

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СЕНСОРІВ

SENSORS PRODUCTION TECHNOLOGIES

PACS: 61.72. — Y, 61.72.BB, 61.72.JI

УДК: 621.315.592:535

ФОРМУВАННЯ ДЕФЕКТНОЇ ПІДСИСТЕМИ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ ПРИ ГАРТУВАННІ

Д. М. Фреїк, І. В. Горічок, Ю. В. Лисюк, Л. Й. Межиловська

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна
E-mail: fcss@pu.if.ua, goritchok@rambler.ru

ФОРМУВАННЯ ДЕФЕКТНОЇ ПІДСИСТЕМИ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ ПРИ ГАРТУВАННІ

Д. М. Фреїк, І. В. Горічок, Ю. В. Лисюк, Л. Й. Межиловська

Анотація. Преставлено термодинамічний аналіз процесів дефектоутворення у загартованих монокристалах телуриду свинцю. Методом термодинамічних потенціалів розраховано залежності концентрації вільних носіїв заряду і переважаючих точкових дефектів у кристалах від технологічних параметрів двотемпературного відпалу (температури T та тиску пари халькогену P_{Te}). Визначено тип та концентрацію домінуючих власних точкових дефектів, що визначають електричні властивості матеріалу. Показано, що врахування процесів перерозподілу точкових дефектів при гартуванні покращує кореляцію теоретичних результатів з експериментальними даними холлівських вимірювань.

Ключові слова: телурид свинцю, точкові дефекти, двотемпературний відпал, електричні властивості

DEFECT'S SUBSYSTEM FORMING OF CRYSTALS OF LEAD TELLURIDE IN THE COOLING CONDITION

D. M. Freik, I. V. Gorichok, Yu. V. Lysyuk, L. Yo. Mezchulovska

Abstract. The thermodynamics analysis of processes of defects creation in hard-tempered lead telluride single crystals is represented. The method of thermodynamics potentials dependences of concentration of free of charge and prevailing points defects in crystals from the technological parameters of two-temperature annealing (temperatures T and pressures of steam chalcogen P_{Te}). The type of dominant points own defects which determine electric properties of material is set. It is shown that the account of process of hard-tempered during interpretation of the Hall measurings improves correlation of experimental and theoretical, and substantially influences on correlation between the different charges states of defects. It is shown that the account of processes of redistribution of point's defects at tempering improves correlation of theoretical results with experimental data of the hall measurings.

Keywords: lead telluride, points defects, two-temperature annealing, electric properties

ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА ПРИ ЗАКАЛИВАНИИ

Д. М. Фреик, І. В. Горичок, Ю. В. Лысюк, Л. Й. Межиловская

Аннотация. Представлен термодинамический анализ процессов дефектообразования в закаленных монокристаллах теллурида свинца. Методом термодинамических потенциалов рассчитаны зависимости концентрации свободных носителей заряда и преобладающих точечных дефектов в кристаллах от технологических параметров двухтемпературного отжига (температуры T и давления пара халькогена P_{Te}). Установлен тип доминирующих собственных точечных дефектов, которые определяют электрические свойства материала. Показано, что учет процессов перераспределения точечных дефектов при закалке улучшает корреляцию теоретических результатов с экспериментальными данными холловских измерений.

Ключевые слова: теллурид свинца, точечные дефекты, двухтемпературный отжиг, электрические свойства

Вступ

Теллурид свинцю з одного боку має ряд унікальних фізичних властивостей, що робить його незамінним об'єктом для модельних досліджень, а з іншого — широко застосовується на практиці, зокрема для виготовлення приймачів і когерентних джерел ІЧ-випромінювання спектрального діапазону 3,0–50,0 мкм, та термоелектричних пристроях [1–3].

Основні фізико-хімічні властивості кристалів визначаються точковими дефектами, типом і концентрацією яких можна ефективно керувати в процесі двотемпературного відпалу. Відпал зразків проводиться у вакуумованих ампулах в двозонній печі, де одна зона забезпечує температуру кристала T , а друга — температуру одного з компонентів (телуру) і його тиск, відповідно. Проведення відпалу є ефективним при температурах $T \geq 600$ К. Проте, основні методи дослідження дефектної структури кристалів і їх експлуатація найчастіше реалізуються при кімнатних і нижчих температурах. Тому проблема встановлення впливу умов високотемпературної обробки кристалів та їх гартування на фізико-хімічні властивості матеріалу є одним з провідних напрямків досліджень матеріалів вже на протязі довгого часу.

