

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

В.В. Прокопів, І.В. Горічок, В.В. Прокопів (мол.), Л.В. Туровська

ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ КАДМІЙ, СТАНУМ ТА ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДІВ

Івано-Франківськ
Видавець Супрун В.П.
2016

УДК 548.4
ББК 22.373.1
П80

Монографія видана за часткової підтримки Відділом викликів безпеки НАТО у рамках Програми «Наука заради миру та безпеки» SPS(NUKR.SFPP 984536).



Рекомендовано до друку Вченою радою фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» (протокол № 8 від 06.03.2016 р).

Автори:
Прокопів В.В.
Горічок І.В.
Прокопів В.В. (мол.)
Туровська Л.В.

Рецензенти:
доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**
доктор фізико-математичних наук, професор **Махній В.П.**

П80 Прокопів В.В. Точкові дефекти кадмій, станум та плюмбум телуридів : монографія / [під заг. ред. Прокопів В.В.], В.В. Прокопів, І.В. Горічок, В.В. Прокопів (мол.), Л.В. Туровська ; М-во освіти і науки України, ДВНЗ: «Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника». – Івано-Франківськ : Супрун В.П., 2016. – 248 с. – 300 пр.

ISBN 978-966-8969-83-7

У монографії наведено результати як теоретичних (на основі закону діючих мас, термодинамічних потенціалів, кристалоквазіхімічних формул), так і експериментальних досліджень дефектної структури бездомішкових та легованих кадмій, станум та плюмбум телуридів. Уточнено вид домінуючих точкових дефектів, зарядові стани і залежності їх концентрацій від відхилення від стехіометричного складу у межах областей гомогенності.

Для викладачів, наукових та інженерно-технічних працівників, що займаються проблемами фізичного матеріалознавства.

УДК 548.4
ББК 22.373.1

ISBN 978-966-8969-83-7

© В.В. Прокопів, І.В. Горічок,
В.В. Прокопів (мол.), Л.В. Туровська, 2016
© ДВНЗ «Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника», 2016

ЗМІСТ

ЗМІСТ	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА ВЛАСНИХ І ДОМІШКОВИХ ДЕФЕКТІВ У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУКАХ ТА МЕТОДИ ЇХ РОЗРАХУНКУ	9
1.1. Природа і тип точкових дефектів.....	9
1.1.1. Власні точкові дефекти	9
1.1.2. Домішкові дефекти	9
1.2. Квазіхімічне моделювання утворення власних точкових дефектів у бінарних напівпровідникових сполуках.....	11
1.2.1. Теплова генерація дефектів. Закон діючих мас	11
1.2.2. Константи рівноваги.....	12
1.2.3 Квазіхімічне моделювання утворення власних точкових дефектів у бінарних напівпровідникових сполуках	13
1.3. Елементи теорії розрахунку концентрації точкових дефектів методом термодинамічних потенціалів.....	17
1.4. Кристалоквазіхімічний опис нестехіометрії бінарних сполук	19
РОЗДІЛ 2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ У БЕЗДОМІШКОВОМУ КАДМІЙ ТЕЛУРИДІ.....	22
2.1. Фізико-хімічні властивості кадмій телуриду.....	22
2.2. Квазіхімія власних точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду	25
2.2.1. Квазіхімічні реакції утворення точкових дефектів.....	25
2.2.2. Результати розрахунку	26
2.2.3. Просторова n_H - P - T -діаграма CdTe.....	28
2.3. Термодинаміка власних точкових дефектів кадмій телуриду на межі області гомогенності.....	29
2.4. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного кадмій телуриду	34
2.5. Квазіхімічний аналіз утворення власних точкових дефектів у тонких плівках кадмій телуриду	39
РОЗДІЛ 3. ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У ЛЕГОВАНОМУ КАДМІЙ ТЕЛУРИДІ.....	43
3.1. Точкові дефекти у кристалах кадмій телуриду легованих елементами третьої групи	43
3.1.1. Домішка індію.....	43
3.1.2. Донорна і акцепторна дія талію у CdTe.....	51
3.2. Амфотерні властивості германію у кристалах кадмій телуриду....	56

3.3. Структура точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду легованих елементами сьомої групи.....	61
3.3.1. Вплив домішки галогенів на оптичні та електричні властивості кристалів	61
3.3.2. Кристалоквазіхімічні формули кадмій телуриду легованого галогенами	69
3.3.3. Квазіхімічний аналіз дефектної структури кристалів CdTe легованих галогенами	71
3.3.4. Термодинаміка дефектної підсистеми легованих кристалів	78
РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ БЕЗДОМІШКОВОГО СТАНУМ ТЕЛУРИДУ	100
4.1. Фізико-хімічні властивості станум телуриду	100
4.1.1. Фазова діаграма рівноваги системи Sn-Te	100
4.1.2. Область гомогенності SnTe	101
4.1.3. Кристалічна структура і хімічний зв'язок станум телуриду	103
4.1.4. Концентраційні залежності фізико-хімічних властивостей в області гомогенності SnTe і процеси впорядкування	104
4.1.5. Енергетичні рівні і зарядовий стан атомів і дефектів у стануму телуриді	108
4.2. Квазіхімія власних точкових дефектів у кристалах станум телуриду	113
4.2.1. Квазіхімічне моделювання точкових дефектів	113
4.2.2. Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів у SnTe	118
4.2.3 Просторова n_H - P - T -діаграма SnTe	119
4.3. Термодинаміка власних точкових дефектів у станум телуриді ...	119
4.4. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного станум телуриду	122
4.5. Квазіхімічний аналіз утворення власних точкових дефектів у тонких плівках станум телуриду.....	125
РОЗДІЛ 5. ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У ЛЕГОВАНОМУ СТАНУМ ТЕЛУРИДІ.....	135
5.1. Кристалохімічний аналіз можливого розташування легуючих елементів у кристалічній структурі SnTe	135
5.2. Легування станум телуриду галієм	137
5.3. Легування станум телуриду індієм	143
5.4. Фізико-хімічні властивості станум телуриду при гетеровалентному легуванні стибієм.....	150

5.5. Фізико-хімічні властивості і механізми легування станум телуриду вісмутом	159
РОЗДІЛ 6. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ У БЕЗДОМІШКОВОМУ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДІ.....	165
6.1. Фазова діаграма рівноваги системи Pb-Te і фізико-хімічні властивості плюмбум телуриду	165
6.2. Енергетичні рівні точкових дефектів у плюмбум телуриді.....	169
6.3. Кристалоквазіхімічний аналіз чистого плюмбум телуриду	174
6.3.1. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного n- і p-PbTe.....	174
6.3.2. Кристалоквазіхімічні формули самолегованого n-PbTe:Te та p-PbTe:Pb.....	175
6.3.3. Розрахунок концентрації точкових дефектів.	176
6.4. Квазіхімічне моделювання дефектної підсистеми плюмбум телуриду	181
6.4.1. Квазіхімічні реакції утворення точкових дефектів.....	181
6.4.2. Результати розрахунку	183
6.5. Термодинаміка точкових дефектів у кристалах плюмбум телуриду	185
6.5.1. Хімічний потенціал дефектів у кристалах плюмбум телуриду.....	185
6.5.2. Енергії утворення та йонізації точкових дефектів.....	188
6.5.3. Результати розрахунку	190
6.6. Плівки плюмбум телуриду	192
6.6.1. Експеримент	192
6.6.2. Квазіхімічний аналіз утворення власних точкових дефектів у тонких плівках плюмбум телуриду.....	194
РОЗДІЛ 7. ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ В ЛЕГОВАНОМУ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДІ.....	197
7.1. Енергетичні рівні домішкових точкових дефектів у легованому плюмбум телуриді	197
7.2. Легування плюмбум телуриду елементами III групи	200
7.2.1. Аналіз поведінки легуючої домішки.	201
7.2.2. Кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів.....	202
7.2.3. Результати розрахунку	204
7.2.4. Експериментальні результати та їх пояснення.	207
7.3. Легування плюмбум телуриду елементами V групи	209
7.3.1. Аналіз поведінки легуючої домішки.	210
7.3.2. Кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів PbTe:Sb (Bi).....	210
7.3.3. Результати розрахунку	212
7.3.4. Експериментальні результати та їх пояснення.	214

7.4. Дефектна підсистема легованих кобальтом і нікелем кристалів плумбум телуриду.....	216
7.4.1. Фізико-хімічні властивості кристалів.....	216
7.4.2. Кристалоквазіхімічне моделювання дефектної підсистеми.....	217
7.4.3. Аналіз проведених досліджень	218
ЛІТЕРАТУРА	221

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ТД	– точкові дефекти
ВТД	– власні точкові дефекти
ВТЕХ	– високотемпературний ефект Холла
ДС	– дефектна структура
КХРД	– квазіхімічні реакції дефектоутворення
РЕН	– рівняння електронейтральності
$[N_i]$	– концентрація і-го дефекту
P_{Cd}	– тиск пари кадмію
P_{Sn}	– тиск пари станум
P_{Te_2}	– тиск пари телуру
ОГ	– область гомогенності
n	– концентрація електронів
p	– концентрація дірок
n_H	– холлівська концентрація носіїв заряду
T	– температура відпалу

ВСТУП

Кадмій, станум та плюмбум телуриди – перспективні матеріали для перетворювачів сонячної (CdTe) та теплової (SnTe, PbTe) енергії в електричну, неохолоджуваних детекторів жорсткого (CdTe) та джерел і детекторів інфрачервоного випромінювання (SnTe, PbTe), інших застосувань опто-, мікро-, та наноелектроніки. Експлуатаційні характеристики приладових структур у значній мірі визначаються дефектною підсистемою використовуваного матеріалу, яка у свою чергу пов'язана із областю гомогенності сполук. Якщо для SnTe вона повністю розміщена на боці телуру, то для кадмій і плюмбум телуридів є двосторонньою і має складний ретроградний характер. Остання і визначає тип і концентрацію основних носіїв струму [1].

Дефектною підсистемою бінарних сполук можна ефективно управляти, змінюючи склад при їх синтезі та вирощуванні кристалів, а також при наступному двотемпературному відпалі у парі компонентів. Тонкоплівкові парофазні технології у значній мірі розширюють такі можливості [2].

Аналізуючи сучасний стан проблеми, слід відзначити, що через неоднозначність експериментальних та теоретичних даних про природу та характер точкових дефектів, їх зарядові стани і енергетичні параметри відсутні єдині погляди щодо моделей дефектних підсистем у кристалах і плівках кадмій, станум та плюмбум телуридів, що значно ускладнює інтерпретацію їх фізико-хімічних властивостей.

Виходячи із вище зазначеного, подальша розробка теоретичних підходів до вивчення дефектної підсистеми і пояснення наявних експериментальних даних із єдиних позицій залишається актуальною проблемою не тільки матеріалознавства напівпровідникових сполук, але і хімії твердого тіла в цілому.

РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА ВЛАСНИХ І ДОМІШКОВИХ ДЕФЕКТІВ У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУКАХ ТА МЕТОДИ ЇХ РОЗРАХУНКУ

1.1. Природа і тип точкових дефектів

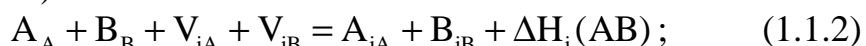
1.1.1. Власні точкові дефекти

Згідно Крегеру [3], дефекти в сполуках АВ розділяються на три симетричні і три несиметричні типи. До симетричних відносяться:

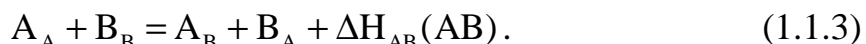
1) дефекти за Шотткі – вакансії V_A і V_B , що виникають за наступною квазіхімічною реакцією (індекси „А” і „В” відповідають структурним елементам А і В, індекси при ΔH – типу реакції):



2) міжвузлове розупорядкування – атоми A_i і B_i в міжвузлях (індекс «і» відповідає міжвузлю):

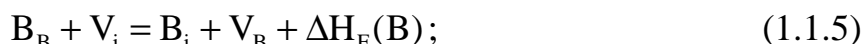
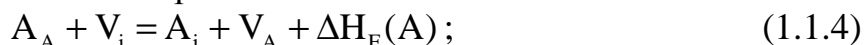


3) антиструктурне розупорядкування – атоми А у вузлах атомів В і навпаки:



Несиметричними типами є:

1) розупорядкування за Френкелем:



2) симетрично-антиструктурне (S-A) розупорядкування:



3) міжвузлово-антиструктурне (i-A) розупорядкування:



і відповідне рівняння для B_A і A_{iA} .

В принципі, всі згадані типи розупорядкування можуть мати місце в напівпровідникових сполуках, хоча за літературними даними найчастіше зустрічаються наступні типи розупорядкування: за Шотткі, за Френкелем і антиструктурне.

1.1.2. Домішкові дефекти

Згідно загальноприйнятим уявленням, домішки можуть займати вузлові місця в кристалічних ґратках, стаючи домішками заміщення, або ж розташовуватися в міжвузлові положення, утворюючи домішки впровадження. Валентність домішок може співпадати або не співпадати з

валентністю атома початкової речовини, що заміщується. Особливий клас домішок складають перехідні метали.

Потенціал впровадженої домішки $U_{\text{дом}}$ можна представити як суму окремих потенціалів:

$$U_{\text{дом}} = U_o + U_e + U_{\text{п}} + U_{\text{к}}, \quad (1.1.9)$$

де U_o – різниця потенціалів остовів домішкового і основного атомів (цей потенціал діє в межах атомного радіуса); U_e – зміна потенціалу, пов'язана з перебудовою валентної електронної оболонки (радіус порядку параметра ґратки); $U_{\text{п}}$ – потенціал, пов'язаний з геометричною перебудовою навколишніх атомів; $U_{\text{к}}$ – кулонівський потенціал у випадку впровадження атома в йонізованому стані.

Максимальна концентрація впроваджених домішок залежить від величини потенціалу $U_{\text{дом}}$. Можна вважати, що потенціал (1.1.9) збільшуватиметься із збільшенням валентності домішки, а отже, коефіцієнт розчинності домішки зменшуватиметься. Якщо основну роль виконує потенціал $U_{\text{п}}$, то можна чекати залежності коефіцієнта розчинності від співвідношення ковалентних радіусів домішки і атома, що заміщується. Наприклад, передбачається велика ймовірність впровадження атомів літію, що заміщують кадмій в його халькогенідах, і мала ймовірність аналогічного розміщення калію або рубідію, оскільки відношення відповідних ковалентних радіусів 0,9; 1,3; 1,44. Експериментально така закономірність спостерігалася при легуванні сульфїду кадмію різними домішками. Проте інші доданки (1.1.9) можуть мати важливе значення у випадку приблизної рівності ковалентних радіусів домішки і атома, що заміщується.

Легування є одним з поширених методів зміни концентрації дефектів в напівпровідниках їх різними донорними і акцепторними домішками. Зрозуміло, що введення певної кількості легуючої домішки не може ототожнюватися з такою ж зміною сумарної концентрації дефектів в кристалі. Дійсно, при легуванні із-за відмінності ковалентних радіусів домішки і елемента, що заміщується нею, відбудеться зміна умов утворення власних дефектів, впровадження електрично активних домішок зумовить зміну положення рівня Фермі, що у свою чергу змінить концентрацію йонізованих дефектів. Також може відбутися утворення різних комплексів дефектів, що складаються з власних і домішкових атомів і т.д.

Зміна концентрації вакансій при легуванні напівпровідника виходить з квазіхімічних реакцій. Так, за наявності донорних вакансій $V_{\text{D}}^0 \Leftrightarrow V_{\text{D}}^+ + e^-$ константа рівноваги:

$$K = [V_{\text{D}}^+]_n / [V_{\text{D}}^0], \quad (1.1.10)$$

тобто зміна концентрації електронів призводить і до зміни числа вакансій. В загальному випадку:

$$[V_D^+]/[V_D^+]^* = \exp((E_F^* - E_F)/(kT)), \quad (1.1.11)$$

де індекс «*» відповідає власному, а його відсутність – домішковому напівпровіднику. Показник степеня експоненційного члена буде позитивною величиною при легуванні акцепторними домішками, отже, загальна концентрація донорних вакансій в такому кристалі зростатиме. Інакше, при легуванні донорними домішками $(E_F^+ - E_F)$ буде негативною величиною, і сумарна концентрація вакансій зменшуватиметься. Протилежна картина матиме місце за наявності акцепторних вакансій.

З формули (1.1.11) виходить, що концентрація йонізованих вакансій дуже чутлива до зміни положення рівня Фермі. Аналогічні висновки можна зробити і при розгляді йонізованих міжвузлових атомів.

Іншою можливою причиною зміни концентрації власних дефектів в кристалі при його легуванні є зміна ентальпії утворення дефектів внаслідок локальних деформацій кристалічної ґратки при відмінності ковалентних радіусів чужорідного атома і атомів основної речовини (легуюча домішка з великим радіусом в порівнянні з домішкою, що заміщується нею, приведе до появи стискувальної напруги, а вкорінений атом з малим ковалентним радіусом зумовить локальне розтягування).

1.2. Квазіхімічне моделювання утворення власних точкових дефектів у бінарних напівпровідникових сполуках

1.2.1. Теплова генерація дефектів. Закон діючих мас

Окремому структурному елементу не може бути приписаний хімічний потенціал, оскільки введення одного структурного елемента незмінно пов'язане із зміною іншого. Наприклад, в сполуці типу АВ при введенні атома А у вузол кристалічної ґратки виникає інший структурний елемент – вакансія атома В. Однак для таких елементів вводиться ефективний хімічний потенціал, який відрізняється від істинного лише постійним множником. Виявляється, що при розв'язанні реальних завдань структурні елементи завжди виступають в таких комбінаціях, при яких згаданий невизначений множник зникає.

При введенні структурних елементів і використанні методу квазіхімічних реакцій, які задовольняють вимогам звичайних хімічних реакцій, окрім збереження маси і заряду, повинні враховуватися і співвідношення між кількістю місць кожного типу атомів в кристалах. Для структурних елементів А, В, С і D, що мають ефективні хімічні потенціали μ_l^* (індекс $l = 1$ відповідає елементу А, $l = 2$ – елементу В, $l = 3$ – елементу С, $l = 4$ – елементу D) і беруть участь у реакції:



де n_1 – кількість відповідних структурних елементів, в рівноважних умовах можна записати:

$$\sum_1 n_1 \mu_{1_0}^* = 0. \quad (1.2.2)$$

При випадковому розподілі структурного елемента в кристалічній ґратці його потенціал буде:

$$\mu_1^* = \mu_{1_0}^* + kT \ln y_1, \quad (1.2.3)$$

де $\mu_{1_0}^*$ – ефективний хімічний потенціал в стандартних умовах; y_1 – частка місць даного типу, зайнятих даним структурним елементом.

Для не випадкового розподілу структурного елемента вводиться поняття активності a :

$$a_1 = f y_1, \quad (1.2.4)$$

де f – коефіцієнт активності.

В цьому випадку рівняння (1.2.3) зберігає свою форму і записується таким чином:

$$\mu_1^* = \mu_{1_0}^* + kT \ln a_1. \quad (1.2.5)$$

Підставляючи рівняння (1.2.3) в (1.2.2), отримуємо:

$$\ln \prod_1 y_1^{n_1} = - \sum_1 n_1 \mu_{1_0}^* / (kT). \quad (1.2.6)$$

Звідси:

$$\prod_1 y_1^{n_1} = \exp \left(- \sum_1 n_1 \mu_{1_0}^* / (kT) \right) = K. \quad (1.2.7)$$

Рівняння (1.2.7) є математичним виразом закону діючих мас, який використовується при визначенні концентрації конкретних структурних елементів.

Застосовуючи замість (1.2.3) рівняння (1.2.5), маємо:

$$\prod_1 a_1^{n_1} = K \prod_1 f^{-n_1}. \quad (1.2.8)$$

Величина K називається константою рівноваги реакції (1.2.1).

1.2.2. Константи рівноваги

Константи рівноваги типу (1.2.8) визначаються і через інші термодинамічні величини. Для дійсного хімічного потенціалу μ_1 маємо:

$$\mu_1 = \Delta U_1 + PV - T \Delta S_1, \quad (1.2.9)$$

де ΔU_1 – внутрішня енергія.

