

В.В. Прокопів (мол.)

Термодинаміка власних точкових дефектів у кристалах плумбум телуриду

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: prk@tvnet.if.ua

Методом термодинамічних потенціалів розраховано концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в кристалах PbTe в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу (температури відпалу T , парціального тиску пари телуру P_{Te_2}). Встановлено вид домінуючих дефектів у матеріалі n - та p -типу провідності.

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

Стаття поступила до редакції 14.11.2007; прийнята до друку 15.02.2008.

Вступ

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

Дефектна підсистема кристалів плумбум телуриду є досить складною. Не дивлячись на вже достатньо тривалі як чисто теоретичні дослідження [1], так і казімічний аналіз [2-6] структури точкових дефектів ще і зараз немає єдиної думки відносно виду та електричної активності власних атомних дефектів у плумбум телуриді. Найбільш ймовірно, PbTe характеризується наявністю комплексу точкових дефектів різного зарядового стану у катіонній підгрупі.

Метою даної роботи було розрахувати дефектну структуру бездомішкових кристалів плумбум телуриду методом термодинамічних потенціалів з використанням теоретично розрахованих енергетичних параметрів дефектів та пояснити експериментальні залежності концентрації носіїв заряду від технологічних факторів двотемпературного відпалу (температури відпалу T , парціального тиску пари компоненту P_{Te_2}).

Використаний у роботі метод розрахунку раніше успішно застосовувався для опису процесів самокомпенсації у сполуках A^4B^6 [7,8]. Однак при цьому не враховувались баричні залежності концентрацій дефектів і вільних носіїв заряду. Метод термодинамічних потенціалів застосовувався і для опису процесів дефектоутворення у сполуках A^2B^6

[9].

В даній роботі розглядалася модель атомних дефектів, яка передбачає одночасне існування як однозарядних, так і двозарядних міжвузлових атомів Плумбуму Pb_i^+ , Pb_i^{2+} і вакансій Плумбуму V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} .

I. Термодинамічний потенціал кристала

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

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

або

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

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

Енергія Гібса кристала

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

де E – ентальпія утворення нейтрального дефекту, F_{vb} – вільна коливна енергія дефекту, $[D]$ – концентрації дефекту D , n та p – концентрації електронів та дірок, E_C , E_V – енергія дна зони провідності та верху валентної зони, S_k –

конфігураційна ентропія, S_n та S_p – ентропія електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні.

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

$$E_1 = E - \frac{Z}{|Z|} \varepsilon_1; E_2 = E - \frac{Z}{|Z|} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2), \quad (4)$$

де Z – зарядовий стан дефекту, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – перший та другий рівні йонізації утвореного дефекту.

Ентропію визначали за законом Больцмана:

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

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

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

де J – концентрація вузлів у яких може утворитися дефект. Формула (6) значно спрощується якщо

використати наближену формулу Стірлінга для факторіалу: $x! \approx x^x e^{-x}$.

Для електронів та дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

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

де

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

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

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

Сумування ведеться тільки по йонізованих дефектах. Тоді:

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

Хімічний потенціал дефекту, що дорівнює хімічному потенціалу компонента взятому з знаком «+» або «-» в залежності від типу дефекту, визначали

шляхом диференціювання енергії Гібса по концентрації дефектів.

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

Хімічний потенціал газу [10]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (12)$$

Для одноатомного газу Pb:

$$\mu_0 = kT (-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi m kT)^{3/2})). \quad (13)$$

Для двоатомного газу Te₂:

$$\mu_0 = kT (-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi m kT)^{3/2}) + \ln(h^2 / 8\pi^2 I kT) + \ln(h\nu / kT)) \quad (14)$$

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

Таким чином ми отримали систему рівнянь типу $\pm \mu_{D_i}^s = \mu_i^g$ для знаходження рівноважної концентрації дефектів. Задача знаходження розв'язку системи рівнянь еквівалентна задачі мінімізації будь якої зростаючої функції від абсолютних величин нев'язок $|\pm \mu_{D_i}^s - \mu_i^g|$ [11]. Основним критерієм при виборі цієї функції є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному відшуванні мінімуму. Тому отриману нами систему рівнянь

розв'язували шляхом мінімізації квадратичної функції від нев'язок:

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

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

Основними атомними дефектами вважали однократно та двократно йонізовані вакансії і міжвузлові атоми Плумбуму: V_{Pb}, Pb_i .