У даній роботі проведено аналіз процесів формування дефектної підсистеми кристалів $PbTe$, відпалених у парі телуру та підданих наступному гартуванню, методом термодинамічних потенціалів, що базується на розв'язку системи рівнянь рівноваги у двокомпонентній (Pb та Te) двофазній (кристал-пара) системі.

Фізико-хімічні властивості

Теллурид свинцю кристалізується у структурі типу $NaCl$ з параметом ґратки $a = 6,452 \text{ \AA}$ [4]. У елементарній комірці міститься 4 октаедричні та 8 тетраедричних порожнин. $PbTe$ відноситься до сполук із значною областю гомогенності, що дозволяє змінювати в необхідному діапазоні всі основні електрофізичні параметри кристалів [1].

Ширина забороненої зони $PbTe$ при $T \approx 0$ К становить ≈ 0.19 еВ [1, 2] (0.18 [5], 0.187 [6]), зростає з ростом температури зі швидкістю $4 \cdot 10^{-4}$ еВ/К [2, 5–7] і при $T = 300$ К $E_g = 0.315$ еВ [1]. При $T \approx 400$ К ріст ширини забороненої зони припиняється і становить $\approx 0,38$ еВ [8].

Розрахунок показує, що головні екстремуми електронної та діркової зон у телуриді свинцю розміщені на краю зони Бріллюена у напрямку (111) (точка L). Аналіз концентраційної та температурної залежностей електричних і оптичних властивостей вказує на існування у $PbTe$ другої валентної зони (зони важких дірок) з відносно великою ефективною масою (точка Σ). Зона важких дірок вважається параболічною, а зона легких дірок описується моделлю Кейна [9]. Енергетична щільність між краями важких і легких дірок dE_v при низьких температурах дорівнює $\approx 0,17$ еВ [8] і з ростом температури зменшується зі швидкістю $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ еВ/К [6, 10–12] ($dE_v(120 \text{ K}) = 0.12\text{--}0.13$ еВ [9], $dE_v(300 \text{ K}) = 0.05\text{--}0.08$ еВ [9]), так що енергетичний проміжок між краями зони провідності і зоною важких дірок залишається незмінним. Таким чином при $T > (\approx 450)$ К заборонена зона телуриду свинцю стає непрямою.

Ефективна маса електронів та легких дірок проявляє залежність як від температури [5] так і від концентрації самих носіїв [13]. Температурна залежність ефективної маси для дірок і електронів може бути описана функцією [5]:

$$m_{e(p)}^* = m_{e(p),T_0}^* \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha, \quad (1)$$

де $m_{e(p),T_0}^*$ — ефективна маса при $T = T_0$.

Для концентраційної залежності ефективної маси електронів запропоновано вираз [13]:

$$m_e^* = m_{e,0}^* \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right), \quad (2)$$

де $m_{e,0}^*$ — ефективна маса, що не залежить від концентрації електронів.

Рівняння рівноваги у системі «кристал — пара»

Рівноважні концентрації точкових дефектів (вакансій) у кристалі при двотемпературному відпалі (рис. 1) безпосередньо визначали з системи рівнянь, що описують рівновагу в гетерогенній багатокомпонентній системі при заданих тиску P і температурі T [14]:

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

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

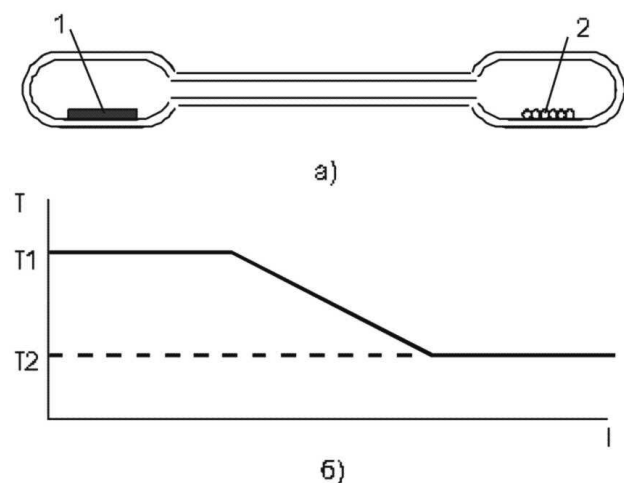


Рис. 1. Схема двотемпературного відпалу (а) і профіль температури (б): 1 — кристал PbTe ; 2 — компоненти (Te або Pb)

