

УДК 546.165.815'6

Д.М. Фреїк¹, Л.Р. Павлюк², М.О. Галушак², Г.Д. Матеїк²
**Атомні дефекти і явище самокомпенсації у кристалічному
PbTe<Te>:In**

¹Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000 Україна

²Івано-Франківський національний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76000 Україна

На основі термодинамічного і квазіхімічного підходів встановлено основні механізми утворення дефектів у телуриді свинцю, збагаченого телуром і легованого індієм. Визначено константи рівноваги та ентальпії утворення дефектів.

Ключові слова: телурид свинцю, легування, дефекти, константи рівноваги, ентальпія.

Стаття поступила до редакції 20.09.2002; прийнята до друку 23.10.2002

I. Вступ

Відомо, що домінуючими дефектами в телуриді свинцю є двозарядні вакансії в обох підгратках [1]. Вплив домішки In на фізико-хімічні властивості телуриду свинцю вивчали досить детально [2]. Встановлено, що домішка In в PbTe володіє слабкою донорною дією, високою розчинністю InTe в PbTe (до $x = 0,2$ мол. долі з збереженням структури NaCl), створює амфотерний частково заповнений квазілокальний рівень ($\epsilon_i = 0,07 \pm 0,01$ eV, при $T = 0$ K,

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} = -(3 \pm 1) \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}, \quad \frac{\partial \epsilon_i}{\partial P} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ eV/бар}$$

з високою густиною станів, розміщений на 0,06-0,08 eV вище дна зони провідності при низьких температурах. Холлівська концентрація носіїв заряду не перевищує $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Явища самокомпенсації в системі PbTe<Te>:In вивчено авторами робіт [2-4]. На підставі експериментальних даних у рамках термодинамічної теорії розрахована залежність концентрації вакансій свинцю $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$, від вмісту домішки In у зразках. Встановлено сильний вплив енергетичного положення амфотерного рівня In на характер процесу дефектоутворення. Показано, що можливе не тільки збільшення концентрації дефектів, (явище самокомпенсації), але і незалежність їхньої концентрації і навіть зменшення $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$ в міру росту вмісту домішки.

У даній роботі вперше на основі поєднання результатів термодинамічного аналізу рівноважної концентрації носіїв струму і квазіхімічних рівнянь

визначено константи рівноваги і ентальпії утворення дефектів у кристалічному PbTe<Te>:In.

II. Методика експерименту і результати

Досліджувані зразки являли собою полікристали (з розміром зерна $d \cong 0,1$ мм), виготовлені металокерамічним методом [2]. Вони піддавалися гомогонізуючому відпалу при температурі 920 K на протязі 100 год. Тому, що час відпалу великий, а охолодження швидке, можна припустити, що концентрація вакансій, у металевій підгратці відповідає рівноважному значенню при температурі відпалу. Склад зразків відповідав хімічній формулі $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_{1+y}$. Вміст індію варіювався в межах від 0,1 до 0,75 ат. %. Для досягнення максимальної компенсації до складу шихти вводився надлишок телуру (y) у кількості до 2,5 x.

У кожній серії зразків з фіксованим вмістом домішки In визначалася залежність концентрації носіїв струму (яка була розрахована із даних коефіцієнта Холла за формулою $n = 1/eR$) від кількості надлишкового телуру. Отримані типові залежності наведені на рис. 1. Встановлено, що всі зразки з вмістом індію $N_{\text{In}} = 0,25$ ат. % і більше мали електронний тип провідності. У серії зразків з $N_{\text{In}} = 0,1$ ат. % спостерігалася зміна типу провідності з електронної на діркову (при надлишках телуру $y/x \geq 0,5$). Злам, що спостерігається у всіх серіях зразків, на залежностях концентрації носіїв струму від кількості введеного надлишку Te і яскраво виражена тенденція до насичення концентрації носіїв свідчать про досягнення границі