Для ефективних хімічних потенціалів в правій частині додається невизначена постійна b :

$$\mu_1^* = \Delta U_1 + PV - T \Delta S_1 + b; \quad (1.2.10)$$

$$\mu_{1_0}^* = \Delta U_{1_0} + PV - T \Delta S_{1_0} + b, \quad (1.2.11)$$

де ΔU_{i_0} і ΔS_{i_0} – відповідно внутрішня енергія і ентропія за стандартних умов. При вирішенні реальних задач структурні елементи завжди використовуються таким чином, що невизначена постійна скорочується. Тоді при підстановці рівняння (1.2.11) в (1.2.7) маємо:

$$K = \exp\left(-\sum_1 n_1(\Delta U_{i_0} + PV) / (kT) + \sum_1 n_1 \Delta S_{i_0} / k\right) = \quad (1.2.12)$$

$$= \exp(\Delta S_0 / k) \exp(-\Delta H_0 / (kT)),$$

де ΔH_0 – ентальпія реакції за стандартних умов.

З виразу (1.2.12) видно, що температурна залежність константи рівноваги реакції (1.1.1) експоненційна, а ΔH_0 і ΔS_0 самі залежать від температури. Для зручності практичного застосування формули (1.2.12) часто в неї замість ΔH_0 і ΔS_0 вводяться їх ефективні величини ΔH_0^* і ΔS_0^* , які не залежать від температури, а для врахування температурної залежності ΔH_0 і ΔS_0 вводиться безрозмірний множник типу T^m . Тоді маємо:

$$K = T^m \exp(\Delta S_0^* / k) \exp(-\Delta H_0^* / (kT)) = K_0 \exp(\Delta H_0^* / (kT)). \quad (1.2.13)$$

Отже, для розрахунку концентрації дефектів, що виникають за квазіхімічними реакціями типу (1.1.1), необхідне знання змін ентропії і ентальпії, що відбуваються при цих реакціях. Оцінки цих змін будуть приведені при розгляді структури дефектів.

1.2.3 Квазіхімічне моделювання утворення власних точкових дефектів у бінарних напівпровідникових сполуках

Для моделювання і розрахунку концентрацій застосовують закон діючих мас. В рівняннях цього закону враховують концентрації електронів і дірок, вакансій та інших дефектів. Вважаючи, що переважаючими атомними дефектами є однократно йонізовані дефекти, пов'язані з розупорядкуванням за механізмом Шотткі, високотемпературну обробку кристалів MN в парах металу M або неметалу N можна описати рядом нижче перерахованих квазіхімічних реакцій, компонентами яких є дефекти: вакансії металу V_M , вакансії неметалу V_N , електрони e^- , дірки h^+ та ін. [4].

Утворення нейонізованих дефектів за Шотткі проходить наступним чином:

$$"0" = V_N^0 + V_M^0; \quad K_S = [V_N^0][V_M^0]. \quad (1.2.14)$$

де K_S – константа рівноваги Шотткі; знак «0» вказує на те, що дефекти нейонізовані.

Дефекти, що утворилися, йонізуються:

$$V_M^0 = V_M^- + h^+ + E_a, \quad K_a = [V_M^-]p / [V_M^0]; \quad (1.2.15)$$

$$V_N^0 = V_N^+ + e^- + E_b, \quad K_b = [V_N^+]n / [V_N^0], \quad (1.2.16)$$

де K_a , K_b – константи рівноваги реакцій йонізації; $[V_N^+]$ – концентрація позитивно заряджених вакансій неметалу, $[V_M^-]$ – концентрація негативно заряджених вакансій металу; n , p – концентрація електронів і дірок відповідно.

Збудження власної провідності описується реакцією

$$"0" = e^- + h^+ + E_i, \quad K_i = np, \quad (1.2.17)$$

де K_i – константа рівноваги реакції збудження власної провідності, "0" – позначення незбудженого стану. Запишемо комбінацію реакцій (1.2.14)–(1.2.17):

$$"0" = V_N^+ + V_M^- + \Delta H'_S, \quad K'_S = [V_N^-] \cdot [V_N^+] = K_S K_a K_b / K_i, \quad (1.2.18)$$

$$\Delta H'_S = \Delta H_S - E_i + E_a + E_b,$$

де K'_S – константа утворення йонізованих дефектів за Шотткі.

Оскільки кристал електрично нейтральний, то сума позитивних зарядів дорівнює сумі негативних:

$$[V_M^-] + n = [V_N^+] + p, \quad (1.2.19)$$

а число вузлів M дорівнює числу вузлів N :

$$[M_M^0] + [V_M^0] + [V_M^-] = [X_N^0] + [V_N^0] + [V_N^+].$$

Умову рівності вузлів M і N можна записати у вигляді:

$$\delta = [M_M^0] - [N_N^0] = [V_N^0] + [V_N^+] - [V_M^0] - [V_M^-].$$

Рівноважна концентрація дефектів, а відповідно і стехіометрія матеріалу, визначається не тільки гомогенними квазіхімічними реакціями (1.2.17)–(1.2.19), але і реакціями, що описують взаємодію між парою і дефектами:

$$M^V = M_M^0 + V_N^0 + \Delta H_1; \quad K_1 = [V_N^0] / p_M, \quad (1.2.20)$$

$$\frac{1}{2} N_2^V = N_N^0 + V_M^0 + \Delta H_2; \quad K_2 = [V_M^0] \cdot P_{N_2}^{-1/2}. \quad (1.2.21)$$

З (1.2.20) і (1.2.21) випливає, що в області гомогенності сполуки добуток $P_M P_{N_2}^{1/2}$ при $T = \text{const}$ є додатнім:

$$P_M P_{N_2}^{1/2} = [V_N^0][V_M^0] / (K_1 K_2) = K_S / (K_1 K_2) = K_{MN}. \quad (1.2.22)$$

Із нестехіометричного кристалічного матеріалу атоми металу і неметалу переходять в пару у вигляді молекул MN , атомів M і молекул N_2 :

$$MN^S = MN^V, \quad K = P_{MN}, \quad (1.2.23)$$

$$MN^S = M^V + \frac{1}{2} N_2^V, \quad K_{MN} = P_M P_{N_2}^{1/2}. \quad (1.2.24)$$

В парі молекули MN дисоціюють:

$$MN^S = M^V + \frac{1}{2}N_2^V, \quad K_{\text{дус}} = P_M P_{N_2}^{1/2} / P_{MN}. \quad (1.2.25)$$

З рівнянь (1.2.23)–(1.2.25) отримуємо вираз для K_{MN} :

$$P_M P_{N_2}^{1/2} = K_{MN} = K_{\text{дус}} P_{MN}. \quad (1.2.26)$$

Розглянемо залежність кількості дефектів в кристалі від парціального тиску халькогену P_{N_2} . Концентрації дефектів n , p , $[V_M^0]$, $[V_M^-]$, $[V_N^0]$, $[V_N^+]$ з рівнянь (1.2.19)–(1.2.26) виразимо через P_{N_2} і константи рівноваг.

Для розв'язання використовують наближений метод, розроблений Броуером. Суть методу полягає в наступному. В напівпровідниковій сполуці, що знаходиться при певній температурі і тиску пари компонент, в основному, переважають два типи дефектів різнойменного знаку, тобто один тип донорного і один тип акцепторного дефектів. Тоді в повному рівнянні електронейтральності, що містить всі можливі типи дефектів, можна з великою точністю залишити лише два члени, одержавши тим самим наближене рівняння електронейтральності (НРЕ). Очевидно, при різних температурах або тиску пари компонент НРЕ можуть бути різними.

Використання НРЕ зменшує до мінімуму кількість необхідних параметрів і робить систему рівнянь, що описує дефектну структуру, легко вирішуваною.

В табл. 1.1 наведені відповідні аналітичні залежності для трьох випадків наближення умов нейтральності. При цьому в області низьких тисків P_{N_2} (область I) в надлишку є атоми металу, які практично і визначають концентрацію електронів, тобто рівняння (1.2.19) спрощується:

$$n = [V_N^+]. \quad (1.2.27,а)$$

В області високих значень P_{N_2} (область III), навпаки, діркова провідність визначається йонізацією вакансій $[V_M^0]$, тому рівняння (1.2.19) має вигляд:

$$p = [V_M^-]. \quad (1.2.27,б)$$

В області I концентрація електронів зменшується, а концентрація дірок збільшується прямо пропорційно $p_{N_2}^{-1/4}$. З ростом P_{N_2} при умові $K_i > K_S$ концентрації дірок і електронів вирівнюються (область II), причому $n = p = K_i^{1/2}$. Із даних таблиці 1.1 випливає, що р-п-переходу відповідає парціальний тиск неметалу:

$$P_{N_2} = K_i K'_F / K_b^2 K_2^2. \quad (1.2.28)$$

З умови $[V_N^+] = [V_M^-]$ в області II знаходять і константу Шоттки K'_S , яка характеризує утворення йонізованих дефектів:

Таблиця 1.1

Концентрація дефектів при трьох умовах нейтральності

Дефект	Область I $n = [V_N^+]$	Область II $n = p$	Область III $p = [V_M^-]$
n	$(K_i K'_S / K_a K_2 P_{N_2}^{1/2})^{1/2}$	$K_i^{1/2}$	$(K_i / K_a K_2 P_{N_2}^{1/2})^{1/2}$
p	$(K_i K_a K_2 P_{N_2}^{1/2} K'_S)^{1/2}$	$K_i^{1/2}$	$(K_a K_2 P_{N_2}^{1/2})^{1/2}$
$[V_X^+]$	$K'_S K_i / (K_a K_2 P_{N_2}^{1/2})^{1/2}$	$K_i^{1/2} K'_S / K_a K_2 P_{N_2}^{1/2}$	$K'_S / (K_a K_2 P_{N_2}^{1/2})^{1/2}$
$[V_M^-]$	$(K_a K'_S K_2 P_{N_2}^{1/2} / K_i)^{1/2}$	$K_a K_2 P_{N_2}^{1/2} / K_i^{1/2}$	$(K_a K_2 P_{N_2}^{1/2})^{1/2}$
$[V_M^0]$	$K_2 P_{N_2}^{1/2}$	$K_2 P_{N_2}^{1/2}$	$K_2 P_{N_2}^{1/2}$
$[V_X^0]$	$K_i K'_S / K_a K_b K_2 P_{N_2}^{1/2}$	$K_i K'_S / K_a K_b K_2 P_{N_2}^{1/2}$	$K_i K'_S / K_a K_b K_2 P_{N_2}^{1/2}$

$$(K'_S)^{1/2} = [V_N^+] = [V_M^-], \quad (1.2.29)$$

де K'_S – величина, потрібна для практичних цілей, оскільки $(K'_S)^{1/2}$ характеризує найменше регульоване відхилення від стехіометрії. Фактично не можна приготувати кристали із відтворюваним відхиленням від стехіометрії, меншим ніж $(K'_S)^{1/2}$.

Використовуючи метод, описаний вище, можна побудувати ізотерми концентрацій дефектів для різних температур і скласти просторову діаграму, в якій концентрації дефектів будуть представлені у вигляді функції $f(P_{N_2}, T)$. Такі діаграми наглядно показують зміну з ростом температури не тільки концентрацій, але й координат характерних точок, наприклад, стехіометричної точки або точок, що відповідають границям областей, де переважають ті чи інші дефекти. Оскільки концентрації дефектів визначаються або окремими константами, або їх простими комбінаціями, а константи можна записати як $K = K^0 \exp(-\Delta H/kT)$, то графіки залежності логарифмів концентрацій від $1/T$ будуть прямими лініями. На рис. 1.1 представлена температурна залежність парціального тиску неметалу P_{N_2} над сполукою MN певного складу з дефектами за Шотткі. Зміни в нахилах відбуваються в точках переходу із однієї області в іншу. При високих температурах всі криві наближаються до лінії, що відповідає $\delta = 0$. Причина полягає в тому, що, як зауважувалось вище, не можна приготувати кристали із відтворюваним відхиленням від стехіометрії, меншим, ніж $(K'_S)^{1/2}$.

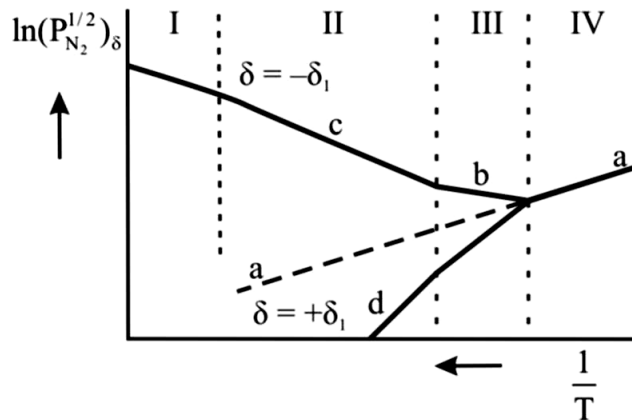


Рис. 1.1. Температурна залежність парціального тиску неметалу P_{N_2} над сполукою MN певного складу з дефектами за Шотткі. Надлишок M : I – $(-\Delta H_{N_{2,v}})$; II – $(-\Delta H_{N_{2,v}} - E_a^*)$; III – $(-\Delta H_{N_{2,v}} + E_i^*/2 - E_a^*)$; IV – $(\Delta H_s - E_a^* + E_b^*)/2$. Надлишок N : II – $(\Delta H_s - \Delta H_{N_{2,v}} - E_b^*/2)$; III – $(\Delta H_s - \Delta H_{N_{2,v}} - E_b^* - E_i^*/2)$; IV – $(\Delta H_s - E_a^* + E_b^*)/2$.

1.3. Елементи теорії розрахунку концентрації точкових дефектів методом термодинамічних потенціалів

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі можуть бути визначені з системи рівнянь, які описують рівновагу в гетерогенній багатокомпонентній системі при заданих тиску P і температурі T [6]:

$$\sum \mu_i^{s(g)} = 0, \quad (1.3.1)$$

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

Хімічний потенціал пари [7]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (1.3.2)$$

Для визначення хімічних потенціалів дефектів, що дорівнюють хімічному потенціалу компоненту, взятому зі знаком «+» або «-», у кристалі використовується процедура диференціювання енергії Гіббса G по концентрації дефектів. Енергію Гіббса представляється у вигляді:

$$G = G_0 + \sum (E + F_{vib})[D] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k), \quad (1.3.3)$$

де G_0 – енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів, E – енергія утворення дефекту, F_{vib} – вільна коливна енергія дефекту, $[D]$ – концентрація 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 однократно та двократно йонізованих дефектів визначаються за формулами:

$$E_1 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} \epsilon_1; \quad E_2 = E_2 - \frac{Z}{|Z|} (\epsilon_1 + \epsilon_2), \quad (1.3.4)$$

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

Зміна вільної коливної енергії кристала при утворенні дефекту:

$$F_{\text{vib}} = \pm \left\{ 3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right), \quad (1.3.5)$$

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

Ентропію визначають за законом Больцмана:

$$S_k = k \ln \left(\prod W_j \right) = \sum k \ln(W_j) = \sum S_j, \quad (1.3.6)$$

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

$$W_j = \frac{N_j!}{(N_j - \sum [D])! \prod [D]!}, \quad (1.3.7)$$

де N_j – концентрація вузлів, у яких може утворитися дефект.

Для електронів та дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_c!}{(N_c - n)! n!}, \quad W_p = \frac{N_v!}{(N_v - p)! p!}, \quad (1.3.8)$$

де

$$n = N_c e^{\frac{\mu}{kT}}, \quad p = N_v e^{\frac{\mu + E_g}{kT}}. \quad (1.3.9)$$

Тут N_c, N_v – густина станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно, E_g – ширина забороненої зони, μ – хімічний потенціал електронів, який визначали з рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] = N_c e^{\frac{\mu}{kT}} - N_v e^{\frac{E_g + \mu}{kT}}, \quad (1.3.10)$$

Тоді хімічний потенціал дефекту:

$$\begin{aligned} \mu_{D_i}^s = & E_i + F_{\text{vib},i} - kT \ln \left(\frac{N_j - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \\ & \left[n \left(\frac{E_c}{kT} - \ln \left(\frac{N_c - n}{n} \right) \right) + p \left(\frac{E_v}{kT} + \ln \left(\frac{N_v - p}{p} \right) \right) \right] \\ & \times \frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g / kT)}}. \end{aligned} \quad (1.3.11)$$

Таким чином, для знаходження рівноважної концентрації точкових дефектів розв'язується система рівнянь типу (1.3.1). Кількість рівнянь системи дорівнює кількості точкових дефектів у кристалі, хімічний потенціал яких визначається згідно (1.3.11), а хімічний потенціал пари – (1.3.2). Якщо не використовувати додаткових спрощень щодо кількості точкових дефектів, наявності одного домінуючого виду дефектів чи переважаючого типу основних носіїв, то задача знаходження концентрацій точкових дефектів методом термодинамічних потенціалів може бути розв'язана лише з використанням чисельних методів.

1.4. Кристалоквазіхімічний опис нестехіометрії бінарних сполук

Більшість напівпровідникових бінарних сполук MX , до яких відносяться кадмій, станум, плюмбум телуриди, характеризуються перемінним складом у межах гомогенної області [1]. Це прямо не відображається у звичайних для нас хімічних формулах: CdTe , SnTe чи PbTe . Потреба у користуванні цілочисловими стехіометричними індексами у хімічних формулах, а також цілочисловими коефіцієнтами у хімічних рівняннях привели до пошуків різних варіантів їх представлення. Так, зокрема, серед відомих у літературі спроб є такий запис CdTe_x , SnTe_x , PbTe_x із нестачею халькогену. Тут x – дробове число. Таким чином підкреслювали наявність області гомогенності у сполуці. Наступним кроком було використання формул із дробовою поправкою δ до цілочислового стехіометричного індексу: $\text{CdTe}_{1+\delta}$, $\text{SnTe}_{1+\delta}$, $\text{PbTe}_{1+\delta}$. Тут δ – відхилення від стехіометрії.

Особливий інтерес має так зване кристалохімічне представлення дефектів нестехіометрії (вакансії, міжвузлові атоми) у кристалічній ґратці сполуки за Ормонтом [8]. Для позначення вакансії пропонується вживати квадратні дужки [], а для міжвузлових атомів – круглі (). Щоб визначити підґратку (метал M чи халькоген X), у якій є дефект, зліва внизу вказують знак елемента (M , X), а справа – індекс частки дефекту (x , y): ${}_M []_x$, ${}_X []_y$. Заряд (p^+ , p^-), пов'язаний із дефектом, пропонується ставити зверху справа, наприклад, ${}_M []_x^{p+}$, ${}_X []_y^{p-}$. У такій інтерпретації кристалохімічна формула, наприклад, плюмбум телуриду стехіометричного складу буде $\text{Pb}^{p+} \text{Te}^{p-}$, а з вакансіями у металевій підґратці – $\text{Pb}_{1-x}^{p+} \text{Pb} []_x \text{Te}^{p-}$ і т.д.

Більш вдалий підхід до кристалохімічного запису дефектного стану кристалічної структури, який широко використовується і тепер багатьма дослідниками, запропонований у роботах Крегера [3]. Тут дефекти кристалічної ґратки мають такі символи: M_i , X_i – атоми у міжвузлях; V_M , V_X – вакансії; M_M , X_X – атоми у вузлі. Заряди дефектів позначаються як: \times – нейтральні, \bullet – позитивні, $/$ – негативні. Число цих значків

відповідає кратності йонізації: M_i^\bullet – одно-, $M_i^{\bullet\bullet}$ – двократно йонізовані міжвузлові атоми металу.

Зауважимо, що таке обережне відношення до зарядового стану як атомів у вузлах кристалічної ґратки, так і вакансій пов'язане із його неоднозначністю. Це, по-перше, викликано тим, що хімічний зв'язок у бінарних сполуках складний, із певною долею ковалентності чи йонності. По-друге, заряд, як правило, нецілочисловий і відповідає частці йонної складової зв'язку (наприклад, для PbTe частка йонності складає 0,56). Крім того, і це по-третє, він може бути делокалізованим у кристалічній ґратці. Правда, в останній час ряд авторів, нехтуючи цими застереженнями, користуються цілочисловими значеннями заряду з відповідними знаками: M_i^+ , M_i^{2+} чи V_M^- , V_M^{2-} (наприклад [4, 8]). Це значно спрощує розуміння символів і не впливає суттєво на зміст процесів, які розглядаються.

Величина концентрації дефектів у загальноприйнятій термінології позначається квадратними дужками: $[M_i^\bullet]$, $[M_i^+]$ і т. д.