Хімічний потенціал пари [15]:

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

Для одноатомного газу Pb :

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2})). \quad (5)$$

Для двоатомного газу Te_2 :

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2}) + \ln(h^2 / 8\pi^2 IkT) + \ln(h\nu / kT)), \quad (6)$$

де 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 у кристалі, що дорівнюють хімічному потенціалу компонента взятому зі знаком «+» або «-», використовували процедуру диференціювання енергії Гіббса G по концентрації дефекту. Енергію Гіббса представляли у вигляді:

$$G = G_0 + \sum (E + F_{\text{vib}})[D] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k), \quad (7)$$

де G_0 — енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів, E — енергія утворення дефекту, F_{vib} — вільна коливна енергія дефекту, $[D]$ — концентрації дефекту D , n та p — концентрації електронів та дірок, E_C , E_V — енергія дна зони провідності та стелі валентної зони, S_k — конфігураційна ентропія, S_n , S_p — ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні. Сумування ведеться по всіх підгратках і всіх дефектах у підгратці.

Енергії утворення однократно та двократно йонізованих дефектів визначаються за формулами:

$$E_1 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} \varepsilon_1; \quad E_2 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2), \quad (8)$$

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

Вільна коливна енергія дефекту:

$$F_{\text{vib}} = \pm \left\{ 3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right), \quad (9)$$

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

Ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S_k = k \ln \left(\prod W_j \right), \quad (10)$$

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

$$W_j = \frac{N_j!}{(N_j - \sum[D])! \cdot \prod[D]!}, \quad (11)$$

де N_j — концентрація вузлів у яких може утворитися дефект.

Для електронів, легких та важких дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$\begin{aligned} W_n &= \frac{N_c!}{(N_c - n)!n!}, \\ W_{p,l} &= \frac{N_{v,l}!}{(N_{v,l} - p_l)!p_l!}, \\ W_{p,h} &= \frac{N_{v,h}!}{(N_{v,h} - p_h)!p_h!}, \end{aligned} \quad (12)$$

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

Враховуючи, що ефективна маса електронів залежить від їх концентрації за законом (2) [13], та припускаючи, що аналогічна залежність справедлива і для ефективної маси легких дірок, концентрації електронів n , легких p_l та важких p_h дірок визначатимуться за формулами:

$$\begin{aligned} n &= \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{\frac{b\mu}{kT}} \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right)^{\frac{3}{2}}, \\ p_l &= \left(\frac{2\pi m_{h,0,l}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{-\frac{b(\mu+E_{g,l})}{kT}} \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right)^{\frac{3}{2}}, \\ p_h &= \left(\frac{2\pi m_{h,h}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{-\frac{b(\mu+E_{g,h})}{kT}}, \end{aligned} \quad (13)$$

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, $E_{g,h}$ — шири-

на забороненої зони між зоною важких дірок і зоною провідності.

Хімічний потенціал електронів μ може бути визначеним з рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] = n - (p_l + p_h), \quad (14)$$

де підсумовування проводиться по всіх йонізованих дефектах.

Проте, у такому вигляді дане рівняння (15) не може бути розв'язане аналітично, через що, для спрощення цієї задачі, експериментальні дані [13] були апроксимовані функцією:

$$m_e^* = m_{e,0}^* \cdot \alpha n^b = m_{e,0}^* \cdot 0,111 \cdot 10^{-6} \cdot n^{\frac{1}{3}}. \quad (15)$$

Враховуючи (15):

$$n = N_c \cdot a e^{\frac{b\mu}{kT}}, \quad (16)$$

де

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

та:

$$p_l = N_{v,l} a e^{-\frac{b(\mu+E_{g,l})}{kT}}, \quad (17)$$

де

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

Отримане з врахуванням (16) та (17) рівняння електронейтральності може бути розв'язане аналітично для двох частинних випадків: випадку низьких температур, коли визначальними є вплив зони провідності та зони легких дірок, та випадку високих температур, коли визначальними є вплив зони провідності та зони важких дірок.