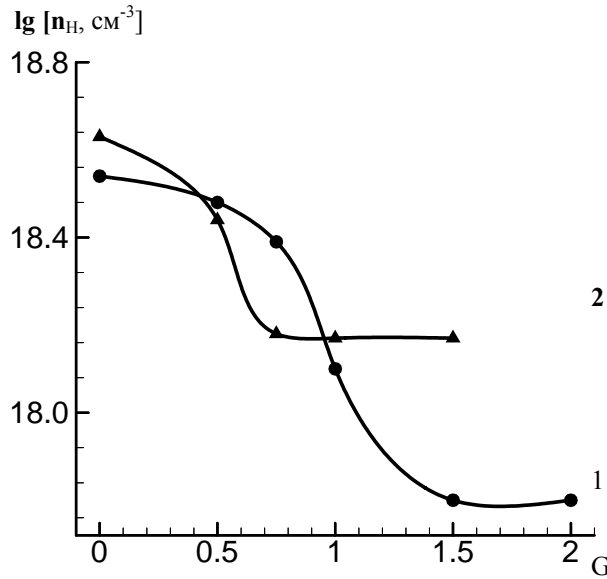


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму n_H в $PbTe:In$ від вмісту надлишкового телуру G ($G = N_{Te}/N_{In}$). N_{In} , ат. %: 1 – 0,25; 2 – 0,5 [2].

області гомогенності $PbTe:In$ з боку надлишку халькогена (рис. 1).

$$\frac{\partial \Phi}{\partial [V_{Pb}^{2-}]} = 0.$$

III. Термодинамічний метод визначення рівноважної концентрації носіїв струму

Кількісний розрахунок ефекту самокомпенсації в $PbTe<Te>:In$ проводиться на основі методу, запропонованого в роботі [3]. Істотною особливістю цього підходу є врахування, при мінімізації термодинамічного потенціалу, поряд зі звичайною компенсацією легуючої дії домішки двозарядними вакансіями $[V_{Pb}^{2-}]$, домішкового рівня n_1 з високою густиною станів при його частковому заповненні електронами.

Термодинамічний потенціал Φ для дефектної системи у кристалічному $PbTe<Te>:In$ буде

$$\Phi = \Delta H_{Pb} \cdot [V_{Pb}^{2-}] - T \cdot S + \Phi_e, \quad (1)$$

а ентропія

$$S = k_0 \ln \left[\frac{N!}{[V_{Pb}^{2-}]! \cdot (N - [V_{Pb}^{2-}])!} \right] \quad (2)$$

Тут N – число елементарних комірок в 1 cm^{-3} . Використовуючи формулу Стірлінга, що $\ln N! = N \ln N - N$, при $[V_{Pb}^{2-}]/N \ll 1$, тоді співвідношення (1) прийме вигляд:

$$S = k_0 \cdot [V_{Pb}^{2-}] \cdot \left(1 + \ln \frac{N}{[V_{Pb}^{2-}]} \right), \quad (3)$$

Знайдемо мінімум термодинамічного потенціалу із врахуванням значення ентропії:

Беручи до уваги, що $\frac{\partial \Phi_e}{\partial (n-p)} = \mu$ і

$\frac{\partial (n-p)}{\partial [V_{Pb}^{2-}]} = 2$ (вакансії свинцю двократно заряджені) отримаємо:

$$\Delta H_{Pb} - k_0 \cdot T \cdot \ln \frac{N}{[V_{Pb}^{2-}]} + 2\mu = 0, \quad (4)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (-\Delta H_{Pb} + k_0 \cdot T \cdot \ln \frac{N}{[V_{Pb}^{2-}]})$$

Рівняння електронейтральності:

$$n_1 + n_2 + 2 \cdot [V_{Pb}^{2-}] = p_1 + p_2 + N_{In} \quad (5)$$

де $n_1 = \frac{2N_{In}}{1 + \exp(\epsilon_1^* - \mu^*)}$ – концентрація електронів на атомах індію,

$n_2 = N_c \frac{4}{3\sqrt{\pi}} I_{2/2,0}^0(\mu^*, E_g^{*-1})$ – концентрація електронів,

$p_1 = N_{v1} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} I_{2/2,0}^0(-\mu^* - E_g^*, E_g^{*-1})$ – концентрація легких дірок,

$p_2 = N_{v2} F_{1/2}^i(-\mu^* - E_g^* - \Delta\epsilon_v^*)$ – концентрація важких дірок.