Кристалохімічні формули дають можливість кращого опису дефектного стану сполук із нестехіометрією в області гомогенності. Це, зокрема, відноситься до визначення концентрації дефектів і пов'язаних з ними зарядів, що є однією із важливих задач сучасного матеріалознавства. До слабких сторін кристалохімічних формул слід віднести труднощі у визначенні характеру взаємодії основної матриці із легуючими елементами та утворення твердих розчинів. Кристалоквазіхімічні підходи до запису хімічних формул і рівнянь ґрунтуються на правильності вибору антиструктури для даного класу сполук [9]. Для халькогенідів свинцю антиструктурою може бути природній сульфід свинцю – галеніт [10]. Новизна методу полягає в тому, що антиструктуру ($V_M^{\prime\prime}V_X^{\bullet\bullet}$ – галеніт) накладають (суперпозиція, резонанс) на кристалохімічну формулу сполуки ($M_M^xX_X^x$). Така суперпозиція дає можливість ефективно аналізувати процеси нестехіометрії.

Так, зокрема, для бінарної сполуки MX при надлишку металу M антиструктура стехіометричного галеніту $V_M^{\prime\prime}V_X^{\bullet\bullet}$ утворює кластер з аніонними вакансіями



Тоді при суперпозиції отриманого кластеру із квазіхімічною формулою стехіометричного складу отримаємо

$$(1 - \alpha)M_M^xX_X^x + \alpha M_M^{\prime\prime}V_X^{\bullet\bullet} = [M_{1-\alpha}^x M_{\alpha}^{\prime\prime}]_M [X_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{\bullet\bullet}]_X = M_M^x [X_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{\bullet\bullet}]_X + 2\alpha e^- \quad (1.4.2)$$

Тут α – мольна частка (величина відхилення від стехіометрії на боці металу). Стає очевидним, що надлишок металу приводить до утворення донорних рівнів і обумовлює електронну провідність матеріалу.

При надлишку халькогену відповідно:

$$V_M^{//} V_X^{..} + X^0 = V_M^{//} X_X^{..},$$

$$(1 - \beta) M_M^{\times} X_X^{\times} + \beta [V_M^{//} X_X^{..}] = [M_{1-\beta}^{\times} V_{\beta}^{//}]_M [X_{1-\beta}^{\times} X_{\beta}^{..}]_X = [M_{1-\beta}^{\times} V_{\beta}^{//}]_M X_X^{\times} + 2\beta h^+. \quad (1.4.3)$$

Тут β – величина відхилення від стехіометрії на боці халькогену.

Таким чином, надлишок халькогену обумовлює утворення акцепторних рівнів і додаткових дірок, тобто, матеріалу р-типу.

Такий вигляд мають кристалоквазіхімічні формули для випадку простих дефектів – вакансій у катіонній чи аніонній підгратках відповідно. Реальна ж природа дефектної підсистеми набагато складніша.

РОЗДІЛ 2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ У БЕЗДОМШКОВОМУ КАДМІЙ ТЕЛУРИДІ

2.1. Фізико-хімічні властивості кадмій телуриду

Кадмій телурид кристалізується в структурі цинкової обманки [11]. Область існування CdTe асиметрична, максимальна температура плавлення сполуки відповідає нестехіометричному складу з надлишком телуру і становить $T_m = 1365$ К (рис. 2.1) [12-23]. Стехіометричний CdTe має точку плавлення дещо нижчу, ніж T_m . Для температур менших 1000 К більша частина області гомогенності сполуки лежить на боці надлишку Cd, а для температур вище 1000 К – зміщується в бік Te (рис. 2.1).

Елементи Cd та Te є відносно легкоплавкими ($T_{пл}(Cd) - 590,9$ К, $T_{пл}(Te) - 719$ К) [11]. Кадмій в газовій фазі завжди є моноатомним, а телур при температурах, нижчих від температури плавлення, в парі утворює переважно двоатомні молекули [24]. Молекул CdTe у парі виявити не вдалось [11].

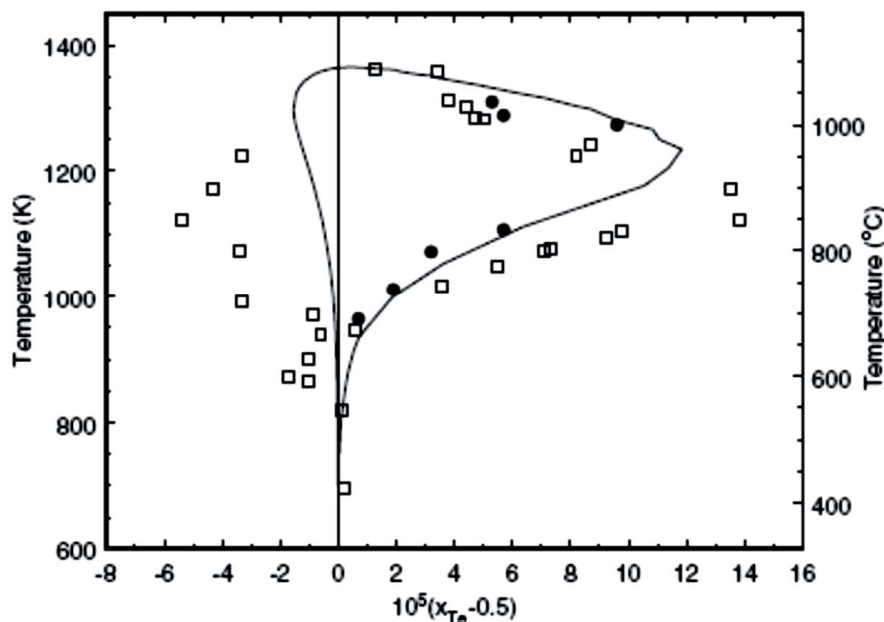


Рис. 2.1. Т-Х проєкція фазової діаграми CdTe.
Крива – розрахунок [18], точки – експеримент (● – [19], □ – [22]).

Тиски парів компонентів (рис. 2.2.), згідно [21–22], рівні:

$$\lg P_{Cd}^{\max} = 5,152 - \frac{5342}{T}, \quad \lg P_{Cd}^{\min} = 7,707 - \frac{12297}{T},$$

$$\lg P_{Te_2}^{\max} = 4,7614 - \frac{6034.4}{T}, \quad \lg P_{Te_2}^{\min} = 10,715 - \frac{20802}{T}.$$

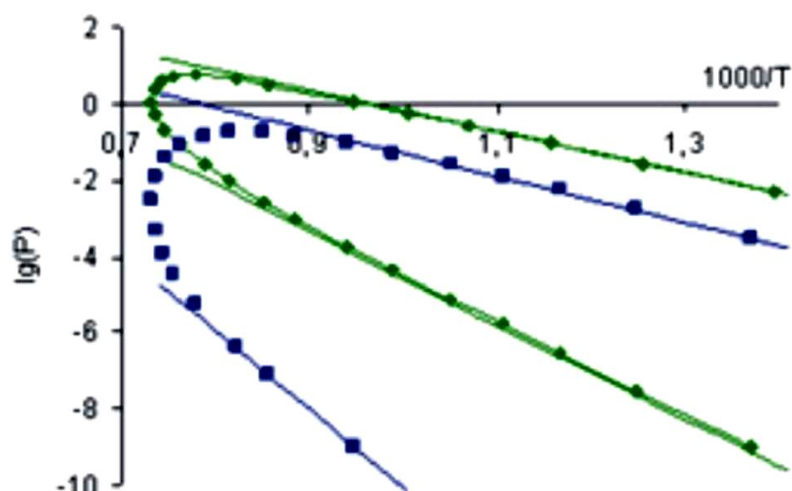
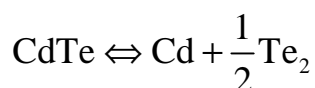


Рис. 2.2. P-T проекція фазової діаграми CdTe [21–22].

Парціальні тиски компонентів Cd і Te₂ зв'язані між собою константою рівноваги реакції:



$$K_p = P_{\text{Cd}}^2 P_{\text{Te}}, \text{ або } K_p = P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}}^{1/2}.$$

Температурні залежності констант рівноваги K_p за даними різних авторів наведені у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Значення констант рівноваги реакції

Константа	Числове значення $\lg(K_p)$	Література
$K_p = P_{\text{Cd}}^2 P_{\text{Te}}$	$- 29587/T + 19,047$	[11]
$K_p = P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}}^{1/2}$	$- 36202/T + 24,958$	[12]
$K_p = P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}}^{1/2}$	$- 15314,2/T + 10,0877$	[21–22]
$K_p = P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}}^{1/2}$	$- 34609/T + 22,659$	[23]

Розрахунок *ab initio* зонної структури кристалів CdTe, проведений з використанням методу псевдопотенціалу у наближенні LDA (апроксимація локальної густини), вказує на те, що краї головних зон (мінімум зони провідності і максимум валентної зони) розміщені при $k = 0$ (рис. 2.3) [25]. Слід зауважити, що використання для розрахунків базису, в який включено d-електрони, дозволяє отримувати теоретичні параметри (стала ґратки, ефективні маси електронів, та ін.) які добре узгоджуються з експериментально визначеними [25–26].

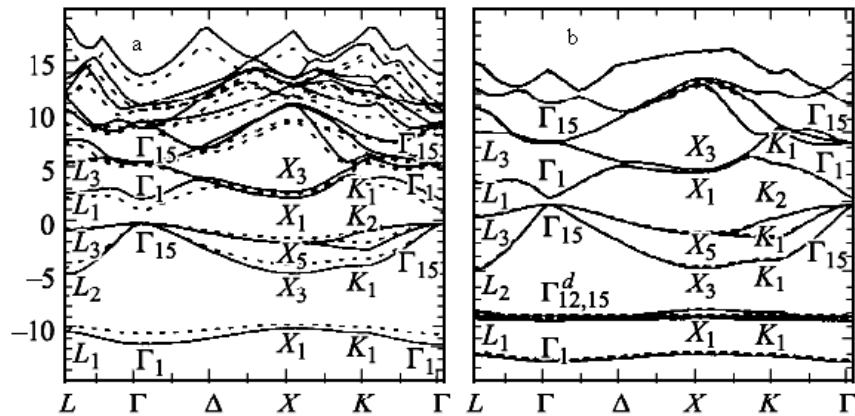


Рис. 2.3. Зонний спектр CdTe без врахування d-електронів (а) та з врахуванням d-електронів (б). Штрихові лінії відповідають розрахунку, проведеному з використанням емпіричного значення сталої ґратки, суцільні – з використанням теоретично розрахованої сталої ґатки [25].

Ширина забороненої зони телуриду кадмію зростає зі зменшенням температури ($E_g = 1,622 - 3,5 \cdot 10^{-4}T - 1,1 \cdot 10^{-7}T^2$ – [12], $E_g = 1,5976 - 6,09 \cdot 10^{-4}T^2 / (T + 255)$ – [27], $E_g = 1,65 - 5,35 \cdot 10^{-4}T$ – [28]). Величина спин-орбітального розщеплення валентної зони становить 0,93 eV [29] (0,9 eV [30]).

Ефективна маса електронів у зоні провідності за різними даними становить $0,13m_0$ [12], $0,11m_0$ [12], $0,096m_0$ [12], $0,096m_0$ [30], $0,090m_0$ [30], $0,096m_0$ [31], $0,11m_0$ [32]. Для дірок ефективні маси становлять $0,41m_0$ [12], $0,63m_0$ [12], $0,40m_0$ [32], $0,11m_0$ (легкі дірки) [30], $0,4m_0$ (важкі дірки) [30].

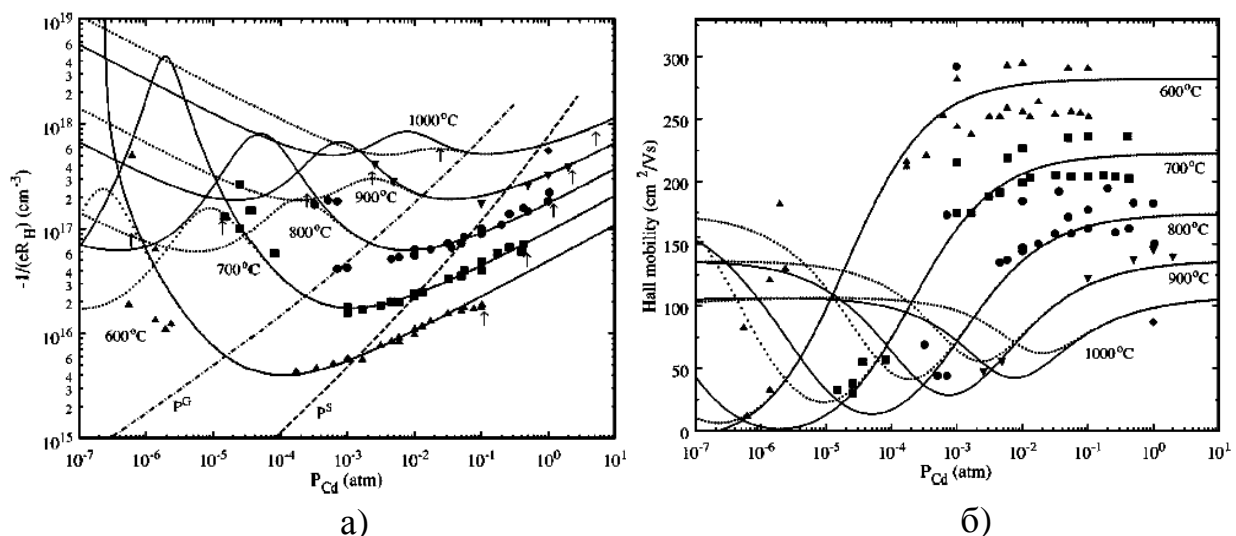


Рис. 2.4. Залежність холлівської концентрації (а) та холлівської рухливості (б) носіїв у CdTe від тиску пари кадмію при двотемпературному відпалі за різних температур відпалу [35].

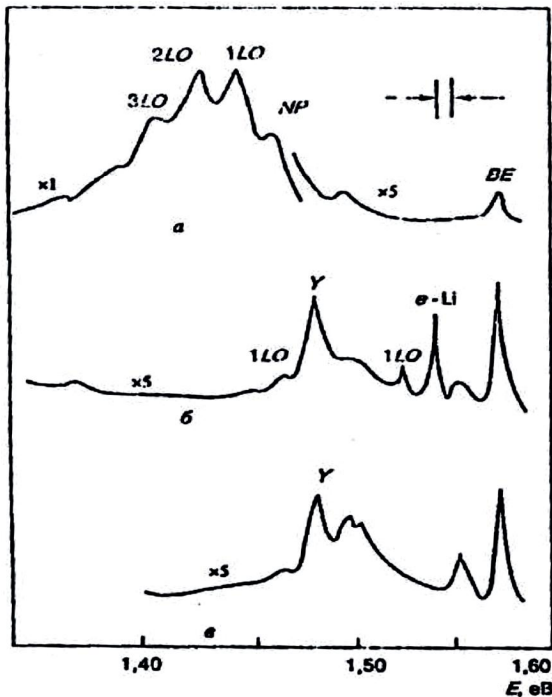


Рис. 2.5. Спектр фотолюмінесценції полікристалічного CdTe в околі 1,45 еВ: а – відразу після вирощування з вихідних компонент Cd і Te, що пройшли один цикл очистки; б – після відпалу вирощеного матеріалу в атмосфері Cd протягом 48 год; в – відразу після вирощування з вихідних матеріалів Cd і Te, що пройшли три цикли очистки [37].

Характеристичні температури для акустичних та оптичних фононів для CdTe були визначені у роботі [33] ($\theta_{TA} = 69$ К, $\theta_{LA} = 144$ К, $\theta_{TO} = 200$ К, $\theta_{LO} = 220$ К). Визначена з оптичних вимірювань енергія оптичного поздовжнього фонона [34] становить 0,0213 еВ.

Провідність матеріалу, рухливість носіїв та їх концентрація [35], енергії випромінювальних переходів [36–37] та інші електричні і оптичні властивості CdTe проявляють сильну залежність від хімічного складу та дефектної структури кристала (рис. 2.4–2.5), формуванням якої можна ефективно управляти в процесі післяростової високотемпературної обробки. Встановлено, що при кімнатних та нижчих температурах переважаючим механізмом розсіювання є розсіювання на йонізованих центрах, а при вищих температурах – на оптичних фононах [31, 35, 38–39].

2.2. Квазіхімія власних точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду

2.2.1. Квазіхімічні реакції утворення точкових дефектів

Рівноважний стан власних точкових дефектів кристалів CdTe при їх термічному відпалі у парі кадмію можна описати системою квазіхімічних рівнянь (табл. 2.2). Тут: індекс V – пара; Cd_{Cd} – атоми у вузлі; Cd_i , Te_i – міжвузлові атоми; V_{Cd} , V_{Te} – вакансії кадмію і телуру відповідно; e^- – електрони; h^+ – дірки; «-», «+» – знаки заряду.

У вибраній моделі реакція I описує збудження власної провідності, реакція II – рівновагу “пара кадмію – вакансії телуру”; реакції III і VI – рівновагу “пара кадмію – міжвузлові атоми кадмію і телуру” відповідно;

реакції IV-V – рівновагу “пара кадмію – вакансії кадмію”; VII – повне рівняння електронейтральності.

Таблиця 2.2

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду та їх константи рівноваги $K = K^0 \exp(-\Delta H / kT)$ [40]

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см^{-3} , Па)	ΔH , eV
I	$0 \Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = np$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50
II	$\text{Cd}^V \Leftrightarrow \text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + \text{V}_{\text{Te}}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] P_{\text{Cd}}^{-1} n^2$	$3 \cdot 10^{57}$	1,47
III	$\text{Cd}^V \Leftrightarrow \text{Cd}_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [\text{Cd}_i^{2+}] n^2 P_{\text{Cd}}^{-1}$	$8 \cdot 10^{60}$	2,09
IV	$\text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + 2e^- \Leftrightarrow \text{V}_{\text{Cd}}^{2-} + \text{Cd}^V$	$K_{10} = [\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] P_{\text{Cd}} n^{-2}$	$1 \cdot 10^{-15}$	1,14
V	$\text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + e^- \Leftrightarrow \text{V}_{\text{Cd}}^- + \text{Cd}^V$	$K_{11} = [\text{V}_{\text{Cd}}^-] P_{\text{Cd}} n^{-1}$	$8 \cdot 10^6$	2,08
VI	$\text{CdTe} + e^- \Leftrightarrow \text{Te}_i^- + \text{Cd}^V$	$K_{12} = [\text{Te}_i^-] P_{\text{Cd}} n^{-1}$	395	1,19
VII	$n + [\text{V}_{\text{Cd}}^-] + 2[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] + [\text{Te}_i^-] = p + 2[\text{Cd}_i^{2+}] + 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$			

Сумісний розв’язок системи рівнянь I-VI (табл. 2.2) дає можливість визначити концентрацію дефектів через константи рівноваги K , парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} та концентрацію електронів n :

$$[\text{V}_{\text{Cd}}^-] = K_{11} \cdot n / P_{\text{Cd}}; \quad (2.2.1)$$

$$[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] = K_{10} \cdot n^2 / P_{\text{Cd}}; \quad (2.2.2)$$

$$[\text{Te}_i^-] = K_{12} \cdot n / P_{\text{Cd}}; \quad (2.2.3)$$

$$[\text{Cd}_i^{2+}] = K_9 \cdot P_{\text{Cd}} / n^2; \quad (2.2.4)$$

$$[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] = K_8 \cdot P_{\text{Cd}} / n^2. \quad (2.2.5)$$

Маючи вирази для концентрації дефектів (2.2.1)–(2.2.5) і враховуючи умову повної електронейтральності VII (табл. 2.2), можна записати рівняння для визначення концентрації електронів n :

$$2 \cdot K_{10} \cdot n^4 + (K_{11} + K_{12} + P_{\text{Cd}}) \cdot n^3 - K_i \cdot P_{\text{Cd}} \cdot n - 2 \cdot P_{\text{Cd}}^2 \cdot (K_8 + K_9) = 0. \quad (2.2.6)$$

Холлівську концентрацію вільних носіїв заряду n_H , що визначають експериментально, знаходять з умови $n_H = n - p$. Оскільки $p = K_i/n$ (табл. 2.2), тоді:

$$n_H = n - K_i/n. \quad (2.2.7)$$

2.2.2. Результати розрахунку

Результати розрахунку, отримані на основі моделювання дефектоутворення квазіхімічними реакціями (табл. 2.2), і експериментальні дані наведені на рис. 2.6–2.8. Із графіків видно, що при відпалі кристалів CdTe змінюються не тільки концентрація холлівських

носіїв струму, але і тип провідності. При цьому збільшення парціального тиску пари кадмію P_{Cd} (рис. 2.7), як і зниження температури відпалу T (рис. 2.6, 2.8), зумовлюють топологічно ідентичні зміни.