Таким чином, при низьких температурах хімічний потенціал електронів дорівнюватиме:

$$\mu = \frac{1}{2b} \cdot kT \ln \left(\frac{\sum Z[D] + \sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4\alpha^6 a^2 N_{c,0}^2 \cdot N_{v,0,l}^2 e^{-\frac{2bE_{g,l}}{kT}}}}{2\alpha^3 a^2 N_{c,0}^2} \right), \quad (18)$$

а при високих температурах:

$$\mu = \frac{1}{b} \cdot kT \cdot \ln \left(\frac{1}{6} \left\{ 108B + 12\sqrt{-12A^3 + 81B^2} \right\}^{\frac{1}{3}} + 2A \left\{ 108B + 12\sqrt{-12A^3 + 81B^2} \right\}^{\frac{1}{3}} \right), \quad (19)$$

де

$$A = \frac{\sum Z[D]}{\alpha^3 a^2 N_{c,0}^2}, \quad B = \frac{aN_{v,h} e^{-\frac{E_g}{kT}}}{\alpha^3 a^2 N_{c,0}^2}.$$

Враховуючи, що хімічний потенціал дефекту у кристалі визначається як

$$\mu_D^s = \frac{\partial G}{\partial [D]} = E + F_{vib} + E_c \frac{dn}{d[D]} - E_v \frac{dp}{d[D]} - T \left(\frac{dS_n}{d[D]} + \frac{dS_p}{d[D]} + \frac{dS_k}{d[D]} \right), \quad (20)$$

отримаємо:

$$\mu_{D_i}^s = E_i + F_{vib,i} - kT \ln \frac{N_J - \sum [D]}{[D_i]} + \left[\begin{array}{l} n \left\{ E_c - kT \left(\ln \frac{N_c - n}{n} - \frac{N_c}{2n} \ln \frac{N_c - n}{N_c} \right) \right\} + \\ p \left\{ E_v + kT \left(\ln \frac{N_{v,l} - p}{p} - \frac{N_{v,l}}{2p} \ln \frac{N_{v,l} - p}{N_{v,l}} \right) \right\} \end{array} \right] \cdot \frac{2b}{kT} \cdot \frac{d\mu}{d[D_i]} \quad (21)$$

для низьких температур, та

$$\mu_{D_i}^s = E_i + F_{vib,i} - kT \ln \left(\frac{N_J - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \left[2n \left(E_c - kT \left(\ln \frac{N_c - n}{n} - \frac{N_c}{2n} \ln \frac{N_c - n}{N_c} \right) \right) + p \left(E_v + kT \left(\ln \frac{N_{v,h} - p}{p} \right) \right) \right] \cdot \frac{b}{kT} \frac{d\mu}{d[D_i]} \quad (22)$$

для високих температур.

Таким чином, для розрахунку рівноважної концентрації точкових дефектів при дво-температурному відпалі розв'язується система рівнянь типу (3), в якій хімічні потенціали визначаються з рівнянь (4) та (22). 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.

Розрахунок концентрацій точкових дефектів

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

$$V_{pb}^0 + V_{pb}^{-1} + V_{pb}^{-2} = V_{pb}, \quad (23)$$

$$V_{te}^0 + V_{te}^{+1} + V_{te}^{+2} = V_{te}. \quad (24)$$

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

За таких умов концентрації вакансій можуть бути визначені з використанням виразів:

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

$$f^1 = \frac{g_1 \exp\left(\frac{Z}{|Z|} \frac{\varepsilon_1 - \mu}{kT}\right)}{g_0 + g_1 \exp\left(\frac{Z}{|Z|} \frac{\varepsilon_1 - \mu}{kT}\right) + g_2 \exp\left(\frac{Z}{|Z|} \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\mu}{kT}\right)}, \quad (25)$$

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

Тут g_0, g_1, g_2 та $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ — фактор виродження та енергетичне положення рівня нейтрального,