Підставивши у рівняння електронейтральності (5) значення n_1, n_2, p_1, p_2 , отримаємо основну робочу формулу:

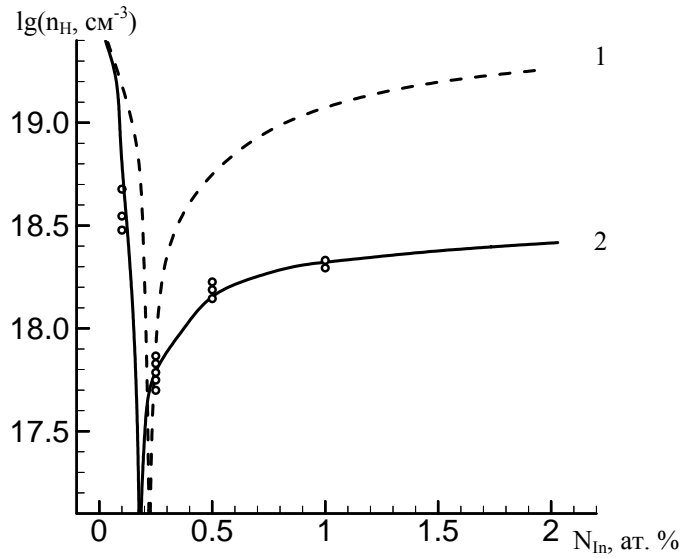


Рис. 2. Залежність холлівської концентрації носіїв струму n_H від вмісту легуючої домішки – індію N_{In} у зразках PbTe:In<Te> при кімнатній температурі (біля краю області гомогенності). \circ – експеримент, 1 – розрахунок без врахування впливу домішкових станів (донорна домішка повністю іонізована), 2 – розрахунок з врахуванням впливу домішкових станів ($\epsilon_i = -0,1$ eВ).

$$N_{In} \cdot \frac{1 - \exp(\mu^* - \epsilon_i^*)}{1 + \exp(\mu^* - \epsilon_i^*)} - 2 \cdot [V_{Pb}^{2-}] - N_c \cdot \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot I_{2/2,0}^0(\mu^*, E_g^{*-1}) +$$

$$+ N_{v1} \cdot \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot I_{2/2,0}^0(-\mu^* - E_g^*, E_g^{*-1}) + N_{v2} \cdot F'_{1/2}(-\mu^* - E_g^* - \Delta\epsilon_v^*) = 0 \quad (6)$$

N_{In} – концентрація індію, N_c, N_{v1}, N_{v2} – ефективні густини станів в зоні провідності і в валентних зонах, $\Delta\epsilon_v^* = \Delta\epsilon_v/k_0T$, $\Delta\epsilon_v$ – енергетичний зазор між екстремумами L і Σ , $F'_{1/2}$ – інтеграл Фермі, $I_{3/2,0}^0$ – двопараметричний інтеграл Фермі, $E_g^* = E_g/k_0T$, E_g – ширина забороненої зони, $\mu^* = E_g/k_0T$, μ^* – хімічний потенціал електронів, $\epsilon_i^* = \epsilon_i/k_0T$, ϵ_i – енергетичне положення домішкового рівня.

Необхідні для розрахунків значення параметрів зонної структури PbTe при високих температурах визначалися екстраполяцією низькотемпературних даних у рамках кейнівської моделі непараболічності зони в припущенні, що ефективна щілина взаємодії дорівнює ширині забороненої зони $E_g(T)$. Ефективні маси густини станів поблизу екстремумів зон електронів і легких дірок поклалися рівними $m_{d0,n} = 0,12m_0$, $m_{d0,p1} = 0,13m_0$ при $T \cong 100$ K [12].

Параметри додаткового екстремуму валентної зони PbTe відомі з меншою точністю. Відповідно до [2] вважали, що щілина між дном зони

провідності і вершиною зони важких дірок не залежить від температури і приблизно дорівнює 0,38 eВ і $m_{dp2} = 2m_0$.