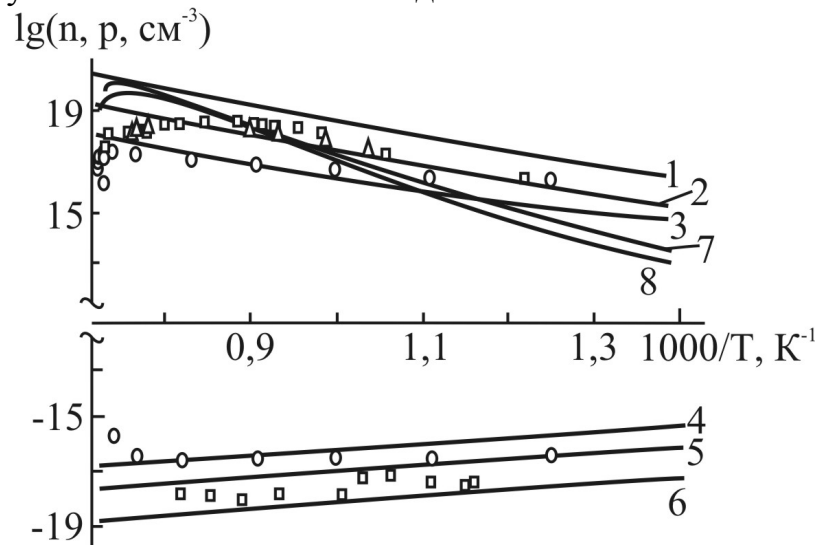


Рис. 2.6. Область гомогенності і залежність концентрації вільної носіїв заряду від температури відпалу при тиску пари кадмію P_{Cd} , Па: 1 – 10^5 ; 2 – 10^4 ; 3 – 10^3 ; 4 – 10^2 ; 5 – 10; 6 – 1. Границі області гомогенності: розрахунок методом квазіхімії (7), термодинаміки (8); експеримент \circ – [12], \square – [22], \triangle – [41].

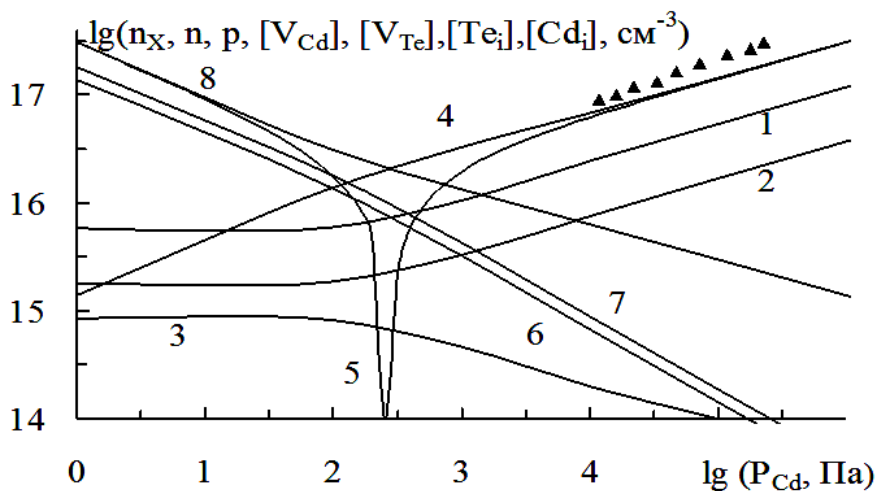


Рис. 2.7. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів в CdTe від тиску кадмію P_{Cd} при температурі відпалу $T = 1070$ К [40]:

1 – $[Cd_i^{2+}]$; 2 – $[V_{Te}^{2+}]$; 3 – $[V_{Cd}^{2-}]$; 4 – n ; 5 – n_H ; 6 – $[Te_i^-]$; 7 – $[V_{Cd}^-]$; 8 – p ,
 \blacktriangle – експеримент [42]

При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію P_{Cd} одержуємо матеріал р-типу провідності. Із збільшенням P_{Cd} спостерігається зменшення концентрації дірок p , конверсія провідності з р- на n-тип (термодинамічний р-n-перехід) і подальше зростання концентрації

електронів n (рис. 2.7). Протилежні закономірності характерні при підвищенні температури у методі двотемпературного відпалу (рис. 2.8): при низьких значеннях температури відпалу одержуємо матеріал n -типу провідності. Із збільшенням температури відпалу T спостерігається зменшення концентрації електронів, конверсія типу провідності з n - на p -тип і подальше зростання концентрації дірок.

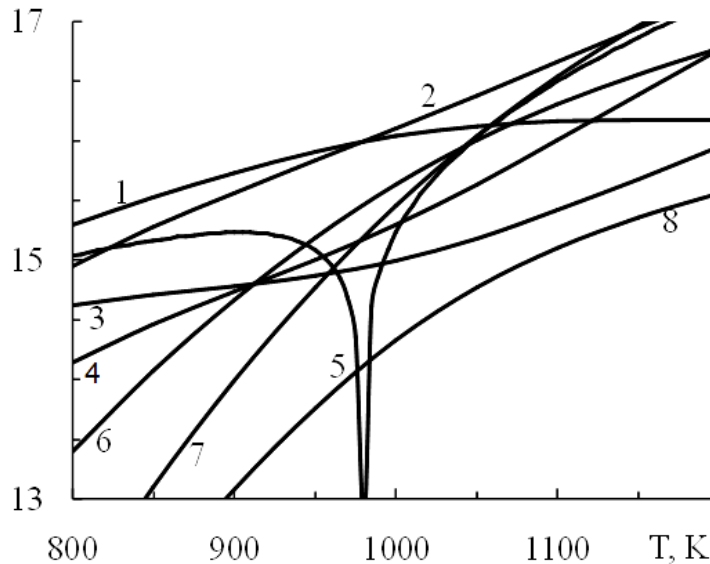


Рис. 2.8. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів в CdTe від температури відпалу при тиску кадмію $P_{Cd} = 10^2$ Па 1 – n ; 2 – p ; 3 – $[V_{Te}^{2+}]$; 4 – $[Cd_i^{2+}]$; 5 – n_H ; 6 – $[Te_i^-]$; 7 – $[V_{Cd}^-]$; 8 – $[V_{Cd}^{2-}]$ [43].

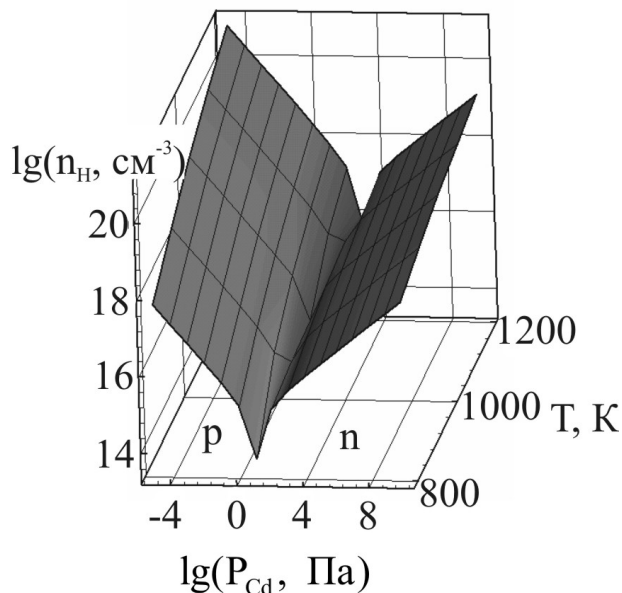


Рис. 2.9. Розрахункова просторова фазова n_H - P_{Cd} - T -діаграма рівноваги CdTe [44].

Домінуючими дефектами, що визначають таку поведінку холлівської концентрації та температурну залежність меж області гомогенності CdTe (рис. 2.6–2.8) у матеріалі n -типу, є Cd_i^{2+} при високих температурах відпалу та V_{Te}^{2+} – при низьких. У p -CdTe за умов надлишку телуру при $T < 900$ К переважають вакансії кадмію V_{Cd}^- , а при вищих температурах – Te_i^- .

2.2.3. Просторова n_H - P - T -діаграма CdTe

Просторова фазова n_H - P_{Cd} - T -діаграма рівноваги CdTe,

розрахована на основі теоретичних моделей, наведена на рис. 2.9. Із діаграми видно, що при відпалі кристалів CdTe змінюються не тільки концентрація холлівських носіїв струму, але і тип провідності.

Зауважимо, що підвищення температури відпалу T зміщує значення парціального тиску кадмію, що відповідає термодинамічному р-n-переходу в сторону більш високих значень (рис. 2.9). При цьому змінити тип провідності матеріалу лише температурою відпалу T можна для інтервалу тисків кадмію 10–1000 Па. При тисках $P_{Cd} < 10$ Па одержуємо матеріал тільки р-типу, а при $P_{Cd} > 1000$ Па – тільки n-типу провідності для всього інтервалу температур відпалу T (800-1200 К).

2.3. Термодинаміка власних точкових дефектів кадмій телуриду на межі області гомогенності

Інформація про дефектну підсистему на межі області гомогенності сполуки дозволяє визначати максимально можливі концентрації носіїв заряду у нелегованому матеріалі в залежності від технологічних умов двотемпературного відпалу. Для проведення такого розрахунку на основі методу термодинамічних потенціалів основними точковими дефектами вважають вакансії і міжвузлові атоми кадмію і телуру: V_{Cd} , V_{Te} , Cd_i , Te_i , та антиструктурні дефекти Te_{Cd} . Кожен з цих дефектів може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений. Таким чином, для знаходження рівноважної концентрації дефектів отримано систему рівнянь:

$$\begin{aligned} -\mu_{V_{Cd}}^s &= \mu_{Cd}^g; & \mu_{Cd_i}^s &= \mu_{Cd}^g; \\ -\mu_{V_{Te}}^s &= \mu_{Te}^g; & \mu_{Te_i}^s &= \mu_{Te}^g; \\ \mu_{V_{Te}}^s + \mu_{Cd}^g &= \mu_{Cd_{Te}}^s; & \mu_{V_{Cd}}^s + \mu_{Te}^g &= \mu_{Te_{Cd}}^s. \end{aligned}$$

Задача знаходження її розв'язку еквівалентна задачі мінімізації будь якої зростаючої функції L_{MIN} від абсолютних величин нев'язок. Основним критерієм при виборі цієї функції є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному відшуванні мінімуму. Координатами мінімуму функції L_{MIN} є рівноважні значення концентрацій 15 видів дефектів при заданих тиску пари кадмію P та температурі відпалу T .

Параметри точкових дефектів, що використовувалися при розрахунках, наведено у табл. 2.3. Енергії утворення нейтральних дефектів E_0 та зміни частот коливань атомів в околі дефектів через неможливість їх теоретичного чи експериментального визначення з достатньою для використання при моделюванні точністю вважали варіаційними параметрами моделі, які, тим не менш, виявились близькими до відомих літературних даних (табл. 2.3). Положення енергетичних рівнів дефектів може бути визначене з аналізу спектрів фотолюмінесценції,

катодолюмінесценції, електронного парамагнітного резонансу та деяких інших методик. Проте навіть за умов наявності таких спектральних залежностей, ідентифікація енергетичних рівнів дефектів є складною задачею через те, що кількість експериментально виявлених переходів електронів значно перевищує число можливих власних точкових дефектів [54, 55].

Таблиця 2.3

Енергетичні параметри дефектів у кристалах CdTe

	V_{Cd}	Cd_i	V_{Te}	Te_i	Te_{Cd}
E_0 , eV	3,70 [45] 3,44 [28] 3,75 [15] 3,65 [46]	2,04 [45] 2,26(2,04) [47] 2,1 [48]	2,74 [45] 2,54 [46]	1,93 [45] 1,45(2,63) [18] 1,71 [32]	3,70 [45] 3,3 [15] 3,92 [47]
ε_1 , eV	$E_v + 0,05$ [49]	$E_c - 0,016$ [50]	$E_c - 0,38$ [51]	$E_v + 0,15$ [49]	$E_c - 1,44$ [18]
ε_2 , eV	$E_v + 0,47$ [52]	$E_c - 0,17$ [53]	$E_c - 0,84$ [51]	$E_v + 0,57$ [47]	$E_c - 1,60$ [18]
x	4	5	4	5	5
ω/ω_0	1,2	0,25	1,70	0,31	0,27

Найменш дискусійним є питання про енергію йонізації міжвузлового атома кадмію – $\varepsilon_1 \approx E_c - 0,01$ eV, $\varepsilon_2 \approx E_c - 0,2$ eV (табл. 2.3).

Для вакансії телуру у деяких роботах приписуються значення енергій йонізації, що відповідають мілкому донору. Проте всі теоретичні розрахунки, і це підтверджується у деяких експериментальних роботах, вказують на те, що ці рівні є глибокими – $\varepsilon_1 \approx E_c - 0,4$ eV, $\varepsilon_2 \approx E_c - 0,8$ eV [51].

Для антиструктурного дефекту Te_{Cd} авторами [18] запропоновано значення енергій йонізації $\varepsilon_1 \approx E_c - 1,4$ eV, $\varepsilon_2 \approx E_c - 1,6$ eV. Але ці донорні рівні ідентифіковані тільки методом ЕПР. Тому варто звернути увагу на роботу [56], де донорний рівень $E_c - 0,58$ eV приписується антиструктурному дефекту, і ці дані добре узгоджуються з теоретичними розрахунками [47] – $\varepsilon_1 \approx E_c - 0,34$ eV, $\varepsilon_2 \approx E_c - 0,59$ eV.

Серед акцепторних дефектів найменше інформації є про міжвузловий атом телуру. У більшості робіт його вважають глибоким акцептором з енергією йонізації $\varepsilon_1 \approx E_v + 0,15$ eV, $\varepsilon_2 \approx E_v + 0,57$ eV [49, 47].

Для вакансії кадмію, за даними різних авторів, перший рівень йонізації знаходиться на $\approx 0,06$ eV [49] або $\approx 0,2$ eV [47] вище стелі валентної зони. Другий рівень також визначений неоднозначно і становить або $E_v + 0,47$ eV [52], або $E_v + 0,6 - 0,8$ eV [28]. Однак, на основі проведеного у [55] аналізу все ж таки можна зробити висновок про те, що більш ймовірними є значення $\varepsilon_1 \approx E_v + 0,06$ eV, $\varepsilon_2 \approx E_v + 0,47$ eV.

Використовуючи представлені у табл. 2.3 параметри, проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у

CdTe. Результати представлені на рис. 2.10–2.13. Як видно з рис. 2.10, теоретично визначені концентрації вільних носіїв задовільно описують експериментальні дані. Згідно проведеного розрахунку, домінуючим донорним дефектом у матеріалі n-типу є двократно заряджений міжвузловий атом кадмію Cd_i^{2+} при температурах $T > 870$ К та двократно заряджена вакансія телуру V_{Te}^{2+} при $T < 870$ К (рис. 2.12). Ці дефекти визначають і температурну залежність ширини області гомогенності (рис. 2.11). При її розрахунку кількість надлишкового компоненту визначали як:

$$X_{Cd} = \frac{J - [V_{Cd}] + [Cd_i]}{(J - [V_{Te}] + [Te_i] + [Te_{Cd}]) + (J - [V_{Cd}] + [Cd_i])},$$

$$X_{Te} = \frac{J - [V_{Te}] + [Te_i] + [Te_{Cd}]}{(J - [V_{Te}] + [Te_i] + [Te_{Cd}]) + (J - [V_{Cd}] + [Cd_i])}.$$

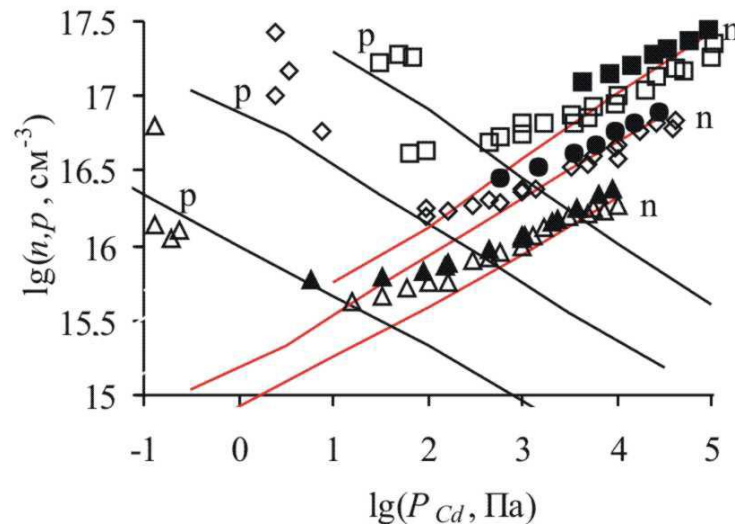


Рис. 2.10 Залежність концентрації електронів та дірок у кристалах CdTe при двотемпературному відпалі від парціального тиску пари кадмію. Криві – розрахунок [45], точки – експеримент (Δ , \blacktriangle – $T = 870$ К, \diamond , \blacklozenge – $T = 970$ К, \square , \blacksquare – $T = 1070$ К. Відкриті символи – [18], закриті – [48]).

В матеріалі, насиченому телуrom, розглядалось дві моделі, які задовільно описують область гомогенності кристалів, але відрізняються енергіями йонізації донорного рівня антиструктурного атома телуру. На рис. 2.13 представлено результати розрахунку, при проведенні якого антиструктурний дефект вважався донором з енергетичним рівнем $\varepsilon_1 \approx E_c - 1,44$ eV, $\varepsilon_2 \approx E_c - 1,60$ eV. Згідно з розрахунками, для такої моделі при температурах $T < 900$ К основними дефектами, що зумовлюють відхилення від стехіометрії при надлишку телуру, є вакансії кадмію V_{Cd} , а при вищих – міжвузлові атоми телуру Te_i і антиструктурні дефекти Te_{Cd} .

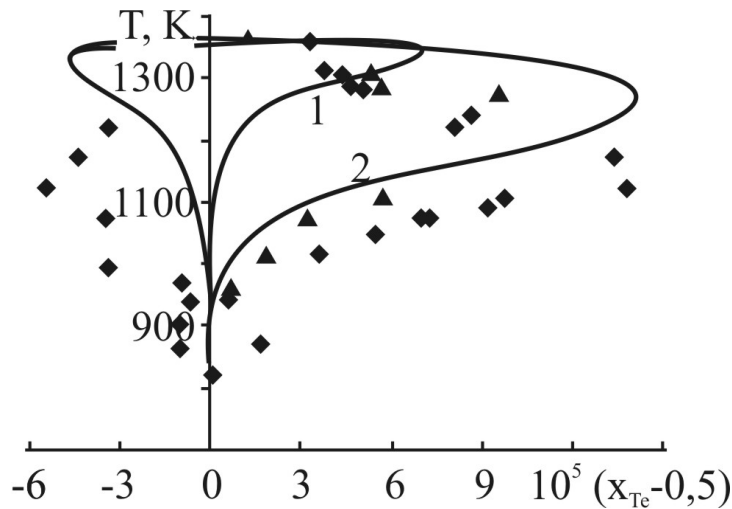


Рис. 2.11. Т-Х діаграма CdTe: 1 – розрахунок без врахування у моделі Te_{Cd} , 2 – розрахунок з врахуванням у моделі Te_{Cd} (x_{Te} – відносний вміст телуру у кристалі) [45]. Точки – експеримент (◆ – [21], ▲ – [19]).