однократно та двократно йонізованого дефекту. Тоді концентрації дефектів:

$$V_{Te}^0 = V_{Te} \cdot f^0, V_{Te}^{+1} = V_{Te} \cdot f^1, V_{Te}^{+2} = V_{Te} \cdot f^2. \quad (26)$$

Аналогічно для вакансій металу:

$$V_{Pb}^0 = V_{Pb} \cdot f^0, V_{Pb}^{-1} = V_{Pb} \cdot f^1, V_{Pb}^{-2} = V_{Pb} \cdot f^2. \quad (27)$$

Використовуючи рівняння (26) та (27), а також рівняння електронейтральності для випадку низьких температур у вигляді $\sum Z[D] = n - p_i$, отримуємо систему рівнянь для визначення концентрацій дефектів та хімічного потенціалу електронів, на основі яких можна визначити концентрації вільних електронів та дірок.

Енергії утворення та йонізації точкових дефектів

Енергії йонізації дефектів приймалися рівними значенням отриманим у [16]. Зокрема, у [16] 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 [17]. Так, наприклад, V_{Pb} у РbТе призводить до виникнення енергетичного рівня у забороненій зоні, який відсутній в одноелектронній теорії. Незначною варіацією параметрів моделі можна добитися точного співпадання рівня заселеності вакансії свинцю з відомим експериментальним значенням на 75 меВ нижче зони провідності телуриду свинцю [16].

Основний результат розрахунку, проведеного у [16] без підгоночних параметрів, полягає в тому, що він передбачає існування рівнів перезарядки вакансій поблизу країв дозволених зон.

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

Варто зазначити, що у роботі [7] методом низькотемпературної калориметричної спектроскопії в полікристалічних зразках n-RbTe з незначним ($\approx 0,1$ ат %) надлишком свинцю виявлена δ -подібна особливість у густині станів зони провідності, інтерпретована як вузька ($\approx 0,01$ еВ) смуга резонансних станів, пов'язаних з вакансійними дефектами у ані-

онній підгратці досліджуваних зразків. Оцінка енергетичного положення вакансійного рівня над краєм зони провідності на основі даних про залежність $\varepsilon_F(n)$ для РbТе при $T = 77$ К дає величину $\varepsilon(V_{Te}) = 165 \pm 15$ меВ, що добре узгоджується з результатами розрахунку [16].

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

Енергії утворення точкових дефектів були прийняті рівними значенням отриманим у роботі [18] ($E_0(V_{Pb}) = 2.48$ еВ, $E_0(V_{Te}) = 1.94$ еВ), які водночас є близькими до значень отриманих у [19] ($E_0(V_{Pb}) = 2.187$ еВ, $E_0(V_{Te}) = 2.135$ еВ). Проте, такий вибір не дозволив кількісно правильно пояснити експериментальні дані. Тому значення енергій утворення вважали варіаційним параметром. Також варіаційними параметрами вважали зміни частот коливань атомів в околі дефектів, оптимальні значення яких приведені у табл. 1.

Таблиця 1
Енергетичні параметри точкових дефектів у кристаллах РbТе

	V_{Pb}	V_{Te}
E_0, eV	4.18	3.19
ε_1, eV	$E_C - 0.075$	$E_C + 0.165$
ε_2, eV	$E_V - 0.8$	$E_C + 0.7$
x	6	6
ω/ω_0	2.90	4.00

Обговорення результатів

Розраховані залежності концентрацій точкових дефектів від температури відпалу T та парціального тиску пари телуру P_{Te} при температурі гартування 77 К представлені на рис. 2–3). Параметри, що при цьому використовувались, наведено у табл. 2. Як видно з представлених залежностей, теоретично визначені концентрації вільних носіїв задовільно описують експериментальні дані.

Згідно проведеного розрахунку без врахування гартування, в матеріалі насиченому свинцем домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії телуру (V_{Te}^{+2}), а насиченому телуром — однократно і двократно йонізовані вакансії свинцю (V_{Pb}^{-1}, V_{Pb}^{-2}) (рис. 2.а, 3.а). При фіксованому значенні температури відпалу із

зростанням тиску пари телуру концентрація двократно заряджених вакансій свинцю 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. 2.а, 3.а).

