by Methods of Thermodynamics and Crystal-Quasichemistry

*Physicochemical Institute
Department of Physics and Chemistry of Solid State
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua*

First on the basis of method of thermodynamic potentials and crystal-quasichemical formalism the calculation of concentrations of free carriers of charge and point defects in lead telluride crystals depending on the parameters of the two-temperature annealing is performed. The type of dominant own point defects, condition of realization of thermodynamic n-p-conversion and influence of size of disproportionation of the charge states of cationic vacancies and interstitial lead on them is determined.