Відзначимо, що розвинута в [3,7] теорія явища самокомпенсації містить єдиний підгоночний параметр ΔH_{pb} – ентальпію утворення вакансій. Величина ΔH_{pb} може бути визначена з межі області гомогенності нелегованого кристалу. У даній роботі спочатку з рівняння (6) при $N_{In} = 0$ було знайдене значення μ^* при температурі відпалу. Потім зі співвідношення, що зв'язує μ^* і ΔH_{pb} (4) при температурі відпалу, визначалася величина ΔH_{pb} . Отримане в такий спосіб значення ентальпії виявилось рівним $\Delta H_{pb} \approx 0,2$ eВ.

IV. Квазіхімічні рівняння утворення дефектів

Рівноважний стан дефектної підсистеми у кристалах n-PbTe, збагачених телуrom і легованих індієм, можна описати такими квазіхімічними співвідношеннями:

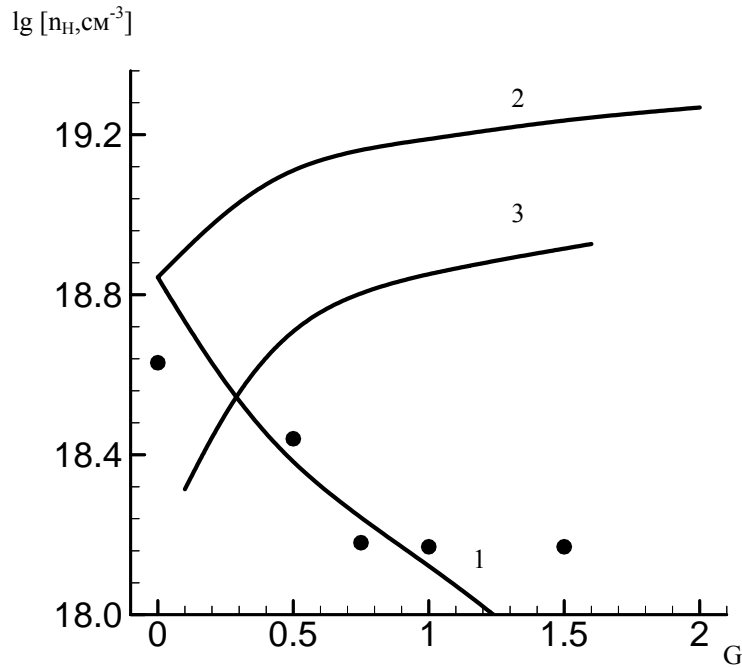


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 – n_H) і концентрації дефектів (2 – $[In_{Pb}^+]$, 3 – $[V_{Pb}^{2-}]$) у PbTe:In від вмісту надлишкового телуру G ($G = N_{Te}/N_{In}$). • – експеримент (холлівська концентрація носіїв струму). $N_{In} = 0.5$ ат. %, $T = 973$ К.

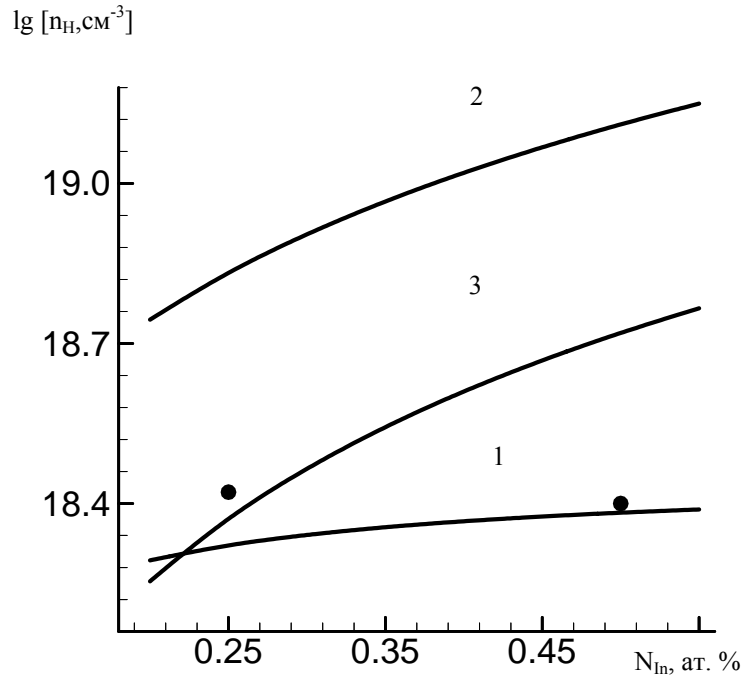


Рис. 4. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 – n_H) і концентрації дефектів (2 – $[In_{Pb}^+]$, 3 – $[V_{Pb}^{2-}]$) у PbTe:In від концентрації легуючої домішки індію (N_{In}). • – експеримент (холлівська концентрація носіїв струму). $G = 0.5$ ($G = N_{Te}/N_{In}$). $T = 923$ К.