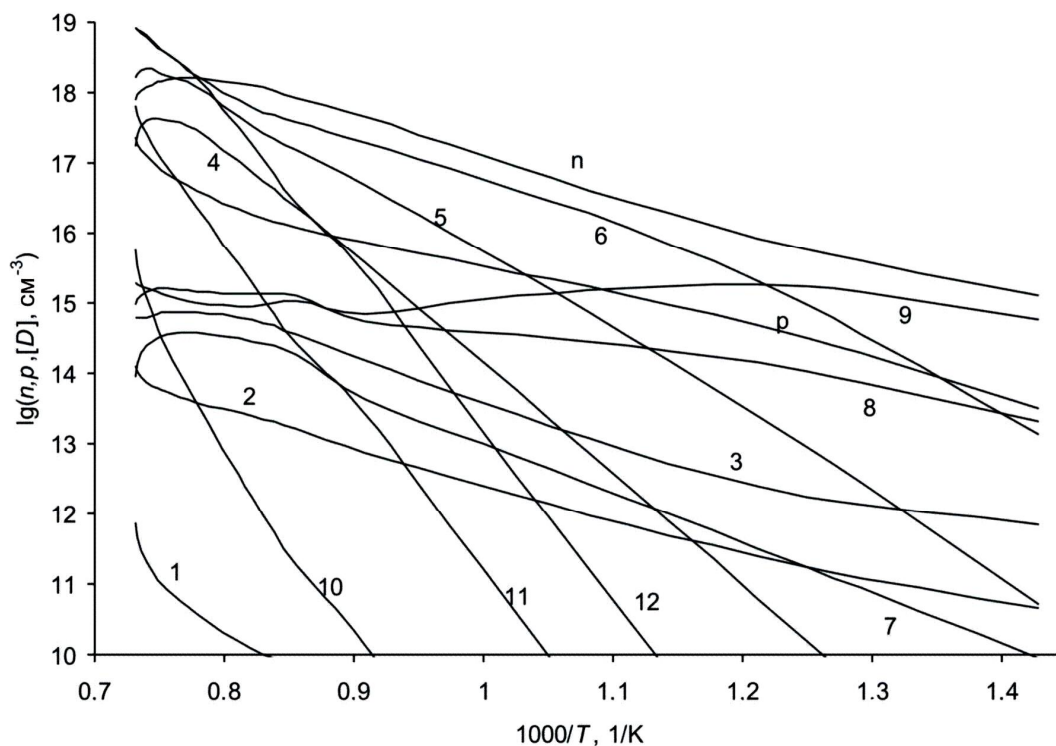


Рис. 2.12 Температурна залежність концентрації електронів, дірок і точкових дефектів у CdTe при двотемпературному відпалі та P_{Cdmax} : 1 – V_{Cd}^0 , 2 – V_{Cd}^- , 3 – V_{Cd}^{2-} , 4 – Cd_i^0 , 5 – Cd_i^+ , 6 – Cd_i^{2+} , 7 – V_{Te}^0 , 8 – V_{Te}^+ , 9 – V_{Te}^{2+} , 10 – Te_i^0 , 11 – Te_i^- , 12 – Te_i^{2-} [45].

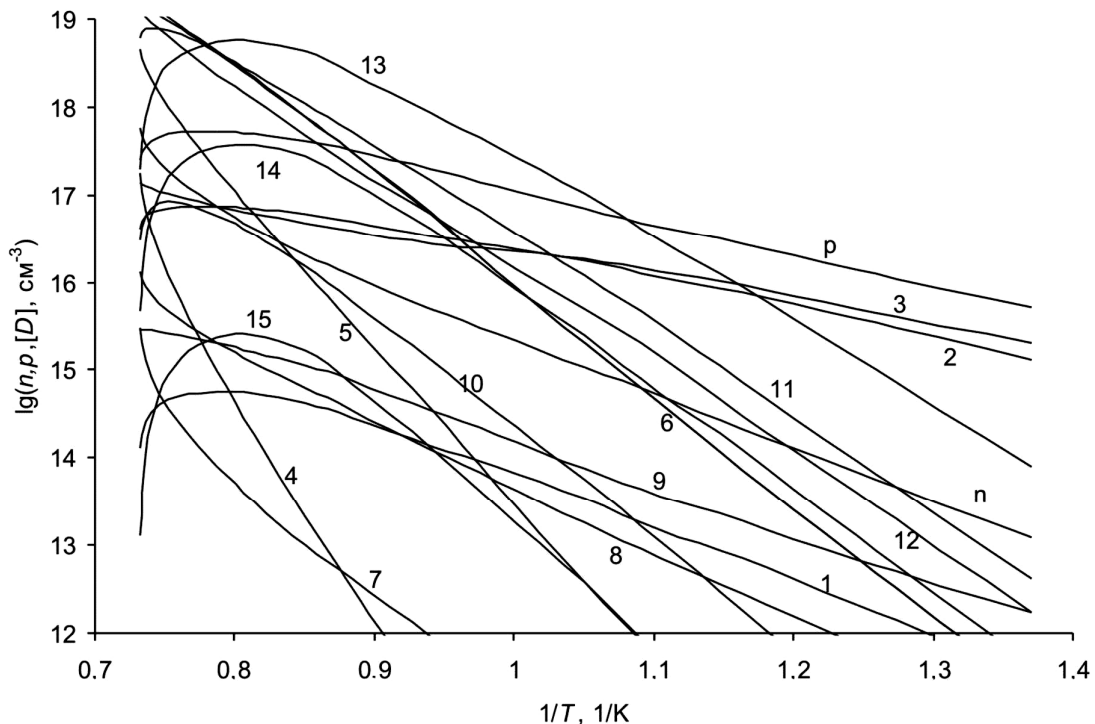


Рис. 2.13 Температурна залежність концентрації електронів, дірок і точкових дефектів в CdTe при двотемпературному відпалі та $P_{\text{Темmax}}$: 1 – V_{Cd}^0 , 2 – V_{Cd}^- , 3 – V_{Cd}^{2-} , 4 – Cd_i^0 , 5 – Cd_i^+ , 6 – Cd_i^{2+} , 7 – V_{Te}^0 , 8 – V_{Te}^+ , 9 – V_{Te}^{2+} , 10 – Te_i^0 , 11 – Te_i^- , 12 – Te_i^{2-} , 13 – Te_{Cd}^0 , 14 – Te_{Cd}^+ , 15 – $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$ [45].

Зауважимо, що модель, яка не враховує наявності у кристалі Te_{Cd} , не описує задовільно характер температурної залежності ширини області гомогенності сполуки з боку надлишку халькогену. При неврахуванні моделі міжвузлових атомів телуру максимум на теоретичній кривій солідус не буде розташований при надлишку телуру, що є у протиріччі з експериментальними даними [11].

Важливо зазначити, що вибір моделі енергетичних рівнів Te_{Cd} є суттєвим при розрахунку електричних властивостей кристалів, насичених халькогеном. Якщо при моделюванні прийняти антиструктурні дефекти Te_{Cd} донорами з енергіями йонізації $\varepsilon_1 = E_c - 0,34$ eV, $\varepsilon_2 = E_c - 0,59$ eV (друга модель), то неможливо пояснити отримання CdTe р-типу провідності при $T > 900$ K. Згідно розрахунку, при високих температурах відпалу йонізовані антиструктурні дефекти повністю компенсують акцепторну дію міжвузлових атомів телуру, які при цих умовах є домінуючими акцепторами. Через складність постановки холліського експерименту поки що неможливо надати перевагу одній із запропонованих моделей дефектної підсистеми CdTe:Te.

2.4. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного кадмій телуриду

Гратка кристалів CdTe складається із двох гранецентрованих ґраток кадмію і телуру, які зміщені одна відносно одної в напрямку тілесної діагоналі куба на відстань, що дорівнює четвертині цієї діагоналі (рис. 2.14).

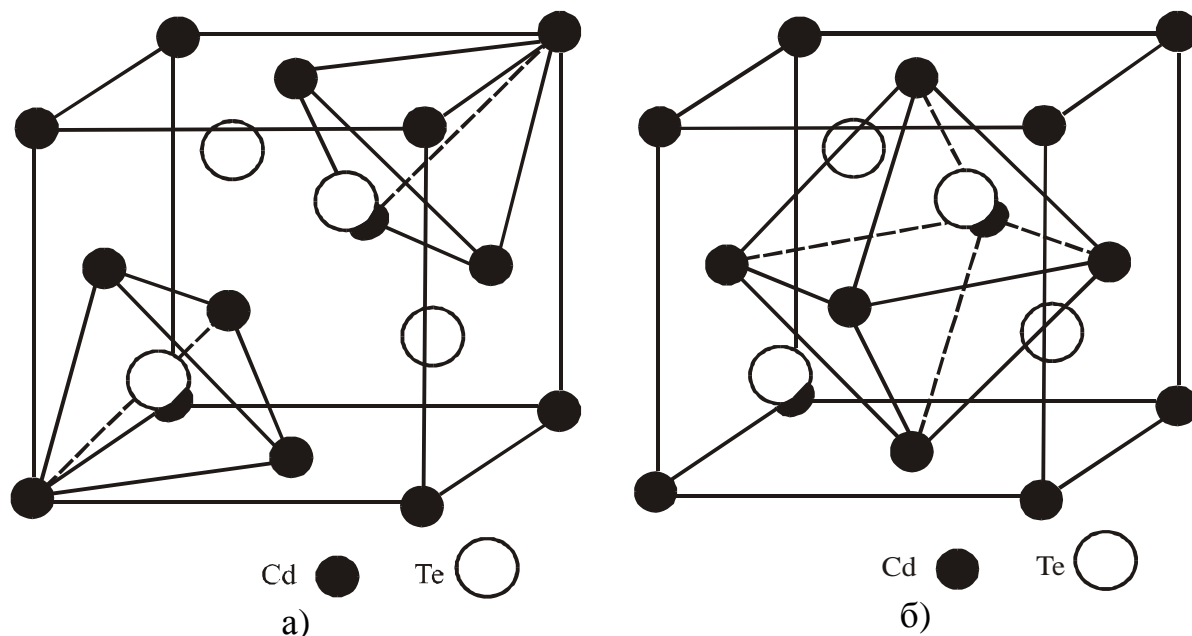


Рис. 2.14. Кристалічна структура кадмій телуриду і тетраедричні (а) та октаедричні (б) порожнини.

На одну елементарну комірку припадає чотири молекули CdTe. Кожний атом Cd(Te) має навколо себе чотири атоми Te(Cd), що розміщені у вершинах правильного тетраедра на відстанях $\sqrt{3}a/4$, де a – параметр кубічної ґратки.

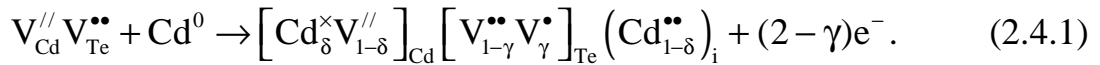
В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено поняття про антиструктуру, на основі якої здійснюється суперпозиція кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполук [9]. Антиструктура кадмій телуриду – $V_{Cd}'' V_{Te}^{\bullet\bullet}$, де V_{Cd}'' і $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ – двозарядні негативна вакансія кадмію і позитивна вакансія телуру, „/” і „•” – негативний і позитивний заряди відповідно.

Дефектоутворення в кристалах CdTe може здійснюватися різними механізмами в залежності від умов відпалу.

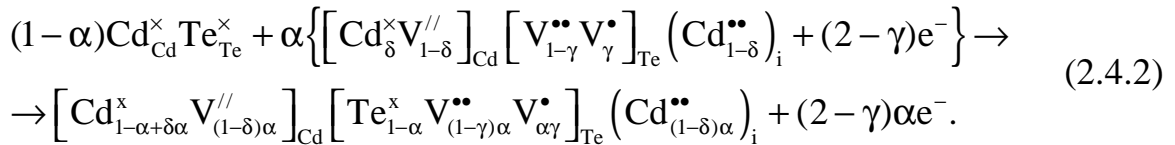
Механізм I. Розглянемо частинний випадок дефектоутворення при високих температурах відпалу $T = 1170$ К. Домінуючими дефектами

вважатимемо міжвузлові атоми кадмію при надлишку металу та міжвузлові атоми телуру при надлишку халькогену [57].

Кристалоквазіхімічний кластер n-CdTe (надлишок кадмію у границях області гомогенності):

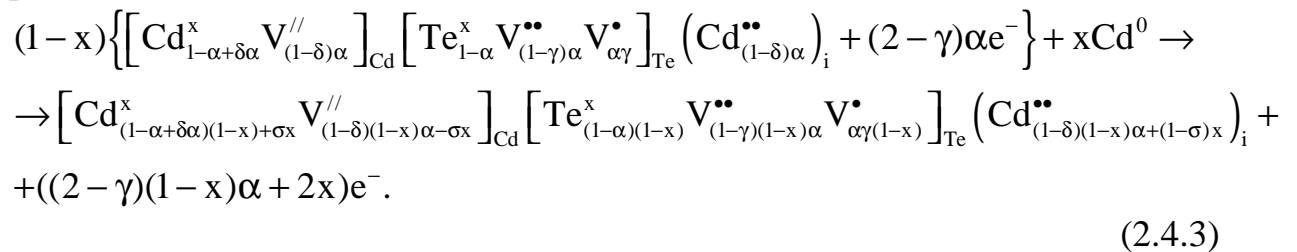


Формула n-CdTe:



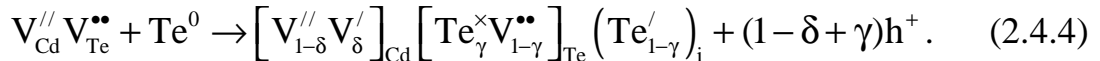
Тут α – початкове відхилення від стехіометрії на боці Cd.

Збільшення вмісту кадмію описується кристалоквазіхімічним рівнянням:

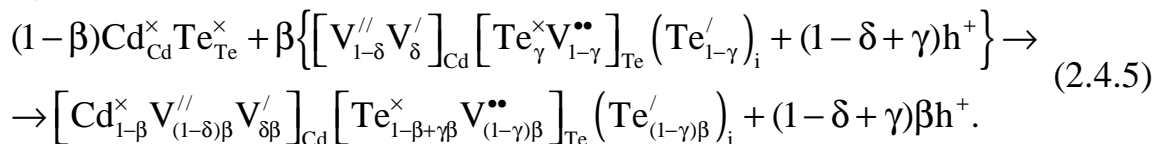


Тут $(\alpha+x)$ – надлишок Cd в границях області гомогенності, δ – коефіцієнт диспропорціонування надстехіометричного кадмію, γ – коефіцієнт диспропорціонування вакансій у аніонній підгратці; e^{-} – електрони.

Аналогічно кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-CdTe (надлишок телуру у границях області гомогенності) описується як:

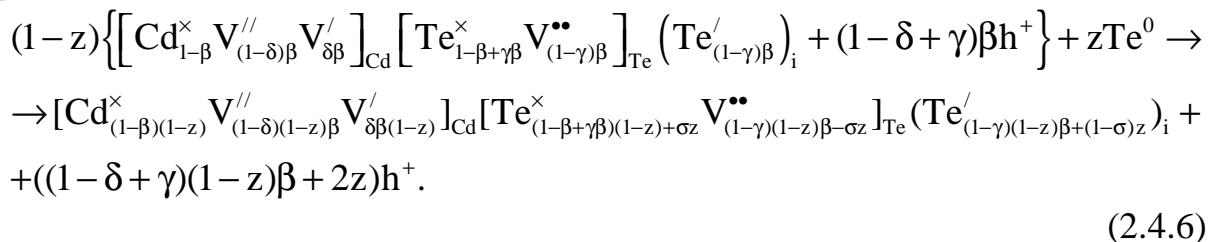


Формула:



Тут β – початкове відхилення від стехіометрії в бік телуру.

Збільшення вмісту телуру описується кристалоквазіхімічним рівнянням:



Тут $(\beta+z)$ – надлишок телуру в границях області гомогенності; h^{+} – дірки.

Одержані кристалоквазіхімічні формули дають можливість розрахувати концентрацію точкових дефектів та вільних носіїв заряду (n, p) як в n-CdTe, так і p-CdTe.

Рівняння електронейтральності, згідно (2.4.3), запишеться як:

$$n + 2[V_{Cd}^{//}] = p + 2[V_{Te}^{**}] + [V_{Te}^{\bullet}] + 2[Cd_i^{**}], \quad (2.4.7)$$

де $p = 0$, $n = \alpha(2 - \gamma)(1 - x) + 2x$, $[V_{Cd}^{//}] = \alpha(1 - \delta)(1 - x) - \sigma x$,
 $[V_{Te}^{**}] = \alpha(1 - \gamma)(1 - x)$, $[V_{Te}^{\bullet}] = \gamma\alpha(1 - x)$, $[Cd_i^{**}] = (1 - \delta)(1 - x)\alpha + (1 - \sigma)x$.

Тоді холлівська концентрація:

$$n_H = \alpha(2 - \gamma)(1 - x) + 2x. \quad (2.4.8)$$

Для надстехіометрії телуру рівняння електронейтральності, згідно (2.4.6), набуде вигляду:

$$n + 2[V_{Cd}^{//}] + [V_{Cd}^{\prime}] + [Te_i^{\prime}] = p + 2[V_{Te}^{**}], \quad (2.4.9)$$

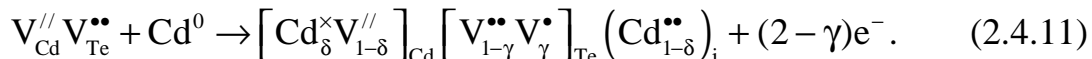
де $n = 0$, $p = \beta(1 - \delta - \gamma)(1 - z) + 2z$, $[V_{Cd}^{//}] = \beta(1 - \delta)(1 - z)$, $[V_{Cd}^{\prime}] = \beta\delta(1 - z)$,
 $[V_{Te}^{**}] = \beta(1 - \gamma)(1 - z) - \sigma z$, $[Te_i^{\prime}] = \beta(1 - \gamma)(1 - z) + (1 - \sigma)z$.

Холлівська концентрація буде рівною:

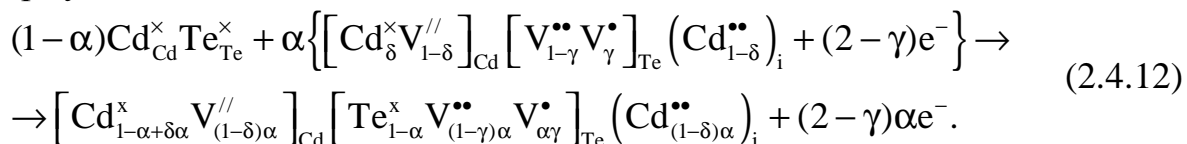
$$n_H = \beta(1 - \delta + \gamma)(1 - z) + 2z. \quad (2.4.10)$$

Механізм II. Розглянемо частинний випадок дефектоутворення при низьких температурах відпалу $T = 770$ К. Домінуючими дефектами вважатимемо міжвузлові атоми кадмію при надлишку металу та міжвузлові атоми телуру при надлишку халькогену [57].

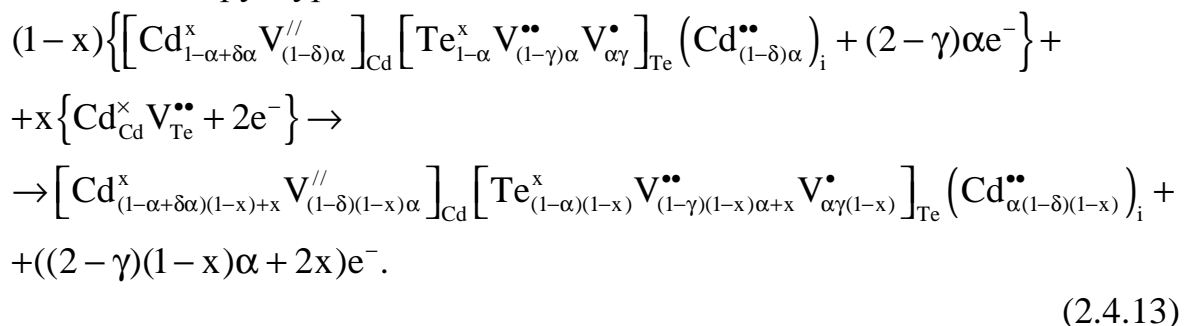
Кристалоквазіхімічний кластер n-CdTe (надлишок кадмію у границях області гомогенності):



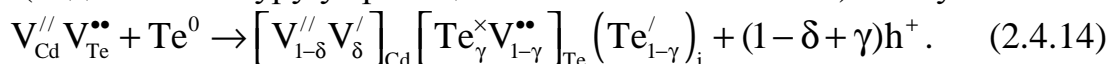
Формула для n-CdTe:



Збільшення вмісту кадмію описується кристалоквазіхімічними рівняннями: $V_{Cd}^{//} V_{Te}^{**} + Cd^0 \rightarrow Cd_{Cd}^x V_{Te}^{**} + 2e^{-}$ – суперпозиція надлишкового кадмію і антиструктури.



