

сіркою і зростання на поверхні відносної концентрації свинцю, що призводить до появи на поверхні області n-типу провідності.

It is shown that the changes of the stoichiometric composition and type of conductivity of the near-surface layer of lead chalcogenides films placed under high temperature in vacuo occur owing to the evaporation and diffusion process. The space-time distribution of film's components in the near-surface layer is determined. The results of numerical calculations, fulfilled for a case of PbS films of p-type, correspond to existent experimental data.

1. Рувінський Б.М., Фреїк Д.М., Рувінський М.А. Вплив випаровування у вакуумі на приповерхневий шар плівок халькогенідів свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №2. – С. 241-246.
2. Арсенин В.Я. Методы математической физики. – М.: Наука. 1984. – 384 с.
3. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца: PbTe, PbSe, PbS. – М.: Наука. 1968. – 384 с.
4. Фреик Д.М., Галушак М.А. Физика и технология полупроводниковых пленок. – Львов: Вища школа. 1988. – 152 с.
5. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Майссела Л., Глэнга Р. Пер. с англ. – Т.1. – М.: Сов. радио. 1977. – 662 с.
6. Левченко В.Н., Постнова Л.Н. Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства пленок сульфида свинца // Изв. РАН. Неорган. материалы. – 1996. – Т.32. – №9. – С.1066-106

В.В. Прокопів

МОДЕЛЬ КВАЗІХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ УТВОРЕННЯ ВЛАСНИХ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ ТЕЛУРИДУ ОЛОВА

Запропонована модель квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова у припущенні існування двозарядних дефектів на Шотткі. На основі розробленої моделі знайдено залежності концентрації дефектів і дірок від температури та парціального тиску пари телуру при реалізації об'ємно-температурного відпалу

Вступ

В нелегованому телуриді олова тип і концентрація вільних носіїв заряду зумовлені власними точковими дефектами кристалічної ґратки: вакансіями металу і халькогену та міжвузловими атомами [1]. Ступінь відхилення від стехіометрії визначається умовами вирощування та обробки матеріалу (температура, тиск, склад пари). Характерною особливістю телуриду олова є те, що він зберігає р-тип провідності у матеріалах, збагачених як металом, так і халькогеном. На цей час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів які визначають відхилення від стехіометрії в телуриді олова.

У зв'язку з тим, що релаксація навколо вузла, що звільняється, має великий енергетичний ефект, вакансії в SnTe утворюються досить легко [2]. Природньо припустити, що переважаючим в даному матеріалі є дефектоутворення за Шотткі. Числовий розрахунок енергетичного спектра вакансій металу і халькогену, виконаний у [3] показав, що для сполук $A^{IV}B^{VI}$ вакансії металу є двократними акцепторами, а вакансії халькогену – двократними донорами. Про міжвузловий атом олова в SnTe є суперечливі дані, а міжвузловий Te, скоріше, електронейтральний [3]. Виходячи з цього, ми вважали переважаючими атомними дефектами в SnTe двократно іонізовані вакансії олова V_{Sn}^{2-} і телуру V_{Te}^{2+} .

II. Кристалохімічна модель атомних дефектів

Стехіометричний склад телуриду олова можна змінювати, задавши парціальний тиск складових компонентів (олово, телур) над твердою фазою чи температуру у методі двотемпературного відпалу [4]. Рівновагу «кристал – пара» при цьому можна описати за допомогою системи рівнянь квазіхімічних реакцій, наведених у таблиці.

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова

№/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см ⁻³ ·Па)	ΔH , eV
	$''0'' = V_{Te}^0 + V_{Sn}^0$	$K_s = [V_{Sn}^0] \cdot [V_{Te}^0]$	$1,1 \cdot 10^{48*}$	2,38*
	$\{Te\} = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te, \lambda} = [V_{Sn}^0] \cdot p_{Te}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17*}$	-0,38*
	$V_{Te}^{2+} = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{Te}^0]$	$1,46 \cdot 10^{22} \cdot T^3$	0,02
	$V_{Sn}^{2-} = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Sn}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Sn}^0]$	$1,46 \cdot 10^{22} \cdot T^3$	0,02
	$''0'' = e^- + h^+$	$K_c = n \cdot p$	$3,66 \cdot 10^{21} \cdot T^3$	0,18
	$2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$			

* – ефективні значення.

Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$ – константи рівноваги, де K_0 і ΔH – величини, які не залежать від температури; p_{Te} – парціальний тиск пари телуру; e^- – електрони; h^+ – дірки; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно, «v» – пара.

Реакція (1) описує утворення нейтральних вакансій за механізмом Шотткі, а (2) – нейтральних вакансій свинцю при взаємодії з парою

халькогену; (3)-(4) – реакції іонізації утворених вакансій; (5) – реакція збудження власної провідності. Рівняння (6) – загальна умова електронейтральності кристала.

Рівняння (1)-(6) дають можливість визначити концентрацію дірок p через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуриду P_{Te_2} :

$$Ap^4 + Bp^3 - Cp - D = 0. \quad (7)$$

Тут

$$\begin{aligned} A &= 2K'_a \cdot K_S \cdot (K_{Te_2, V} \cdot K_1^2 \cdot P_{X_2}^{1/2})^{-1}; \\ B &= 1; \\ C &= K_1; \\ D &= 2K'_b \cdot K_{Te_2, V} \cdot P_{Te_2}^{1/2}. \end{aligned} \quad (8)$$

На основі співвідношень (1)-(8) можна визначити також холлівську концентрацію дірок p_h , концентрації електронів n та вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуриду $[V_{Te}^{2+}]$:

$$p_h = p \cdot K_1 / p \quad n = K_1 / p \quad (9)$$

$$[V_{Sn}^{2-}] = K'_b \cdot K_{Te_2, V} \cdot P_{X_2}^{1/2} \cdot p^{-2}; \quad (10)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a \cdot K_S \cdot p^2 \cdot (K_{Te_2, V} \cdot K_1^2 \cdot P_{Te_2}^{1/2})^{-1}. \quad (11)$$

III. Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів

Запропонована кристалохімічна модель може бути застосована для чисельних розрахунків рівноважних концентрацій носіїв струму та концентрацій атомних дефектів у кристалах телуриду олова, якщо відомі з достатньою точністю константи рівноваги квазіхімічних реакцій та їхні температурні залежності. Ефективні значення передекспоненційних множників K_0 і ентальпій реакцій ΔH для констант K_S і $K_{Te_2, V}$ взяті із [5], а для K'_a , K'_b , K_1 розраховували теоретично, використовуючи зонну теорію невироджених напівпровідників. Константу рівноваги реакції однократної іонізації вакансії олова $V_{Sn}^0 = V_{Sn} + h^+$ визначали за формулою:

$$K_b = N_v \exp(-E_a / kT), \quad (12)$$

де E_a – енергії іонізації акцепторних точкових дефектів; N_v – густина станів у валентній зоні

$$N_v = 2(2\pi m_{\text{пл}}^* kT / h^2)^{3/2}; \quad (13)$$

тут $m_{\text{пл}}^*$ – ефективна маса дірок для густини станів

$$m_{pd}^* = (g_p^2 m_{p1} m_{p2} m_{p3})^{1/3}, \quad g_v = 4, \quad (14)$$

m_{p1} , m_{p2} , m_{p3} – компоненти тензора ефективної маси дірок, g_v – число еквівалентних екстремумів енергії.

Приймали, що $K'_b = K_b^2$, а $K'_v = K'_b$.

Константу рівноваги реакції збудження власної провідності одержимо з виразу

$$K_1 = N_c N_v \cdot \exp(-E_g/kT), \quad (15)$$

де E_g – ширина забороненої зони.

Числові значення параметрів, необхідних для розрахунку, взяті з [6].