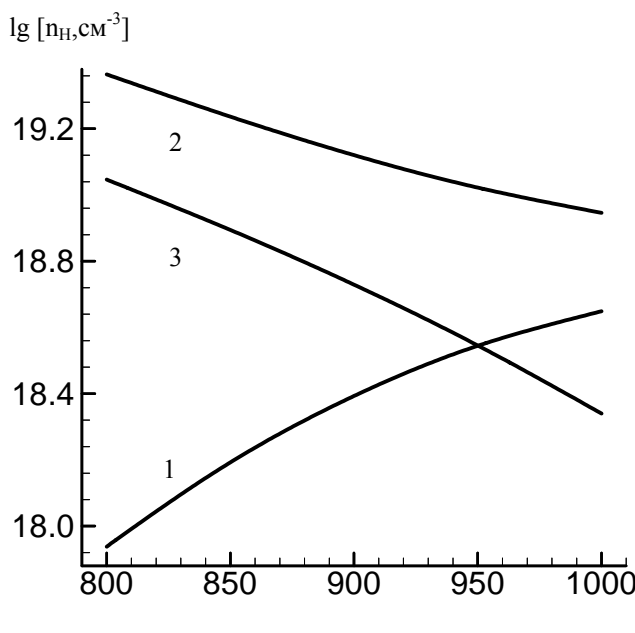
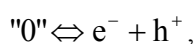
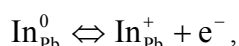
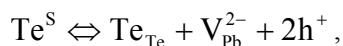


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 – n_H) і концентрації дефектів (2 – $[In_{Pb}^+]$, 3 – $[V_{Pb}^{2-}]$) у PbTe:In від температури відпалу T . $N_{In} = 0.5$ ат. %, $G = 0.5$ ($G = N_{Te}/N_{In}$).



$$K_{V_{Pb}} = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 / [Te^S]; \quad (I)$$

$$K_{In} = [In_{Pb}^+] \cdot n / [In_{Pb}^0]; \quad (II)$$

$$K_i = n \cdot p. \quad (III)$$

Тут реакція (I) описує перехід надлишкового телуру у аніонну підгратку PbTe. При цьому утворюються негативні двозарядні вакансії свинцю (V_{Pb}^{2-}). Реакція (II) описує утворенням одно зарядних домішкових донорів (In_{Pb}^+) і електронів e^- . Реакція (III) описує власну провідність.

Рівняння електронейтральності, за умов запропонованої дефектної підсистеми, буде мати вигляд:

$$n + 2[V_{Pb}^{2-}] = p + [In_{Pb}^+]. \quad (IV)$$

Тут згідно (5) $n = n_1 + n_2$, а $p = p_1 + p_2$.

Беручи до уваги, що концентрація надлишкового телуру у зразку N_{Te} чисельно

дорівнює сумі концентрації телуру у вільній фазі $[Te^S]$ і концентрації вакансій свинцю $[V_{Pb}^{2-}]$:

$$N_{Te} = [Te^S] + [V_{Pb}^{2-}], \quad (7)$$

а індію

$$N_{In} = [In_{Pb}^0] + [In_{Pb}^+], \text{ відповідно,} \quad (8)$$

одержимо для концентрацій вакансій свинцю і іонізованого індію:

$$[V_{Pb}^{2-}] = N_{Te} / (1 + K_i^2 / K_{V_{Pb}} \cdot n^2), \quad (9)$$

$$[In_{Pb}^+] = N_{In} / (1 + n / K_{In}). \quad (10)$$

На основі одержаних співвідношень (9) і (10) рівняння електронейтральності (IV) набуде вигляду:

$$n + 2 \cdot N_{Te} / (1 + K_i^2 / K_{V_{Pb}} \cdot n^2) = N_{In} / (1 + n / K_{In}) + K_i / n. \quad (11)$$