Аналогічно кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-CdTe (надлишок телуру у границях області гомогенності) описується як:



Формула:

$$(1-\beta)Cd_{Cd}^{\times}Te_{Te}^{\times} + \beta\left\{ \left[V_{1-\delta}^{//} V_{\delta}^{\prime} \right]_{Cd} \left[Te_{\gamma}^{\times} V_{1-\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te'_{1-\gamma})_i + (1-\delta + \gamma)h^+ \right\} \rightarrow \quad (2.4.15)$$

$$\rightarrow \left[Cd_{1-\beta}^{\times} V_{(1-\delta)\beta}^{//} V_{\delta\beta}^{\prime} \right]_{Cd} \left[Te_{1-\beta+\gamma\beta}^{\times} V_{(1-\gamma)\beta}^{**} \right]_{Te} (Te'_{(1-\gamma)\beta})_i + (1-\delta + \gamma)\beta h^+.$$

Збільшення вмісту телуру описується кристалоквазіхімічним рівнянням: $V_{Cd}^{//} V_{Te}^{**} + Te^0 \rightarrow V_{Cd}^{//} Te_{Te}^{\times} + 2h^+$ – суперпозиція надлишкового телуру і антиструктури.

$$(1-z)\left\{ \left[Cd_{1-\beta}^{\times} V_{(1-\delta)\beta}^{//} V_{\delta\beta}^{\prime} \right]_{Cd} \left[Te_{1-\beta+\gamma\beta}^{\times} V_{(1-\gamma)\beta}^{**} \right]_{Te} (Te'_{(1-\gamma)\beta})_i + (1-\delta + \gamma)\beta h^+ \right\} +$$

$$+ z\left\{ V_{Cd}^{//} Te_{Te}^{\times} + 2h^+ \right\} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[Cd_{(1-\beta)(1-z)}^{\times} V_{\beta(1-\delta)(1-z)+z}^{//} V_{\delta\beta(1-z)}^{\prime} \right]_{Cd} \left[Te_{(1-\beta+\gamma\beta)(1-z)+z}^{\times} V_{\beta(1-\gamma)(1-z)}^{**} \right]_{Te} (Te'_{\beta(1-\gamma)(1-z)})_i +$$

$$+ ((1-\delta + \gamma)(1-z)\beta + 2z)h^+.$$

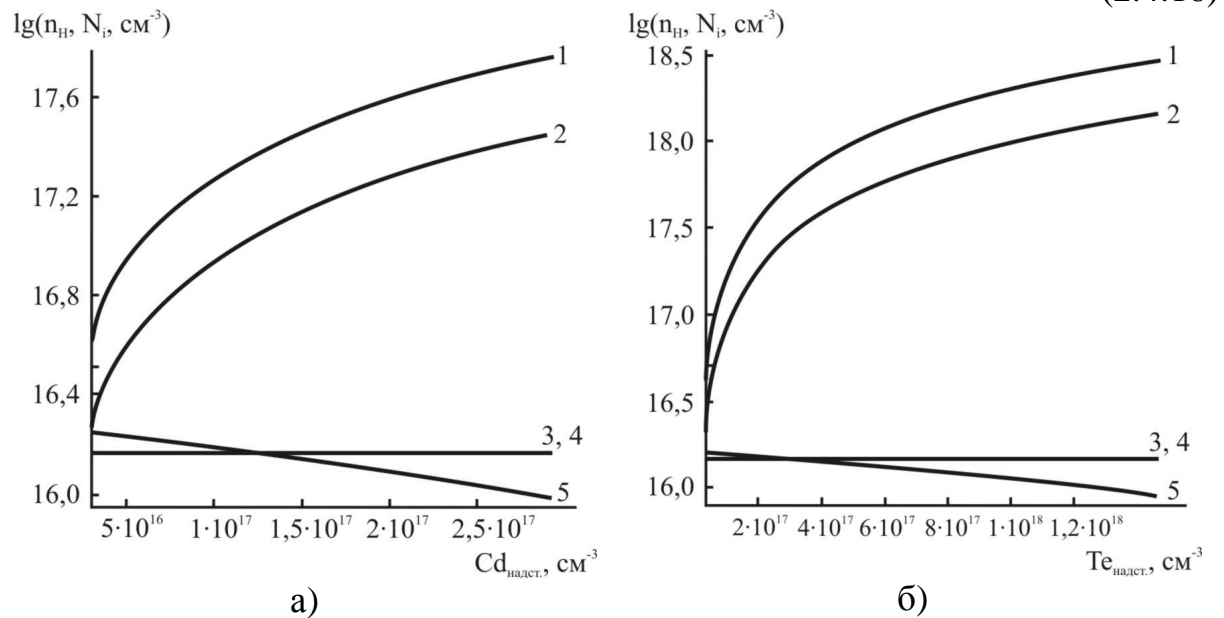


Рис. 2.15. Розраховані залежності холлівської концентрації носіїв заряду $(1 - n_H)$ та концентрації точкових дефектів N_i у кристалах CdTe від вмісту надлишкового кадмію (а) та телуру (б) для температури $T = 1170$ К:

(а): 2 – Cd_i^{2+} , 3 – V_{Te}^{1+} , 4 – V_{Te}^{2+} , 5 – V_{Cd}^{2-} ;

(б): 2 – Te_i^{1-} , 3 – V_{Cd}^{1-} , 4 – V_{Cd}^{2-} , 5 – V_{Te}^{2+} .

Рівняння електронейтральності:

$$n + 2[V_{Cd}^{//}] = p + 2[V_{Te}^{**}] + [V_{Te}^{\bullet}] + 2[Cd_i^{**}], \quad (2.4.17)$$

де $p = 0$, $n = \alpha(2 - \gamma)(1 - x) + 2x$, $[V_{Cd}^{//}] = \alpha(1 - \delta)(1 - x)$,

$[V_{Te}^{**}] = (1 - \gamma)(1 - x)\alpha + x$, $[V_{Te}^{\bullet}] = \gamma\alpha(1 - x)$, $[Cd_i^{**}] = \alpha(1 - \delta)(1 - x)$.

Холлівська концентрація:

$$n_H = \alpha(2 - \gamma)(1 - x) + 2x. \quad (2.4.18)$$

Для надстехіометрії телуру рівняння електронейтральності, згідно (2.4.16), буде:

$$n + 2[V_{Cd}^{//}] + [V_{Cd}^{\prime}] + [Te_i^{\prime}] = p + 2[V_{Te}^{**}], \quad (2.4.19)$$

де $n = 0$, $p = \beta(1 - \delta + \gamma)(1 - z) + 2z$, $[V_{Cd}^{//}] = \beta(1 - \delta)(1 - z) + z$,
 $[V_{Cd}^{\prime}] = \beta\delta(1 - z)$, $[V_{Te}^{**}] = \beta(1 - \gamma)(1 - z)$, $[Te_i^{\prime}] = \beta(1 - \gamma)(1 - z)$.

Холлівська концентрація в цьому випадку:

$$n_H = \beta(1 - \delta + \gamma)(1 - z) + 2z. \quad (2.4.20)$$

Таким чином, діркова провідність кадмій телуриду пов'язана із вакансіями у катіонній підґратці $V_{Cd}^{//}$ та міжвузловим телуром Te_i^{\prime} , а електронна – із вакансіями у аніонній підґратці V_{Te}^{**} , V_{Te}^{\bullet} , а також кадмієм в міжвузлі Cd_i^{**} кристалічної структури кадмій телуриду.

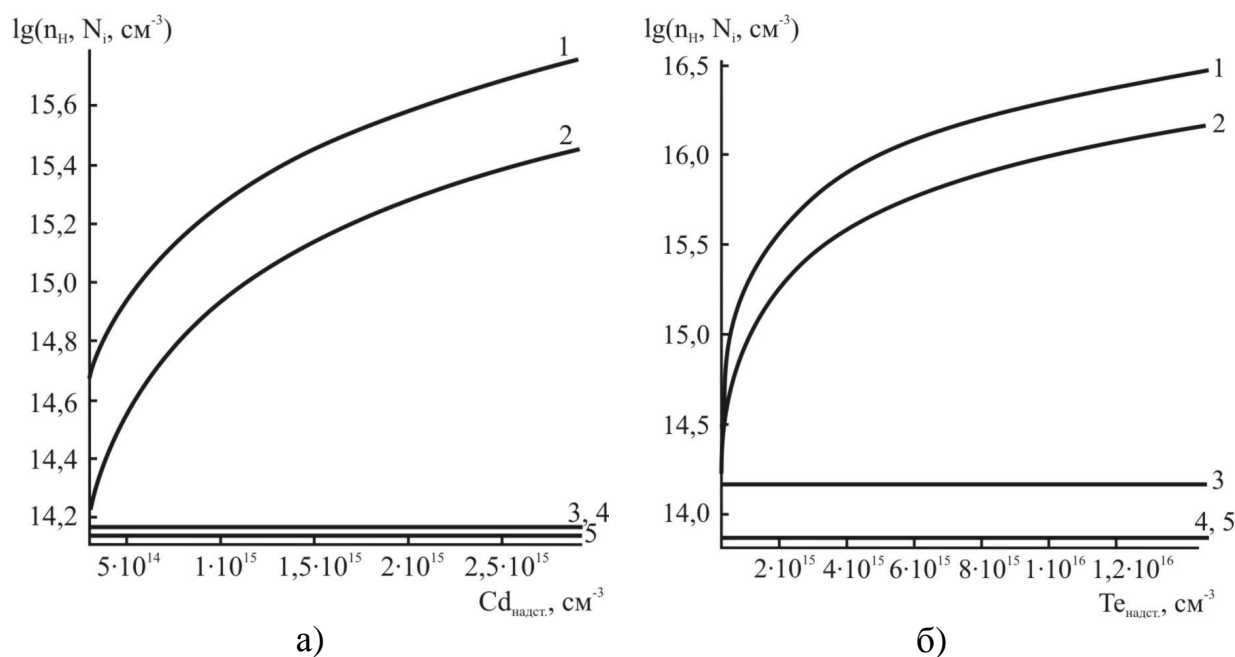


Рис. 2.16. Розраховані залежності холлівської концентрації носіїв заряду ($1 - n_H$) та концентрації точкових дефектів N_i у кристалах CdTe від вмісту надлишкового кадмію (а) та телуру (б) для температури $T = 770$ К:

(а): 2 – V_{Te}^{**} , 3 – Cd_i^{**} , 4 – $V_{Cd}^{//}$, 5 – V_{Te}^{\bullet} ;

(б): 2 – $V_{Cd}^{//}$, 3 – V_{Cd}^{\prime} , 4 – Te_i^{\prime} , 5 – V_{Te}^{**} .

У випадку n-CdTe, згідно рис. 2.15 а, зі збільшенням надстехіометричного кадмію зростають значення холлівської концентрації та концентрація міжвузлового кадмію Cd_i^{**} для випадку $T = 1170$ К (рис. 2.15, а – крива 2) та вакансій телуру V_{Te}^{**} при $T = 770$ К (рис. 2.16, а – крива 2). Варто відзначити, що для $T = 1170$ К, як видно з рис. 2.16, а, спостерігається різке зменшення концентрації вакансій кадмію $V_{Cd}^{//}$ з

ростом надлишкового кадмію. Концентрації інших дефектів змінюються незначно.

Відповідно для р-типу, як видно з рис. 2.15 б та рис. 2.16 б, зі зростанням вмісту надстехіометричного телуру зростають холлівська концентрація носіїв заряду за рахунок збільшення концентрації міжвузлових атомів телуру Te_i' для $T = 1170$ К (рис. 2.15, б – крива 2) чи вакансій кадмію V_{Cd}'' (для $T = 770$ К, рис. 2.16, б – крива 2). Зазначимо, що у випадку $T = 1170$ К при надлишку халькогену спостерігається значне зменшення концентрації вакансій телуру V_{Te}'' (рис. 2.16, а – крива 5).

2.5. Квазіхімічний аналіз утворення власних точкових дефектів у тонких плівках кадмій телуриду

Аналіз температурних залежностей концентрацій переважаючих точкових дефектів в кристалах CdTe при двотемпературному відпалі показав, що при низьких температурах домінуючими дефектами є вакансії кадмію та телуру. Природно припустити, що і при вирощуванні плівок кадмій телуриду з парової фази методом гарячої стінки, яке проходить при порівняно невисоких температурах, переважаючими будуть вакансії кадмію та телуру. Процес утворення цих дефектів при вирощуванні плівок описується системою рівнянь квазіхімічних реакцій, наведених у табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у тонких плівках кадмій телуриду

№	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см ⁻³ , Па)	ΔH , еВ
I	$CdTe^s = Cd^v + \frac{1}{2}Te_2^v$	$K_{CdTe} = P_{Cd} P_{Te_2}^{1/2}$	$1,2 \cdot 10^{10}$	3,03
II	$Cd^v = Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^0$	$K_{Cd,v} = [V_{Te}^0] \cdot P_{Cd}^{-1}$	$6,61 \cdot 10^{25} \cdot T^{-5/2}$	3,24
III	$\frac{1}{2}Te_2 = Te_{Te}^0 + V_{Cd}^0$	$K_{Te_2,v} = [V_{Cd}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$1,01 \cdot 10^{39} \cdot T^{-17/4}$	2,67
IV	$V_{Te}^0 = V_{Te}^+ + e^-$	$K_a = [V_{Te}^+] \cdot n / [V_{Te}^0]$	$3,5 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2}$	0,38
IVa	$V_{Te}^0 = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{Te}^0]$	$3,06 \cdot 10^{28} \cdot T^3$	0,84
V	$V_{Cd}^0 = V_{Cd}^- + h^+$	$K_b = [V_{Cd}^-] \cdot p / [V_{Cd}^0]$	$2,44 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,05
Va	$V_{Cd}^0 = V_{Cd}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Cd}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Cd}^0]$	$2,14 \cdot 10^{29} \cdot T^3$	0,47
VI	"0" = $e^- + h^-$	$K_i = n \cdot p$	$5 \cdot 10^{39} \cdot T^3$	1,5
VII	$n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] = p + [V_{Te}^+] + 2[V_{Te}^{2+}]$			

Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$ – константи рівноваги; P_{Cd} , P_{Te_2} – парціальні тиски пари кадмію і телуру відповідно; e^- – електрони; h^+ – дірки; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно; „V” – пара.

Реакція (I) описує сублимацію твердого кадмій телуриду із розкладом на компоненти; (II)–(III) – проникнення атомів кадмію та телуру з парової фази у плівку з утворенням нейтральної металічної V_{Cd}^0 та аніонної V_{Te}^0 вакансій відповідно; (IV)–(V) – реакції йонізації утворених дефектів; (IV) – збудження власної провідності. Слід відмітити, що реакції (II)–(VI) проходять на підкладці і їх константи рівноваги є функціями температури підкладки T_{II} , а реакція (I) відбувається у випарнику, і її константа рівноваги є функцією температури випаровування T_B . Рівняння (VII) – загальна умова електронейтральності.

Рівняння (I)–(VII) дають можливість визначити концентрацію електронів n через константи рівноваги K та парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} . Отримуємо рівняння 4-го степеня відносно n :

$$An^4 + Bn^3 - Cn - D = 0, \quad (2.5.1)$$

де:

$$A = 2 \frac{K'_b \cdot K_{Te_2, V} \cdot K_{CdTe}}{K_i^2 \cdot P_{Cd}}; \quad (2.5.2)$$

$$B = 1 + \frac{K_b \cdot K_{Te_2, V} \cdot K_{CdTe}}{K_i \cdot P_{Cd}};$$

$$C = K_i + K_a \cdot K_{Cd, V} \cdot P_{Cd};$$

$$D = 2K'_a \cdot K_{Cd, V} \cdot P_{Cd} = 0.$$

Знаючи концентрацію електронів, користуючись співвідношеннями (I)–(VI), можна знайти холлівську концентрацію вільних носіїв заряду n_H , концентрацію дірок p , одно- та двозарядних вакансій кадмію $[V_{Cd}^-]$, $[V_{Cd}^{2-}]$ та телуру $[V_{Te}^+]$, $[V_{Te}^{2+}]$:

$$n_H = n - K_i/n; \quad p = K_i/n; \quad (2.5.3)$$

$$[V_{Cd}^-] = \frac{K_b \cdot K_{Te_2, V} \cdot n}{K_i \cdot P_{Cd}}; \quad (2.5.4)$$

$$[V_{Te}^+] = \frac{K_a \cdot K_{Cd, V} \cdot P_{Cd}}{n}; \quad (2.5.5)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = \frac{K'_a \cdot K_{Cd, V} \cdot P_{Cd}}{n}; \quad (2.5.6)$$

$$[V_{Cd}^{2-}] = \frac{K'_b \cdot K_{Te_2, V} \cdot K_{CdTe} \cdot n^2}{K_i \cdot P_{Cd}}. \quad (2.5.7)$$

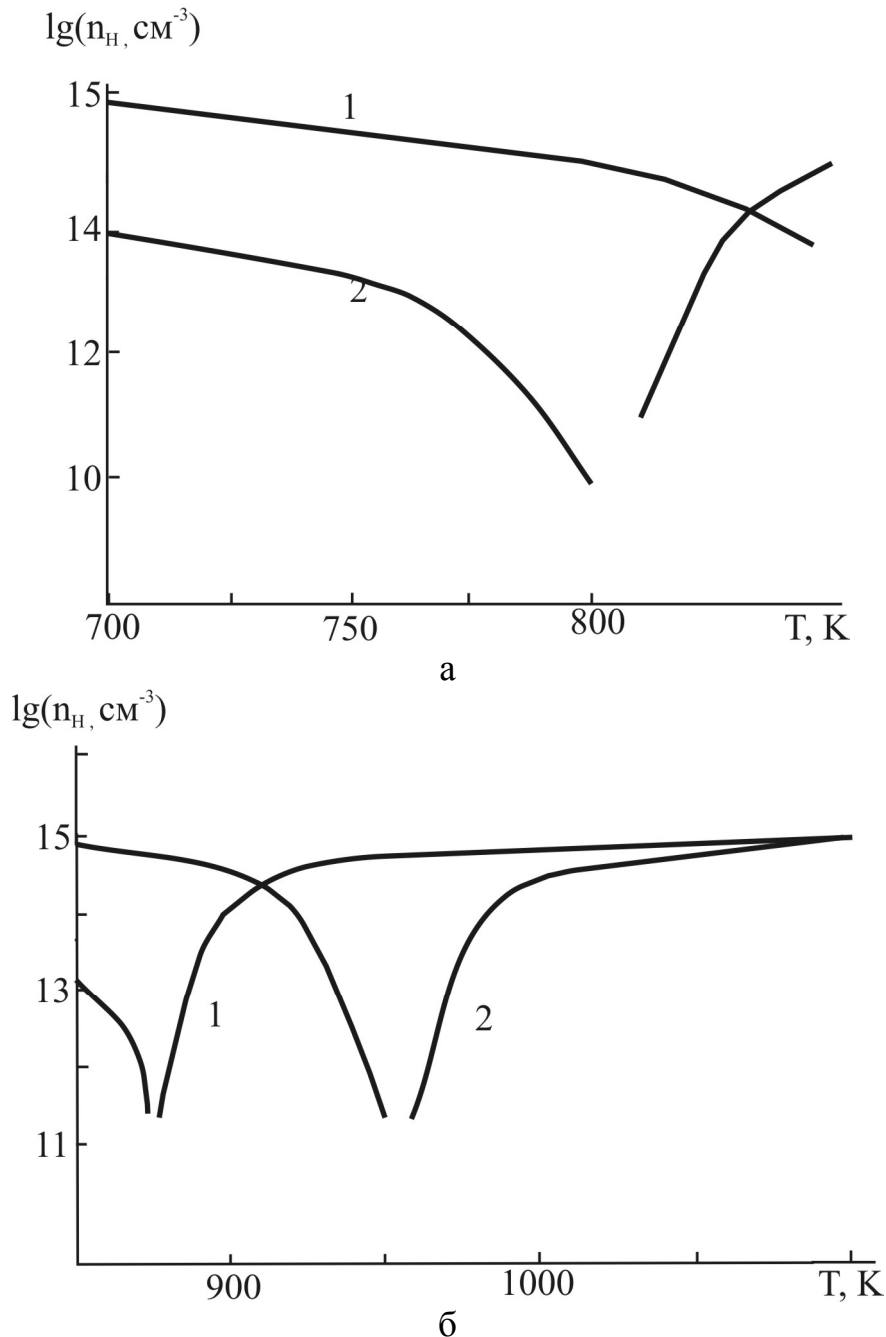


Рис. 2.17. Залежності холлівської концентрації вільних носіїв заряду n_H від:
 а) температури підкладки T_{II} при температурі випаровування T_V , К:
 1 – 1100, 2 – 850; б) температури випаровування T_V при температурі під-
 кладки T_{II} , К: 1 – 700, 2 – 800.