Таким чином L_{MIN} є функцією чотирьох змінних.

Коливна вільна енергія осцилятора згідно з [12] при високих температурах становить:

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

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

Таблиця 1

Параметри, що використовувались при розрахунку					
	E, eB	ε^1, eB	ε^2, eB	x	ω/ω_0
V_{Pb}	1,32 [2]	$E_v+0,01$ [13]	$E_v+0,01$ [2]	6	0,365
Pb_i	1,15 [2]	$E_c-0,01$ [13]	$E_c-0,01$ [2]	6	1,85

збільшує, а утворення міжвузлового атома зменшує частоту коливань атомів.

Зміна вільної енергії при зміні частоти коливань становить:

$$\Delta F_{vib} = x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \quad (17)$$

де x – кількість атомів що змінили частоту своїх коливань.

Тоді повна зміна коливної вільної енергії:

$$F_{vib} = 3kT \ln\left(\frac{T_\theta}{T}\right) - kT + x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right). \quad (18)$$

Зміна частоти коливань атомів $\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)$ вибиралась

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

II. Результати та обговорення

Використовуючи виведені формули проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду в PbTe у залежності від температури відпалу T та парціального тиску пари телуру P_{Te_2} . Величини, що використовувались для розрахунку наведено у табл. 1. Результати представлені на рисунках 1-3.

Як видно з рис. 1, теоретично визначена барична залежність холлівської концентрації вільних носіїв заряду n_H задовільно описує експериментальні дані для різних температур відпалу кристалів PbTe.

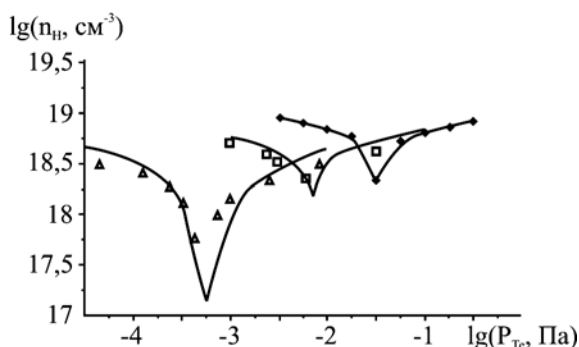


Рис. 1. Залежність холлівської концентрації вільних носіїв заряду n_H від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} (Δ – $T=973$ К, \square – $T=1053$ К, \blacklozenge – $T=1123$ К [2]).

Збільшення парціального тиску пари халькогену (рис. 2), як і зниження температури відпалу (рис. 3), зумовлюють топологічно ідентичні зміни: на перших етапах має місце зменшення концентрації електронів, в дальнішому відбувається інверсія провідності з n -

на p -тип (термодинамічний n - p -перехід) і подальше зростання концентрації дірок (рис. 2,3).

Домінуючим донорним дефектом у матеріалі n -типу, згідно з результатами наших розрахунків, є двократно заряджений міжвузловий атом Плюмбуму Pb_i^{2+} . У матеріалі p -типу домінує двократно йонізована вакансія Плюмбуму V_{Pb}^{2-} .

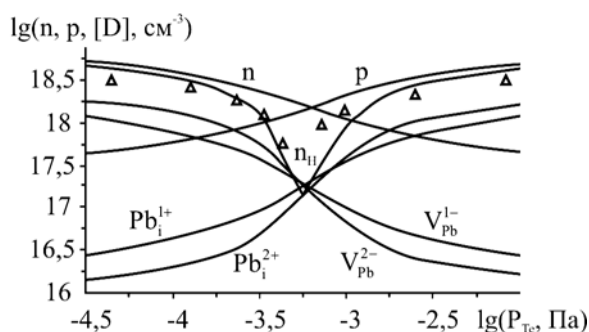


Рис. 2. Залежність концентрації точкових дефектів Pb_i^+ , Pb_i^{2+} , V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} , електронів n та дірок p від тиску пари телуру P_{Te_2} при $T=973$ К.