Отриманий вираз (5) є рівнянням п'ятого степеня відносно n і визначає залежність концентрації електронів від концентрації надлишкового телуру та індію. Маючи на увазі, що холлівська концентрація носіїв струму пов'язана із концентраціями електронів і дірок співвідношенням

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

$$n_H = n \cdot (1 - K_i n^{-2}), \quad (12)$$

можна знайти залежності експериментально визначеної концентрації носіїв струму n_H , а також концентрації дефектів $[V_{Pb}^{2-}]$ і $[In_{Pb}^+]$ від відношення $G = N_{Te} / N_{In}$ (рис. 3), а також концентрації легуючої домішки N_{In} (рис. 4). Просторові залежності досліджуваних величин зображено на діаграмах (рис. 5).

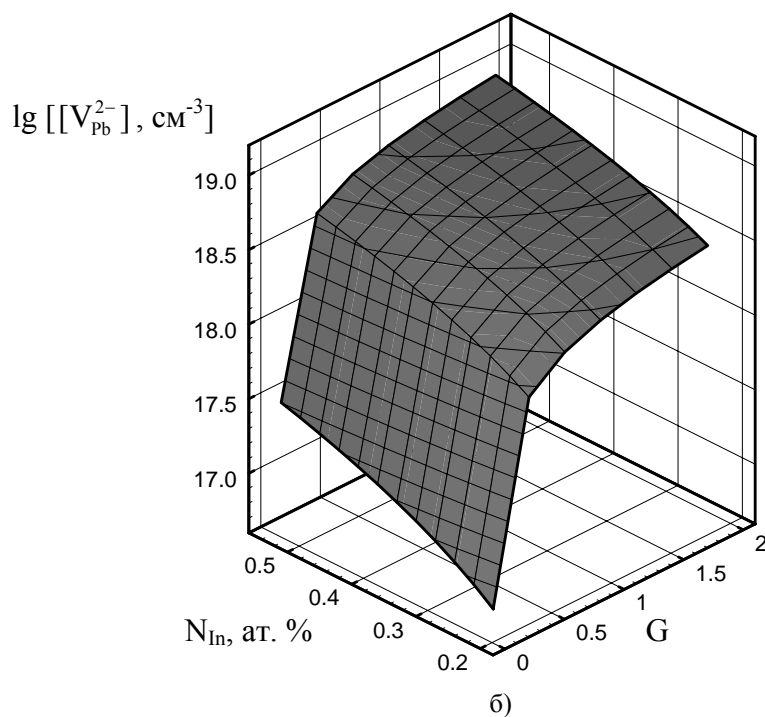
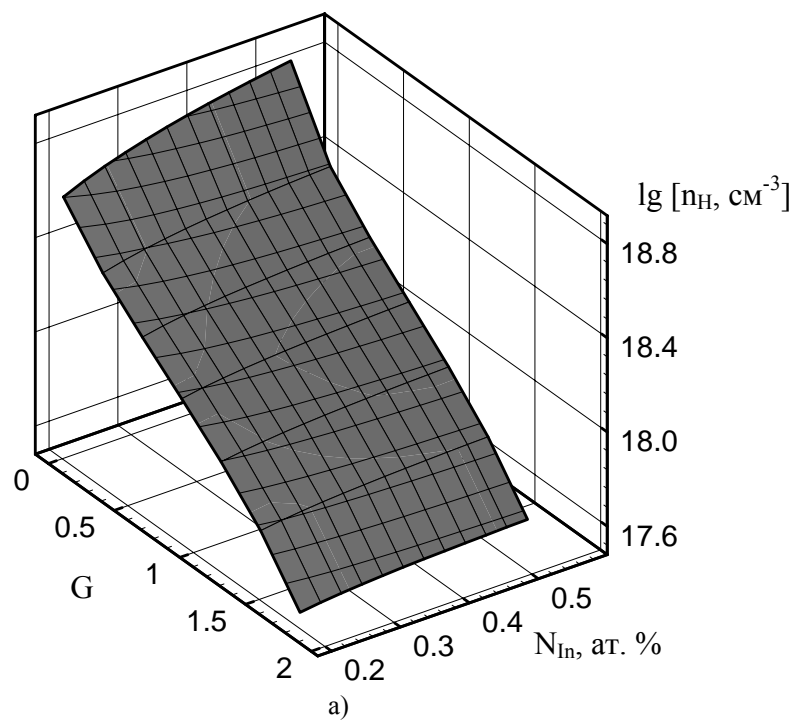