Таблиця 2

Основні параметри кристалів PbTe

Параметр	Значення	Література
Внутрішня частота коливань молекули Te_2 , c^{-1}	$0,625102 \cdot 10^{13}$	[21]
Відстань між ядрами у молекулі Te_2 , м	$2,59 \cdot 10^{-10}$	[21]
Константа $K = P_{Te_2}^{1/2} P_{Pb}$, $Па^{3/2}$	$K = 10^{(-17720/T+9.54)} \cdot (101325)^{3/2}$	[22]
E_g (0 K < T < 300 K), eV	$0.18 + 4 \cdot 10^{-4} \cdot T$	[5]
E_g (T > 400 K), eV	0.38	[11]
Ефективна маса електронів $m_{e,0}^*$, m_0	$0.142 \cdot (T/120)^{0.4}$	[5]
Ефективна маса дірок легких $m_{h,0,l}^*$, m_0	$0.142 \cdot (T/120)^{0.4}$	[5]
Ефективна маса дірок важких $m_{h,h}^*$, m_0	1.10	[10]
Температура Дебая, К	$T_0 = 125$	[4]

При розрахунку з врахуванням гартування, у матеріалі насиченому свинцем домінуючим дефектом залишаються двократно йонізовані вакансії телуру (рис. 2.б, 3.б). Проте, в матеріалі насиченому телуром домінуючим є тільки однократно йонізовані вакансії свинцю, які в області p-n-переходу різко змінюються двократно йонізованими (рис. 2.б, 3.б).

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

Концентрації нейтральних вакансій свинцю та нейтральних і однократно йонізованих вакансій телуру є набагато меншими аніж концентрації вище перелічених дефектів, через що на рис. 2 та рис. 3 їх залежності не приведені. Варто зазначити, що за умови справедливості прийнятої моделі розташування енергетичних рівнів вакансій, для того щоб концентрації нейтральних дефектів були співмірними з концентраціями йонізованих, необхідно щоб рівень Фермі знаходився глибоко у дозволенних зонах: $E_V - \approx 0.8$ eV — для вакансії свинцю, $E_C + \approx 0.7$ eV — для вакансії телуру. Оскільки досягнути такого виродження практично неможливо, то при розрахунку дефектної підсистеми можна використовувати моделі, що не враховують нейтральних дефектів.

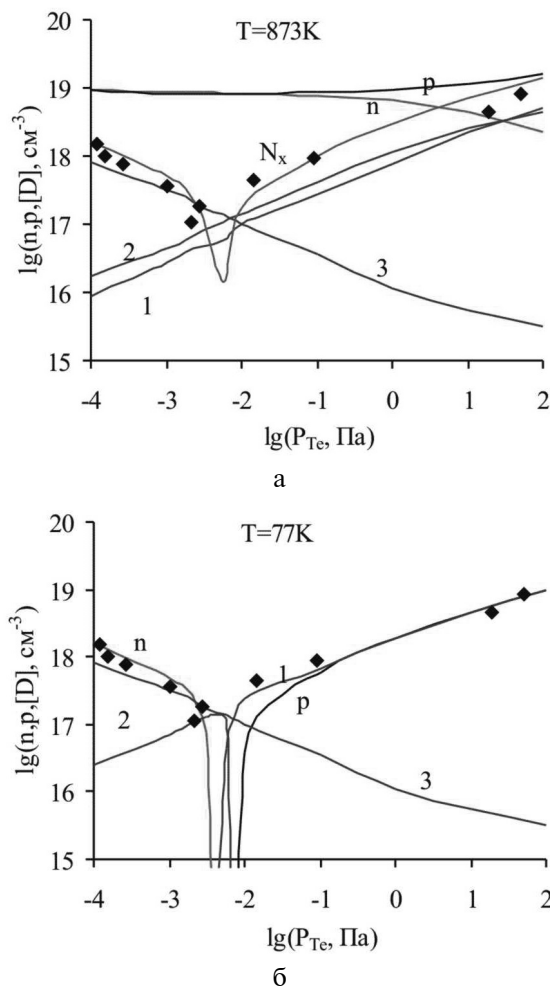


Рис. 2. Залежність концентрації електронів n, дірок p, холлівської концентрації N_x і точкових дефектів ($1 - V_{Pb}^{-1}$; $2 - V_{Pb}^{-2}$; $3 - V_{Te}^{+2}$) в PbTe від тиску пари телуру при двотемпературному відпалі за температури $T = 873$ К (а) та після гартування $T = 77$ К (б). Криві — розрахунок, точки — експеримент [5]