Ефективні значення передекспоненційних множників K_0 і ентальпій реакцій ΔH для констант реакцій взяті ті ж, що і для кристалів (табл. 2.4).

Деякі результати розрахунку залежностей концентрації вільних носіїв заряду від температури підкладки T_{II} і температури випаровування T_V наведено на рис. 2.17.

З графіків видно, що при низьких температурах випаровування T_B і високих температурах підкладки T_{II} одержуємо плівки р-типу провідності. При цьому з підвищенням температури випаровування T_B при постійній температурі підкладки T_{II} концентрація дірок p зменшується, при деякій температурі T_{II} настає конверсія провідності з р- на n-тип та в подальшому зростає концентрація електронів (рис. 2.17 б).

При високих температурах випаровування T_B одержуємо плівки тільки n-типу провідності для всієї області зміни температури підкладки T_{II} . При цьому зі збільшенням температури підкладки при постійній температурі випаровування T_B концентрація електронів спадає і якщо $T_B < 900$ К настає конверсія провідності з n- на р-тип (рис. 2.17 а).

РОЗДІЛ 3. ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У ЛЕГОВАНОМУ КАДМІЙ ТЕЛУРИДІ

3.1. Точкові дефекти у кристалах кадмій телуриду, легованих елементами III групи

3.1.1. Домішка індію

Квазіхімічні рівняння утворення рівноважної концентрації дефектів при легуванні основної матриці CdTe як власними компонентами – Cd, так і домішкою індію за заданих умов (температура, парціальний тиск компоненти) представлені у табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у легованих індієм кристалах кадмій телуриду та їх константи рівноваги

$$K = K_0 \exp(-\Delta H / kT) \text{ [58]}$$

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см^{-3} , Па)	ΔH , еВ
I	$0 \Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = np$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50
II	$\text{Cd}^V \Leftrightarrow \text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + \text{V}_{\text{Te}}^{2+} + 2e^-$	$K_{\text{Cd,V}}'' = [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] \text{P}_{\text{Cd}}^{-1} n^2$	$3 \cdot 10^{52}$	1,47
III	$\text{Cd}^V \Leftrightarrow \text{Cd}_i^{2+} + 2e^-$	$K_{\text{Cd}_i}'' = [\text{Cd}_i^{2+}] n^2 \text{P}_{\text{Cd}}^{-1}$	$8 \cdot 10^{55}$	2,09
IV	$\text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + 2e^- \Leftrightarrow \text{V}_{\text{Cd}}^{2-} + \text{Cd}^V$	$K_{\text{Cd}}'' = [\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] \text{P}_{\text{Cd}} n^{-2}$	$1 \cdot 10^{-10}$	1,14
V	$\text{Cd}_{\text{Cd}}^0 + e^- \Leftrightarrow \text{V}_{\text{Cd}}^- + \text{Cd}^V$	$K_{\text{Cd}}' = [\text{V}_{\text{Cd}}^-] \text{P}_{\text{Cd}} n^{-1}$	$8 \cdot 10^{11}$	2,08
VI	$\text{CdTe} + e^- \Leftrightarrow \text{Te}_i^- + \text{Cd}^V$	$K_{\text{Te}_i}' = [\text{Te}_i^-] \text{P}_{\text{Cd}} n^{-1}$	$4 \cdot 10^7$	1,19
VII	$\text{In}_{\text{Cd}}^+ + \text{V}_{\text{Cd}}^{2-} \Leftrightarrow (\text{In}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-$	$K_p' = [\text{A}_{\text{In}}^-] [\text{In}_{\text{Cd}}^+]^{-1} [\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]^{-1}$	$6 \cdot 10^{-21}$	-0,92
VIII	$[\text{In}_{\text{Cd}}^+] + [\text{A}_{\text{In}}^-] = [\text{In}_{\text{tot}}]$			
IX	$n + [\text{V}_{\text{Cd}}^-] + 2[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] + [\text{Te}_i^-] + [\text{A}_{\text{In}}^-] = p + 2[\text{Cd}_i^{2+}] + [\text{In}_{\text{Cd}}^+] + 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$			

За умов запропонованої дефектної підсистеми CdTe:In концентрації точкових дефектів можуть бути виражені як функції констант рівноваги квазіхімічних реакцій K , парціального тиску пари кадмію P_{Cd} , вмісту домішки індію $[\text{In}_{\text{tot}}]$ та концентрації електронів n :

$$[\text{A}_{\text{In}}^-] = [\text{In}_{\text{tot}}] / (\text{P}_{\text{Cd}} (\text{K}_p')^{-1} (\text{K}_{\text{Cd}}'')^{-1} n^{-2} + 1), \quad (3.1.1)$$

$$[\text{In}_{\text{Cd}}^+] = [\text{In}_{\text{tot}}] (1 - 1 / (\text{P}_{\text{Cd}} (\text{K}_p')^{-1} (\text{K}_{\text{Cd}}'')^{-1} n^{-2} + 1)).$$

На основі одержаних співвідношень (3.1.1), а також виразів для концентрацій власних точкових дефектів (табл. 3.1) рівняння електронейтральності набуде вигляду:

$$\begin{aligned}
 An^6 + Bn^5 + Cn^4 + Fn^3 - Ln^2 - Mn - P &= 0, & (3.1.2) \\
 A &= 2(K_{Cd}''')^2 K_p', \\
 B &= K_{Cd}'' K_p' (K_{Cd}' + K_{Te_i}' + P_{Cd}), \\
 C &= K_{Cd}'' P_{Cd} (K_p' [In_{tot}] + 2), \\
 F &= P_{Cd} (K_{Cd}' + K_{Te_i}' - K_i K_{Cd}'' K_p' + P_{Cd}), \\
 L &= P_{Cd}^2 (2K_{Cd}'' K_p' (K_{Cd,v}'' + K_{Cd_i}'') + [In_{tot}]), \\
 M &= P_{Cd}^2 K_i, \\
 P &= 2P_{Cd}^3 (K_{Cd,v}'' + K_{Cd_i}'').
 \end{aligned}$$

Одержаний вираз (3.1.2) є рівнянням шостого степеня відносно n і визначає залежність концентрації електронів від температури відпалу T , надлишкового кадмію P_{Cd} та концентрації індію $[In_{tot}]$.

Холлівська концентрація носіїв струму пов'язана з концентраціями електронів і дірок співвідношенням:

$$n_x = n - p, \quad n_x = n - K_i / n. \quad (3.1.3)$$

Тиск пари кадмію $(P_{Cd})_{n=p}$, при якому має місце перехід від p - до n -типу провідності CdTe:In, знайдемо з умови $n = p$:

$$\begin{aligned}
 A((P_{Cd})_{n=p})^3 + B((P_{Cd})_{n=p})^2 - C(P_{Cd})_{n=p} - F &= 0, & (3.1.4) \\
 A &= 2(K_{Cd,v}'' + K_{Cd_i}''), \\
 B &= K_i (2K_{Cd}'' K_p' (K_{Cd,v}'' + K_{Cd_i}'') + [In_{tot}]), \\
 C &= K_i (K_i^{1/2} (K_{Cd}' + K_{Te_i}') + K_i K_{Cd}'' (K_p' [In_{tot}] + 2)), \\
 F &= K_i^2 K_{Cd}'' K_p' (K_i^{1/2} (K_{Cd}' + K_{Te_i}') + 2K_i K_{Cd}'').
 \end{aligned}$$

Аналіз результатів експерименту і теоретичних розрахунків дає можливість зробити ряд узагальнень відносно характеру процесів дефектоутворення у легованому індієм кадмій телуриді [59-61]. При відпалі як кристалів CdTe, так і CdTe:In змінюється не тільки концентрація носіїв струму, але і тип провідності (рис. 3.1, а; 3.2, а).

При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію ($P_{Cd} < 10^2$ Па при $T = 1073$ К) одержуємо матеріал p -типу провідності (рис. 3.1, а). Із збільшенням P_{Cd} спостерігається зменшення концентрації дірок p , конверсія провідності з p - на n -тип (термодинамічний p - n -перехід) і подальше зростання концентрації електронів n . Зміна температури відпалу T впливає у протилежному напрямі на зміну холлівської концентрації носіїв струму (рис. 3.2, а). При температурах відпалу $T < 1073$ К для $P_{Cd} = 10^2$ Па одержуємо матеріал n -типу провідності. Із підвищенням T спочатку відбувається зменшення концентрації електронів, настання p - n -переходу, а потім подальше зростання концентрації дірок. Введення домішки індію призводить до того, що термодинамічний p - n -

перехід відбувається при більш високих значеннях температур відпалу T у порівнянні з бездомішковим матеріалом. Описана зміна холлівської концентрації носіїв заряду пояснюється залежностями концентрації дефектів від технологічних факторів і вмісту індію (рис. 3.1, б; 3.2, б).

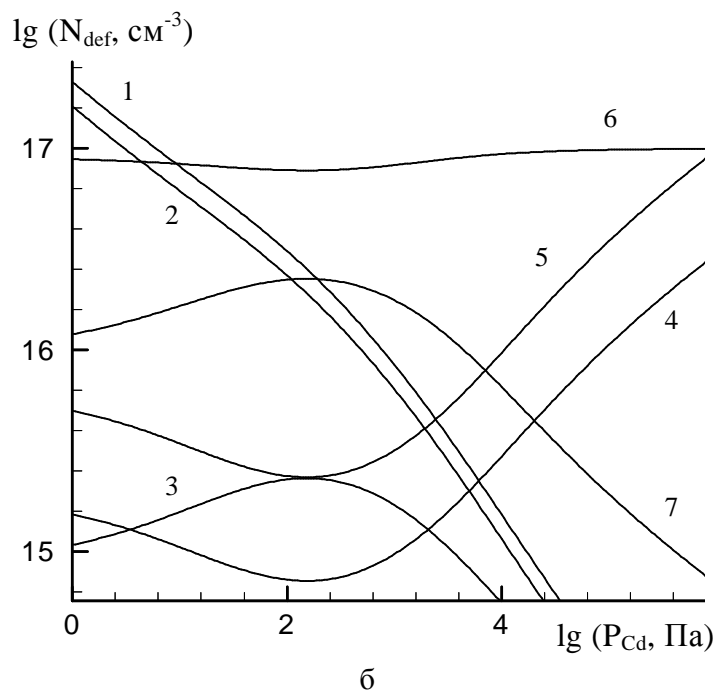
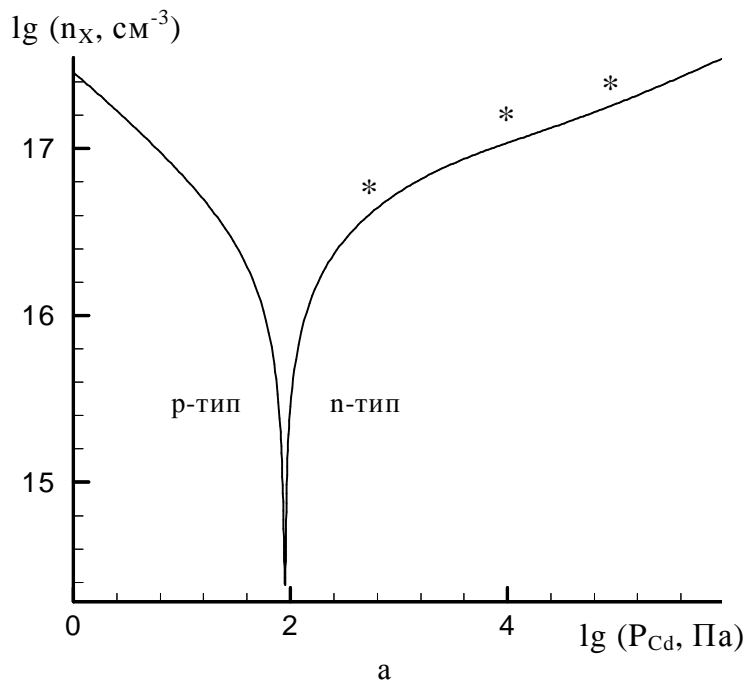


Рис. 3.1. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду (а) і концентрації точкових дефектів (б) від парціального тиску пари кадмію для кристалів $\text{CdTe}:\text{In}$ при температурі відпалу $T = 1073 \text{ К}$: 1 – $[V_{\text{Cd}}^-]$; 2 – $[\text{Te}_i^-]$; 3 – $[V_{\text{Cd}}^{2-}]$; 4 – $[V_{\text{Te}}^{2+}]$; 5 – $[\text{Cd}_i^{2+}]$; 6 – $[\text{In}_{\text{Cd}}^+]$; 7 – $[\text{A}_{\text{In}}^-]$.

Концентрація домішки $[\text{In}_{\text{tot}}] = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

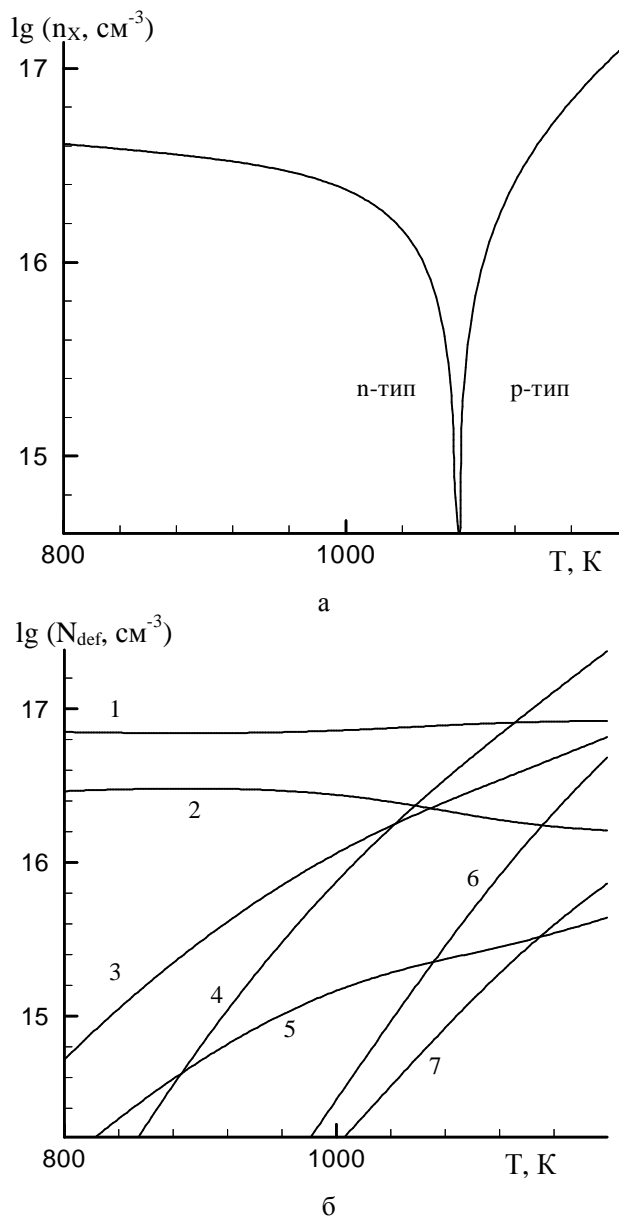


Рис. 3.2. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду (а) і концентрації власних точкових дефектів (б) від температури відпалу для кристалів CdTe:In при парціальному тиску пари кадмію $P_{\text{Cd}} = 10^2$ Па: 1 – $[\text{In}_{\text{Cd}}^+]$; 2 – $[\text{A}_{\text{In}}^-]$; 3 – $[\text{Te}_i^-]$; 4 – $[\text{V}_{\text{Cd}}^-]$; 5 – $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$; 6 – $[\text{Cd}_i^{2+}]$; 7 – $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$. Концентрація домішки $[\text{In}_{\text{tot}}] = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Залежності парціальних коефіцієнтів компенсації дають можливість зробити наступні висновки. Для тисків пари кадмію $P_{\text{Cd}} = 1 \cdot 10^2$ Па при температурі відпалу $T = 1073$ К р-тип провідності дають некомпенсовані акцепторні дефекти V_{Cd}^- (рис. 3.3, а). При $P_{\text{Cd}} = 10^3 \cdot 10^5$ Па домінують домішкові атоми індію (рис. 3.3, б), а в області максимального тиску пари кадмію $P_{\text{Cd}}^{\text{max}}$ переважають власні донорні точкові дефекти Cd_i^{2+} (рис. 3.3, б).

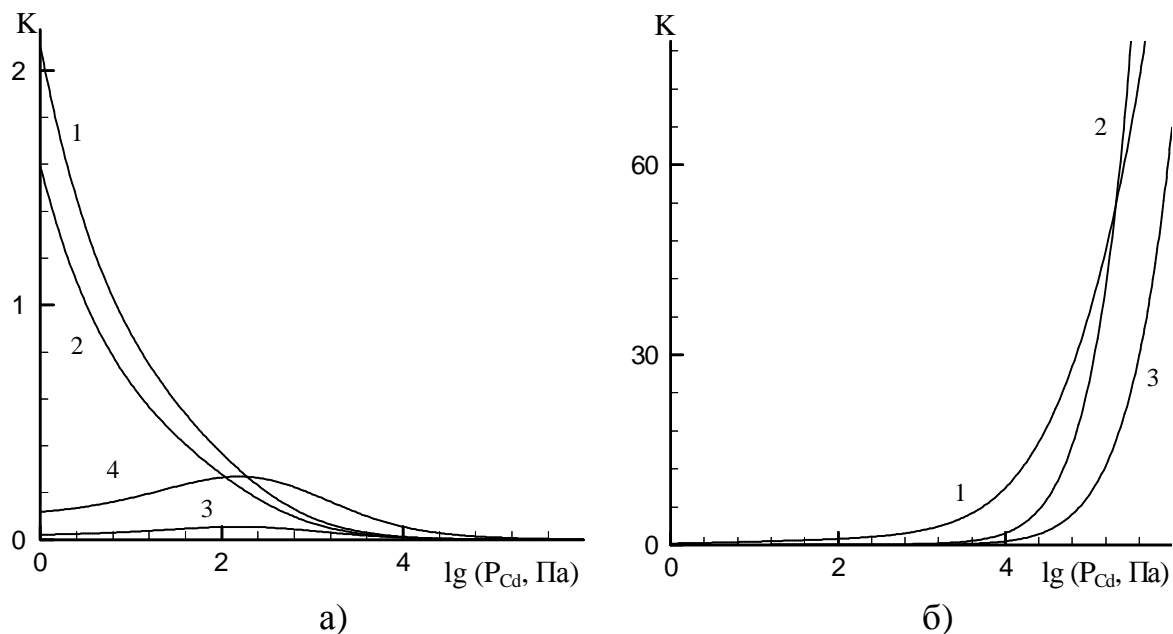


Рис. 3.3. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації K для кристалів CdTe:In від парціального тиску пари кадмію: а) 1 – $[V_{Cd}^-]/\Sigma N_D$, 2 – $[V_{Cd}^{2-}]/\Sigma N_D$, 3 – $[Te_i^-]/\Sigma N_D$, 4 – $[A_{In}^-]/\Sigma N_D$; б) 1 – $[In_{Cd}^+]/\Sigma N_A$, 2 – $[Cd_i^{2+}]/\Sigma N_A$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]/\Sigma N_A$. Температура відпалу $T = 1073$ К, концентрація домішки $[In_{tot}] = 10^{17}$ см $^{-3}$.