Рис. 6. Просторова залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H – а) і концентрації вакансій свинцю ($[V_{Pb}^{2-}]$ – б) у $PbTe:In$ від концентрації легуючої домішки індію (N_{In}) і G ($G = N_{Te}/N_{In}$). $T = 923$ К.

V. Обговорення результатів експерименту та розрахунків

Насамперед відзначимо, що врахування частково заповнених електронами домішкових станів індію n_i є принципово необхідним. Як видно з рис. 2, самокомпенсація одиночними вакансіями цілком іонізованих донорних домішок у PbTe не описує експеримент у PbTe<Te>:In (крива 1). Врахування домішкових станів індію n_i , дозволяє узгодити теорію і експеримент. Відзначимо також, що проведення розрахунків у широкому діапазоні температур і зіставлення з експериментом дає можливість уточнити деякі параметри зонного спектра і домішкових станів, відомі з недостатньою точністю, зокрема ефективну масу густини станів у екстремумі Σ і енергетичне положення рівня In. Добре співпадання розрахунків з експериментом вдається досягти тільки для значень $m_{d2} \cong (2-2,5) \cdot m_0$ й енергії домішкових станів In

Зауважимо, що константу рівноваги реакції III, що відповідає реалізації власної провідності визначено теоретично [5].

Аналіз результатів експерименту і розрахунків (рис. 1-5) дає можливість зробити ряд узагальнень відносно характеру процесів дефектоутворення у легованому індієм кристалічному PbTe<Te>:In. Так, збільшення вмісту телуру у сполуці PbTe<Te>:In обумовлює зменшення концентрації електронів (рис. 1, 3) при зростанні концентрації вакансій свинцю $[V_{Pb}^{2-}]$ і легуючого елемента $[In_{Pb}^+]$ (рис. 3 – криві 2, 3). Це є прямим свідченням реалізації явища самокомпенсації: донорна дія легуючого елемента компенсується власними акцепторними дефектами [3]. Крім того, холлівська концентрація носіїв струму n_H на порядок величини є меншою за концентрацію дефектів $[V_{Pb}^{2-}]$, $[In_{Pb}^+]$ (рис. 3 – крива 1 і криві 2, 3 відповідно). Цей висновок підтверджується і залежностями n_H , $[V_{Pb}^{2-}]$, $[In_{Pb}^+]$ від концентрації легуючої домішки індію N_{In} (рис. 4). Збільшення концентрації домішки In в

Таблиця

Квазіхімічні рівняння утворення дефектів і їх константи рівноваги $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ та ентальпії ΔH кристалічного PbTe<Te>:In.

№	Реакція	Константа	K_0	ΔH , еВ
I	$Te^S \Leftrightarrow Te_{Te} + V_{Pb}^{2-} + 2h^+$	$K_{V_{Pb}} = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 / [Te^S]$	$2,5 \cdot 10^{36}$, см ⁻⁶	0,2
II	$In_{Pb}^0 \Leftrightarrow In_{Pb}^+ + e^-$	$K_{In} = [In_{Pb}^+] \cdot n / [In_{Pb}^0]$	$2,8 \cdot 10^{18}$, см ⁻³	0,1
III	"0" $\Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$1,06 \cdot 10^{41}$, см ⁻⁶	0,58

$\epsilon_i \cong 70$ меВ ($T = 77$ K) і $\epsilon_i \cong -100$ меВ при температурі відпалу (що при лінійному зсуві рівня щодо дна зони провідності з температурою відповідає швидкості $d\epsilon_i/dT \approx -2 \cdot 10^{-4}$ еВ/К) (див. рис. 2). Збільшення $d\epsilon_i/dT$ по абсолютній величині приводить до значної розбіжності теоретичних і експериментальних результатів.