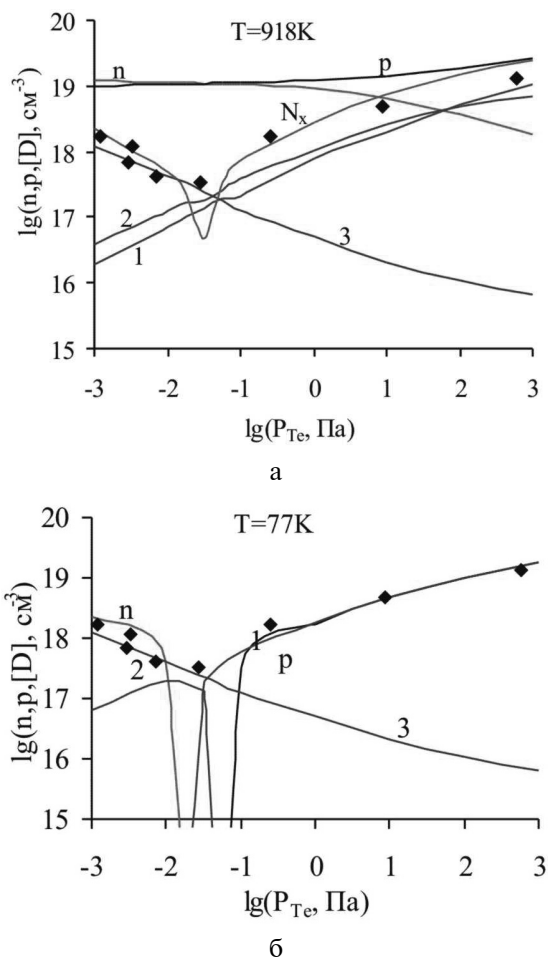


Рис. 3. Залежність концентрації електронів n , дірок p , холлівської концентрації N_x і точкових дефектів ($1 - V_{Pb}^{-1}$; $2 - V_{Pb}^{-2}$; $3 - V_{Te}^{+2}$) в $PbTe$ від тиску пари телуру при двотемпературному відпалі за температури $T = 918$ К (а) та після гартування $T = 77$ К (б). Криві — розрахунок, точки — експеримент [5]

Отримані при моделюванні високі значення енергій утворення дефектів, у порівнянні з літературними даними, можуть бути пояснені особливостями електронної підсистеми кристалів телуриду свинцю, що не завжди вдається врахувати при розрахунках. Так зокрема, прості моделі на зразок [18], що використовувались при обчисленні енергій утворення вакансій, не враховують спін-орбітальної взаємодії, яка є суттєвою у кристалах $PbTe$ [20]. Також при розрахунках не враховано деформацій ґратки в околі дефектів, зумовлених ефектом Яна-Тейлора [1, 16], що також може суттєво (на кілька десятків електрон-вольт) змінити енергію утворення йонізованих дефектів.

Проте, варто зазначити, що запропонована модель дефектів досить точно описує дані холлівських вимірювань, що може бути підтвердженням її адекватності.

Висновки

1. На основі кристалохімічної моделі дефектної підсистеми телуриду свинцю, яка враховує вакансії у аніонній та катіонній підґратках, кожна з яких може знаходитись у трьох зарядових станах (нейтральний, однократно або двократно заряджена), розраховано залежності концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у загартованих кристалах $PbTe$ від технологічних параметрів двотемпературного відпалу — температури відпалу T та тиску пари телуру P_{Te} .

2. Встановлено, що у відпалених та загартованих кристалах з надлишком свинцю домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії телуру (V_{Te}^{+2}), а надлишком телуру — однократно йонізовані вакансії свинцю (V_{Pb}^{-}).

3. Теоретично розраховані концентрації вільних носіїв струму у кристалах $PbTe$ задовільно узгоджуються з даними холлівських вимірювань у широкому інтервалі технологічних параметрів, що свідчить про адекватність запропонованої моделі точкових дефектів.