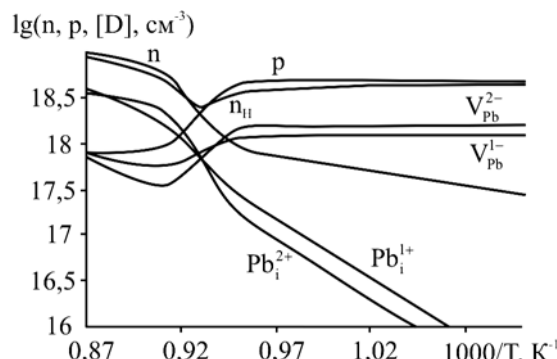


Рис. 3. Залежність концентрації точкових дефектів Pb_i^+ , Pb_i^{2+} , V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} , електронів n та дірок p від температури відпалу при тиску пари телуру $P_{Te_2} = 10^{-2}$ Па.

Висновки

Методом термодинамічних потенціалів розраховано концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в кристалах PbTe в залежності від технологічних параметрів двотемпературного відпалу (температура відпалу T , парціальний тиск пари телуру P_{Te_2}).

Встановлено, що домінуючим донорним дефектом в матеріалі n -типу є двократно заряджений міжвузловий атом Плюмбуму Pb_i^{2+} . В матеріалі p -

типу домінує двократно йонізована вакансія
Плюмбуму V_{Pb}^{2-} .

Робота виконується в рамках кафедрального
проекту (реєстраційний номер 0107U006768).

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

- [1] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський Власні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // *УФЖ*. **36**. 11. сс. 1692-1713 (1991).
- [2] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A^4B^6 . Плай, Івано-Франківськ. 164 с. (1999).
- [3] М.А. Рувінський, Д.М. Фреїк, Б.М. Рувінський, Г.Д. Матеїк Нові підходи у кристалохімії власних точкових дефектів халькогенідів свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. **1**(1), сс. 125-130 (2000).
- [4] М.А. Рувинский, Д.М. Фреик, В.В. Прокопив, Б.М. Рувинский О механизме образования и зарядовых состояниях собственных атомных дефектов в плёнках теллурида свинца // *Письма в ЖТФ*, **26**(5), сс. 6-11 (2000).
- [5] М.А. Рувинский, Д.М. Фреик, В.В. Прокопив, Б.М. Рувинский Влияние условий выращивания на дефектную подсистему в пленках теллурида свинца // *Фотоэлектроника*, **9**, сс. 40-42 (2000).
- [6] Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, Л.Р. Павлюк, О.В. Козич, Г.Д. Матеїк Особливості реалізації складної дефектної підсистеми у монохалькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(2), сс. 307-318 (2000).
- [7] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // *ФТП*, **28**(3), сс. 369-393 (1994).
- [8] Д.М. Фреїк А.М. Яцура Точкові дефекти у плівках $PbSe<Pb>:Bi$, вирощених при значному парціальному тиску свинцю. *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(4), сс. 627-633 (2004).
- [9] В.В. Прокопів, П.М. Фочук, І.В. Горічок, Є.В. Вержак. Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуриду методом термодинамічних потенціалів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(2), сс. 380-387 (2007)
- [10] Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. Термодинамика, статистическая физики и кинетика, Наука, М. (1972).
- [11] Г. Корн, Т. Корн. *Справочник по математике*, Наука, М. 831 с. (1977).
- [12] В.Г. Левич *Курс теоретической физики*. Т1, Наука, М. (1969).
- [13] В.П. Зломанов, А.В. Новоселова *P-T-x-диаграммы состояния системы металл-халькоген*. Наука, М. 207 с. (1987).

V.V. Prokopiv (young)

Thermodynamics of Own Point Defects of Lead Telluride Crystals

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University,
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: prk@tvnet.if.ua

Dependences of concentrations of point defects and free transmitters of charge of PbTe crystals from the technology factors of two-temperature annealing (temperature of annealing T , partial pressure of Tellurium pair P_{Te_2}) by the method of thermodynamical potentials are calculated. Types of dominant defects of n - and p -type of conduction materials are determined.