Маючи ентальпію утворення вакансій свинцю ΔH_{Pb} , із термодинамічних розрахунків, а також приймаючи до уваги, що енергія домішкових станів індію відповідає ентальпії іонізації індію у катіонному вузлі кристалічної ґратки (реакція I: $In_{Pb}^0 \Leftrightarrow In_{Pb}^+ + e^-$, таблиця), на основі співставлення експериментальних даних (рис. 1, 2) із результатами розрахунків згідно співвідношень (12) (рис. 2-5) можна знайти значення констант рівноваги цих реакцій (I, II, таблиця):

– для іонізованого індію (In_{Pb}^+)

$$K_{In} = 8,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3},$$

$$K_{In}^0 = 2,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \quad \Delta H_{In} = 0,1 \text{ еВ};$$

– для вакансій свинцю (V_{Pb}^{2-})

$$K_{V_{Pb}} = 2,0 \cdot 10^{35} \text{ см}^{-6},$$

$$K_{V_{Pb}}^0 = 2,5 \cdot 10^{36} \text{ см}^{-6} \quad \Delta H_{Pb} = 0,2 \text{ еВ}.$$

межах (0,25-0,55) ат. % обумовлює різке збільшення концентрації дефектів. Підвищення температури відпалу легованого кристала PbTe<Te>:In призводить до зростання холлівської концентрації носіїв (рис. 5 – крива 1) за рахунок різного характеру зменшення концентрацій легуючого елемента та вакансій свинцю (рис. 5 – криві 2, 3).

Просторові залежності відмічених залежностей проілюстровані на рис. 6.

VI. Висновки

1. Методами термодинаміки та квазіхімії виконано розрахунок рівноважної концентрації носіїв струму та атомних дефектів у кристалічному PbTe<Te>:In від вмісту надстехіометричного телуру та легуючої домішки індію.

2. На основі співставлення результатів експерименту і розрахунків визначено константи рівноваги та ентальпії утворення вакансій свинцю і іонізації індію.

3. Показано, що процеси легування супроводжуються явищем самокомпенсації донорної дії індію In_{Pb}^+ акцепторним впливом вакансій свинцю V_{Pb}^{2-} .

Д.М. Фреїк – доктор хімічних наук, завідувач кафедри фізики твердого тіла, директор Фізико-хімічного інституту Прикарпатського університету імені Василя Стефаника;
Л.Р. Павлюк – аспірант кафедри фізики Івано-Франківського національного університету нафти і газу;
М.О. Галушак – кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри фізики Івано-Франківського національного університету нафти і газу;
Г.Д. Матеїк – кандидат фізико-математичних наук, викладач кафедри фізики Івано-Франківського національного університету нафти і газу

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Плай. Івано-Франківськ, с. 247 (2000).
- [2] С.А. Немов, В.И. Прошин, Т.Г. Абдулина. Влияние квазилокальных состояний In на дефектообразование в PbTe // *Физика и техника полупроводников*, **30**(7), сс. 1285-1292 (1996).
- [3] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа A^{IV}B^{VI} // *Физика и техника полупроводников*, **28**(3), сс. 369-393 (1994).
- [4] Ю.И. Равич, С.А. Немов. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в PbTe и твердых растворах на его основе // *Физика и техника полупроводников*, **36**(1), сс. 3-23 (2002).
- [5] Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, Л.Р. Павлюк, О.В. Козич, Г.Д. Матеїк. Особливості реалізації складної дефектної підсистеми у халькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. **1**(2), сс. 307-317 (2000).

D.M. Freik¹, L.R. Pavlyuk², M.O. Galuschak², G.D. Mateik²

Atomic defections and phenomenom of self-compensating in crystalline PbTe <Te> :In

¹Vasyl Stefanyk Prekarpathian University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,
²Ivano-Frankivsk State University of the oil and gas,
15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

On the basis of thermodynamic and quasichemical approaches the basic mechanisms of defect formation in Lead Telluride, enriched by Tellurium and doped by Indium are established. The constants of an equilibrium and enthalpy of defect formation are defined.