Література

1. Заячук Д. М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца. // ФТП. — 1997. — Т. 31. № 2. — С. 1692–1713.
2. Кайданов В. И., Равич Ю. И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа A^IVB^VI // Успехи физических наук. — 1985. — Т.145, Вып.1. — С.51–86.
3. Шперун В. М., Фреїк Д. М., Запухляк Р. І. Термoeлектрика плюмбум телуриду та його аналогів. — Івано-Франківськ: Плаї, 2000, — 250 с.
4. Фреїк Д. М., Прокопів В. В., Галушак М. О., Пиц М. В., Матеїк Г. Д., Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках A^IVB^VI . — Івано-Франківськ: Плаї, 1999, — 164 с.
5. Чеснокова Д. Б., Камчатка М. И. Моделирование процессов дефектообразования и свойства халькогенидов свинца. // НМ. — 2001. — Т.37, № 2. — С. 157–164.
6. Немов С. А., Равич Ю. И. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности // Успехи физических наук. — 1998. — Т.168, № 8. — С. 817–842.
7. Черник И. А., Березин А. В., Лыков С. Н., Сабо Е. П., Титаренко Ю. Д. Прямое наблюдение резонансных состояний, связанных с вакансионными дефектами в халькогенной подрешетке $PbTe$ // Письма в ЖЭТФ. — 1988. — Т.48, в.10. — С.550–553.

8. Matsushita Y.. Superconductivity and mixed valency in thallium-doped lead telluride // Dissertation submitted to the department of materials science and engineering and the committee on graduate studies of Stanford university in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. 2007. — 164 с.
9. Смирнов И. К., Уханов Ю. И.. Исследование валентной зоны теллурида свинца по данным отражения в инфракрасной области спектра // ФТП. — 1969. — Т.3. № 12. — С. 1833–1836.
10. Виноградова М. И., Тамарченко В. И., Прокофьева Л. В.. Параметры сложной валентной зоны и особенности проводимости в р-PbTe // ФТП. — 1975. — Т.9, № 3. — С. 483–487.
11. Грузинов Б. Ф., Драбкин И. А., Захарюгина Г. Ф., Матвеев А. В., Нельсон И. В.. Положение уровня Ферми в сплавах PbTe, легированных примесью In, в области высоких температур. // ФТП. — 1979. — Т.13. № 2. — С. 330–334
12. Прокофьева Л. В., Пшенай-Северин Д. А., Константинов П. П., Шабалдин А. А.. Электронный спектр и рассеяние носителей тока в PbTe:Na+Te // ФТП. — 2009. — Т. 43, № 9. — С. 1195–1198.
13. Дубровская И. Н., Равич Ю. И.. Исследование непараболичности зоны проводимости PbTe методом измерения термоэдс в сильном магнитном поле. // ФТП. — 1966. — Т.8, № 5. — С. 1455–1460.
14. Семенченко В. К., Избранные главы теоретической физики, М.: Просвещение, 1966, — 396 с.
15. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш., Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972, — 400 с.
16. Панкратов О. А., Поваров П. П. Многоэлектронные эффекты и зарядовые состояния вакансий в полупроводниках A^IVB^VI // ФТП. — 1988. — Т.30, № 3. — С.880–882.
17. Parada N. J., Pratt G. W. New Model for Vacancy States in PbTe. // Phys. Rev. Lett. — 1969. — V. 22, № 5. — P. 180–182.
18. Прокопів В. В., Горічок І. В. Юрчишин Л. Д.. Енергії утворення моновакансій у кристалах A^3B^5 та A^4B^6 // Фізика і хімія твердого тіла, — 2010. — Т. 11, № 4. — С.849–852.
19. Khang H., Mahanti S. D., Puru J.. Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTe and in thin films // Phys. Rev., — 2007. — В 76. — P. 115432–1–115432–18.
20. Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В.. Зонная структура полупроводников группы A^4B^6 в приближении сильной связи на р-орбиталях // ФТП, — 1982. — Т.16, № 10. — С. 1734–1742.
21. Крегер Ф.. Химия несовершенных кристаллов, М.: Мир, 1972, — 640 с.
22. Зломанов В. П., Новоселова А. В.. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген. М.: Наука, 1987, — 208 с.