IV. Обговорення результатів

Результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури відпалу і парціального тиску пари телуру наведено на рисунках 1-3. З графіків видно, що в межах області гомогенності при сталому парціальному тиску пари телуру з підвищенням температури відпалу холлівська концентрація дірок зменшується, що якісно узгоджується з експериментом (рис. 1). Зростання парціального тиску пари телуру при незмінній температурі відпалу приводить до зростання концентрації дірок (рис. 2). При відпалі телуриду олова в умовах, коли матеріал насичується металом чи халькогеном, концентрація дірок визначається границями області гомогенності (крива 5, рис. 1). Розрахунок концентрації дефектів (рис. 2,3) показав, що в кристалах SnTe вакансії телуру $[V_{Te}^2]$ утворюються в незначних кількостях. Тому концентрація носіїв струму, очевидно, визначається двократно іонізованими вакансіями олова $[V_{Sn}^{2-}]$.

Кількісне неспівпадання розрахункових кривих з експериментом, очевидно, пов'язане з тим, що кристали телуриду олова мають складнішу дефектну підсистему, ніж прийнято у розглядуваній моделі.

V. Висновки

Розроблена модель квазіхімічних реакцій дефектоутворення в кристалах телуриду олова при двотемпературному відпалі у припущенні утворення двократно іонізованих вакансій олова і телуру.

Одержано аналітичні вирази для визначення концентрації дірок p , електронів n та вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуру P_{Te} .

Показано, що в кристалах SnTe концентрація носіїв струму, в основному, визначається двократно іонізованими вакансіями олова $[V_{Sn}^{2-}]$.

Автор висловлює вдячність професору Фреїку Д.М. за постановку задачі досліджень та обговорення їх результатів.

Offered model of the quazichemistry reactions of natural nuclear defects formation on tin telluride crystals in the guess of existence two times of charge of Schottky's defects. On the basis of designed model it had find dependences of defects concentration both defects, and holes from temperature and fractional pressure a pair of a tellurium at realized two-temperature annealing.

1. Заячук Д.М., Шендеровський В.А. Вільні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // Укр. фіз. журн. – 1991. – Т. 36. – №11. – С. 1692-1713.
2. Сидоров Ю.Г., Сабина Н.В. Равновесные концентрации точечных дефектов в твердых растворах $Pb_xSn_{1-x}Te$ // Ж. физ. химии. – 1985. – Т. 59. – №11. – С. 2723-2727.
3. Волков Б.А., Панкратов О.А. Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ // Ж. эксперим. и теор. физики. – 1978. – Т. 75. – Вып. 4. – С.1362-1379.
4. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген. – М.: Наука, 1987. – 208 с.
5. Зломанов В.П., Гаськов А.М. Собственные и примесные дефекты в соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: Новые методики, легирование, критерии функциональной пригодности материалов. – Новосибирск, 1984. – С. 116-133.
6. Абрикосов П.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. – М.: Наука, 1975. – 194 с.
7. Кузнецов Л.М. Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств в системе Sn-Te. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1996 –Т. 32. – № 3. – С. 261-272.

Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, В.В. Нижникевич

МЕХАНІЗМИ РОЗСПОВАННЯ НОСІЇВ ЗАРЯДУ У КРИСТАЛАХ $PbTe$, $PbSe$, PbS n-ТИПУ ПРИ 4,2-300K

Досліджено домінуючі механізми розсіювання носіїв заряду в електронних монокристалах халькогенідів свинцю при температурах 4,2–300K в концентраційному інтервалі 10^{16} - 10^{20} см⁻³ з використанням квадратичного та неквадратичного законів дисперсії зі змінною ефективною масою. Встановлено, що якщо для n-PbSe реалізується квадратичний закон дисперсії, то із збільшенням ширини забороненої зони ($\epsilon_G(PbSe) < \epsilon_G(PbTe) < \epsilon_G(PbS)$) краєю відповідність із експериментальними даними дає неквадратичний закон дисперсії (для n-PbS і n-PbTe).

1. Халькогеніди свинцю – перспективні матеріали для створення термоелектричних перетворювачів, джерел і приймачів когерентного випромінювання інфрачервоної області оптичного спектру [1-6]. Вони відносяться до нестехіометричних сполук і можуть мати провідність n-