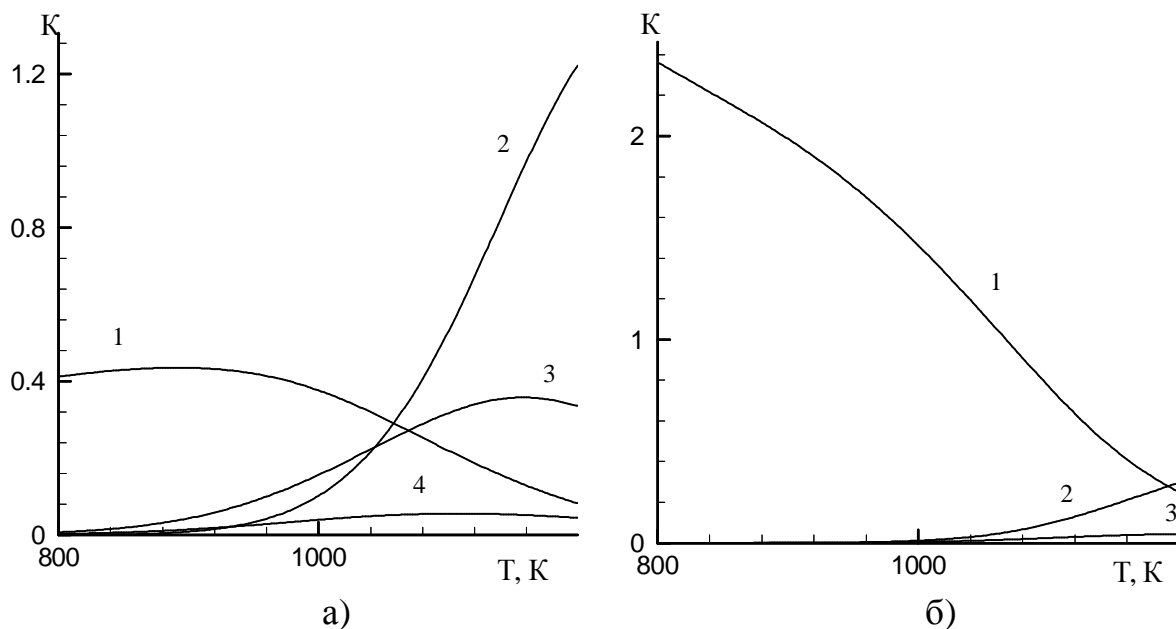


Рис. 3.4. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації K для кристалів CdTe:In від температури відпалу: а) 1 – $[A_{In}^-]/\Sigma N_D$, 2 – $[V_{Cd}^-]/\Sigma N_D$, 3 – $[Te_i^-]/\Sigma N_D$, 4 – $[V_{Cd}^{2-}]/\Sigma N_D$; б) 1 – $[In_{Cd}^+]/\Sigma N_A$, 2 – $[Cd_i^{2+}]/\Sigma N_A$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]/\Sigma N_A$. Парціальний тиск пари кадмію $P_{Cd} = 10^2$ Па, концентрація домішки $[In_{tot}] = 10^{17}$ см $^{-3}$.

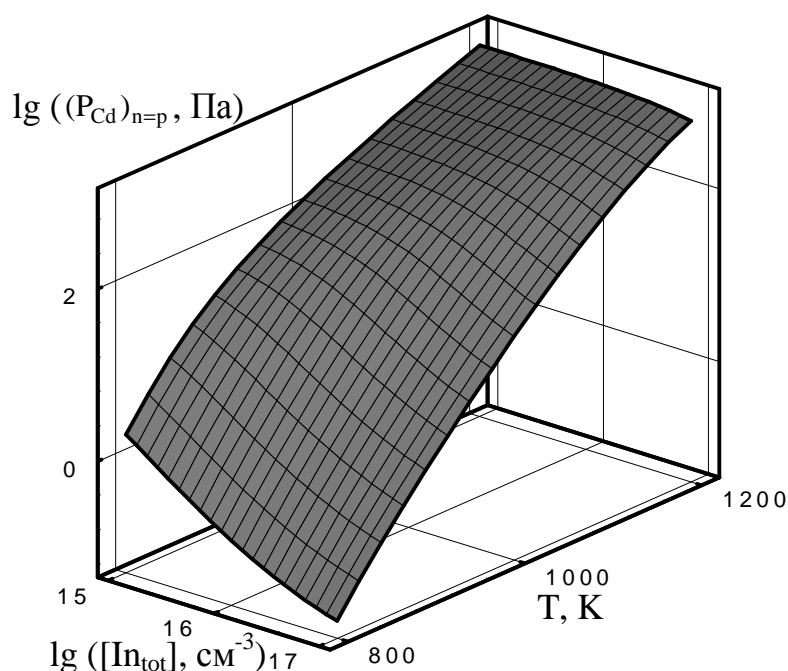


Рис. 3.5. Просторова залежність тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному n-p-переходу, у кристалах CdTe:In від вмісту індію і температури відпалу.

Домінуюча роль домішкових атомів індію в інтервалі температур відпалу 800–1073 К при $P_{Cd} = 10^2$ Па зумовлює n-тип провідності кристалів (рис. 3.4, б). Із ростом температури відпалу збільшуються концентрації власних акцепторних дефектів, що призводить до конверсії типу провідності і діркової провідності матеріалу (рис. 3.4, а).

На основі (3.4) побудовано просторову фазову діаграму рівноваги CdTe:In, яка дозволяє знаходити значення технологічних факторів процесу відпалу кристалів (температура відпалу T , парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} , концентрація домішки $[In_{tot}]$) для формування матеріалу n- і p-типу провідності із заданою концентрацією носіїв струму (рис. 3.5). Як видно, підвищення температури відпалу призводить до того, що термодинамічний n-p-перехід відбувається при більш високих значеннях парціального тиску пари кадмію $(P_{Cd})_{n=p}$ (рис. 3.6).

Збільшення вмісту індію зміщує n-p-перехід в область нижчих значень $(P_{Cd})_{n=p}$ і вищих значень температур відпалу T (рис. 3.7).

На рис. 3.8–3.9 представлено просторові діаграми залежності концентрації домішкових точкових дефектів від технологічних факторів.

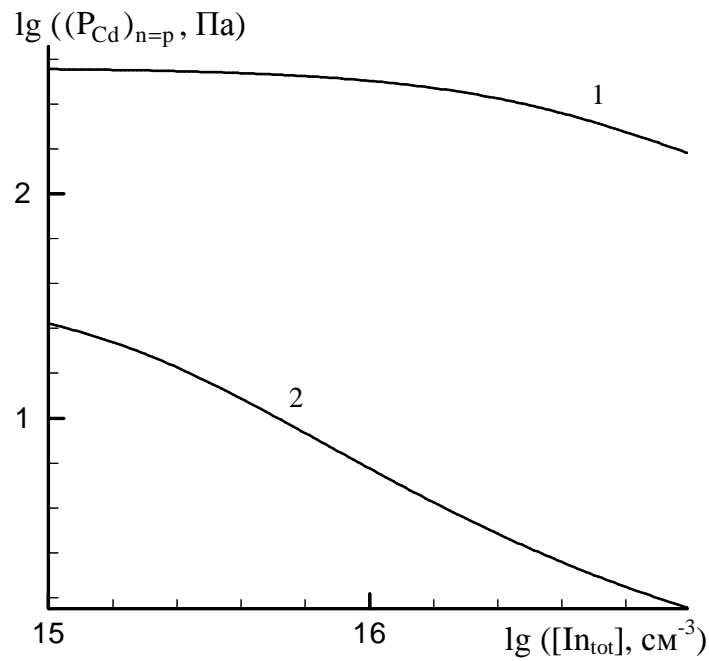


Рис. 3.6. Залежність тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному n-p-переходу, у кристалах CdTe:In від вмісту індію для різних температур відпалу T , К: 1 – 1100; 2 – 900.

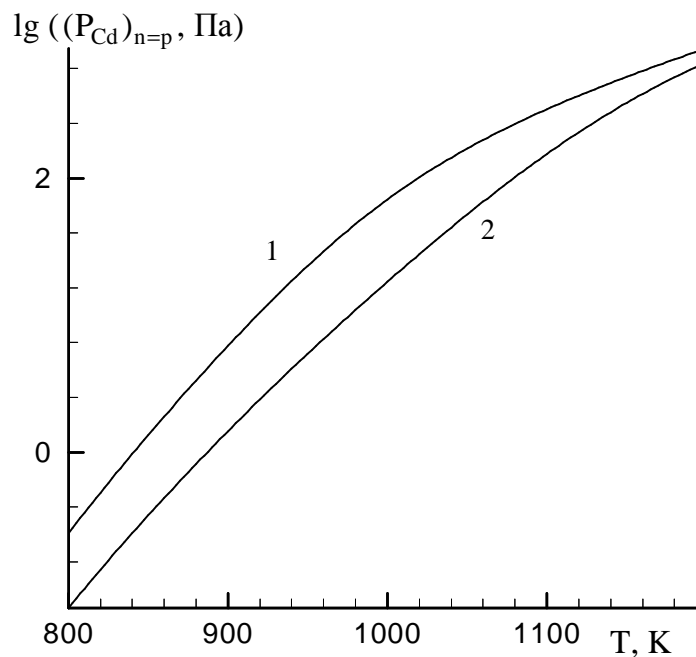


Рис. 3.7. Залежність тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному n-p-переходу, у кристалах CdTe:In від температури відпалу при різних концентраціях індію $[In_{tot}], \text{см}^{-3}$: 1 – 10^{16} ; 2 – 10^{17} .

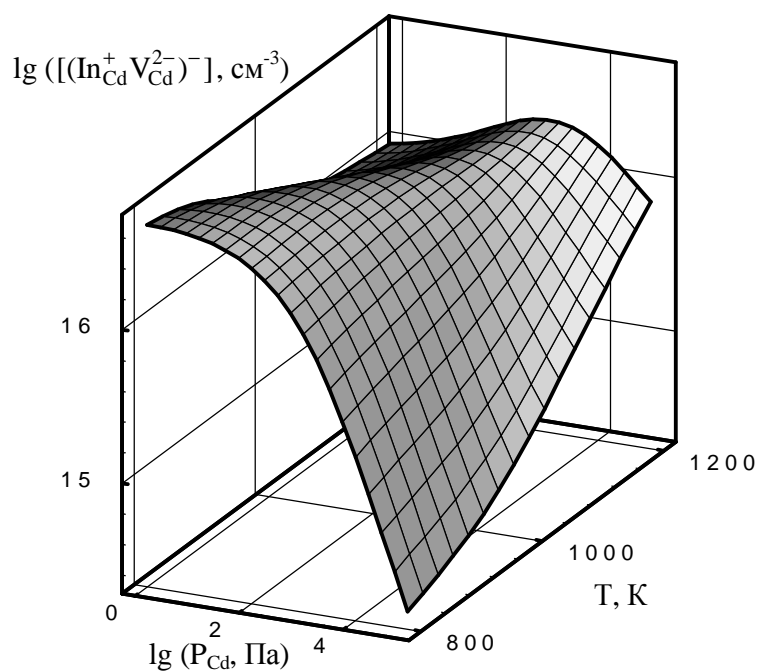


Рис. 3.8. Просторова залежність концентрації комплексів $[(\text{In}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$ у кристалах CdTe:In від парціального тиску пари кадмію P_{Cd} і температури відпалу T . Розрахунок згідно (3.1.1).

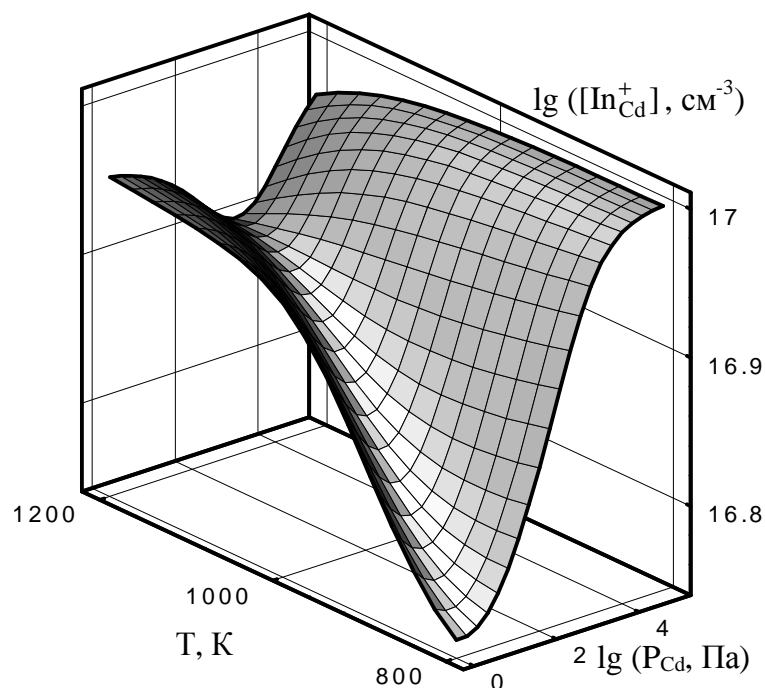
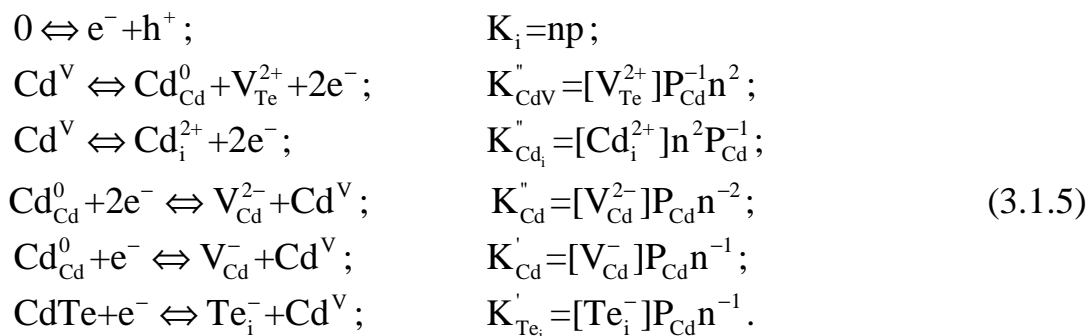


Рис. 3.9. Просторова залежність концентрації домішкових атомів індію $[\text{In}_{\text{Cd}}^+]$ у кристалах CdTe:In від парціального тиску пари кадмію P_{Cd} і температури відпалу T . Розрахунок згідно (3.1.1).

3.1.2. Донорна і акцепторна дія талію у CdTe

Для аналізу дефектного стану CdTe:Tl розглянуто дві моделі, в яких припускалося, що домішка чинить або донорну, або акцепторну дію [62-63].

Високотемпературну рівновагу дефектів легovanого талієм кадмій телуриду при термічному відпалі описано наступними квазіхімічними реакціями:



Рівняння електронейтральності матеріалу:

$$n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] \pm [Tl_{tot}] = p + 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}]. \tag{3.1.6}$$

В рівнянні електронейтральності концентрація талію $[Tl_{tot}]$ береться із знаком «+» у випадку акцепторної дії домішки і «-» тоді, коли талій виступає донором.

Система одержаних рівнянь дає можливість визначити концентрацію дефектів через константи рівноваги квазіхімічних реакцій K , парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} , концентрацію домішки $[Tl_{tot}]$ та концентрацію електронів n :

$$\begin{aligned}
 [V_{Cd}^-] &= K_{Cd}' n P_{Cd}^{-1}, \\
 [V_{Cd}^{2-}] &= K_{Cd}'' n^2 P_{Cd}^{-1}, \\
 [Te_i^-] &= K_{Te_i}' n P_{Cd}^{-1}, \\
 [Cd_i^{2+}] &= K_{Cd_i}'' P_{Cd} n^{-2}, \\
 [V_{Te}^{2+}] &= K_{CdV}'' P_{Cd} n^{-2}.
 \end{aligned} \tag{3.1.7}$$

На основі співвідношень (3.1.7) та умови електронейтральності (3.1.6) знайдемо рівняння для визначення концентрації вільних носіїв заряду:

$$A \cdot n^4 + B \cdot n^3 \pm C \cdot n^2 - D \cdot n - E = 0. \tag{3.1.8}$$

Тут

$$\begin{aligned}
 A &= 2K_{Cd}'' , \\
 B &= K_{Cd}' + K_{Te_i}' + P_{Cd} , \\
 C &= [Tl_{tot}] P_{Cd} , \\
 D &= K_i P_{Cd} , \\
 E &= 2P_{Cd}^2 (K_{Cd}'' + K_{CdV}'').
 \end{aligned}$$

Знак «+» перед коефіцієнтом C у випадку акцепторної дії домішки і «-» – у випадку донорної.

Розрахована і експериментальна холлівські концентрації пов'язані співвідношенням:

$$n_x = n - p = n - K_i n^{-1}. \quad (3.1.9)$$

Тиск пари кадмію, при якому відбувається перехід з p - до n -типу провідності, знайдено з умови $n = p$:

$$A \cdot (P_{Cd})_{p=n}^2 \pm B \cdot (P_{Cd})_{p=n} - C = 0. \quad (3.1.10)$$

Тут

$$A = 2 \cdot (K_{Cd_i}'' + K_{CdV}''),$$

$$B = K_i \cdot [Tl_{tot}],$$

$$C = 2 \cdot K_{Cd}'' \cdot K_i^2 + (K_{Cd}' + K_{Te_i}') \cdot K_i^{3/2},$$

«+» – акцепторна дія домішки,

«-» – донорна дія домішки.

Результати розрахунків, проведених на основі співвідношень, представлені на рисунках 3.10-3.15. При концентраціях домішки талію порядку $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ модель дефектної підсистеми з врахуванням акцепторної дії домішки у CdTe адекватно описує експеримент (рис. 3.10, крива 2), тоді як донорна дія домішkových центрів талію цього не забезпечує (рис. 3.10, крива 1).

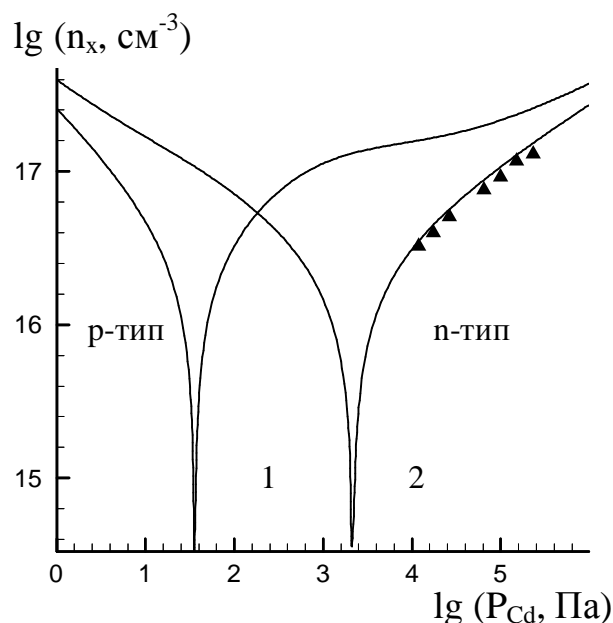


Рис.3.10. Холлівська концентрація носіїв заряду як функція парціального тиску пари кадмію у кристалах CdTe:Tl: 1 – донорна дія домішки; 2 – акцепторна дія домішки. Температура відпалу $T = 1073 \text{ K}$, концентрація талію $[Tl_{tot}] = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Суцільні лінії – розрахунок, ▲ – експеримент [62, 64].

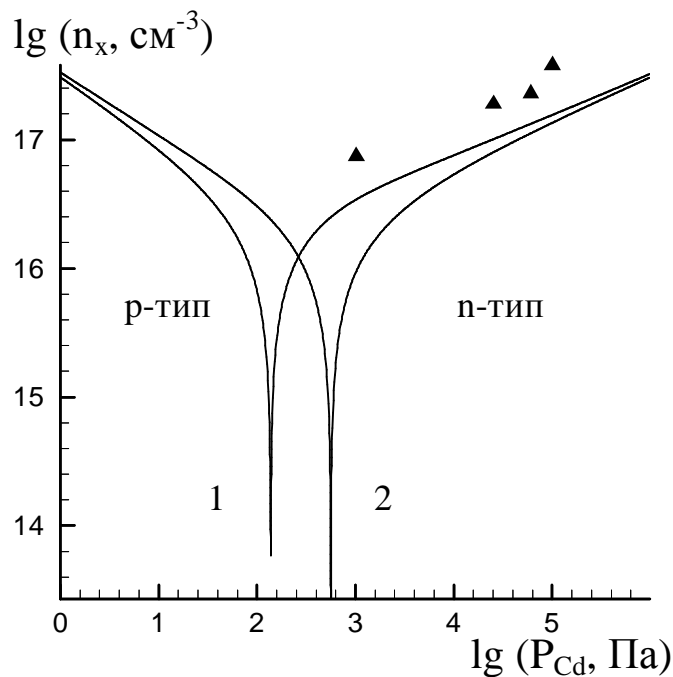


Рис. 3.11. Холлівська концентрація носіїв заряду як функція парціального тиску пари кадмію у кристалах CdTe:TI: 1 – донорна дія домішки; 2 – акцепторна дія домішки. Температура відпалу $T = 1073 \text{ K}$, концентрація талію $[Tl_{\text{tot}}] = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Суцільні лінії – розрахунок, \blacktriangle – експеримент [62, 58].

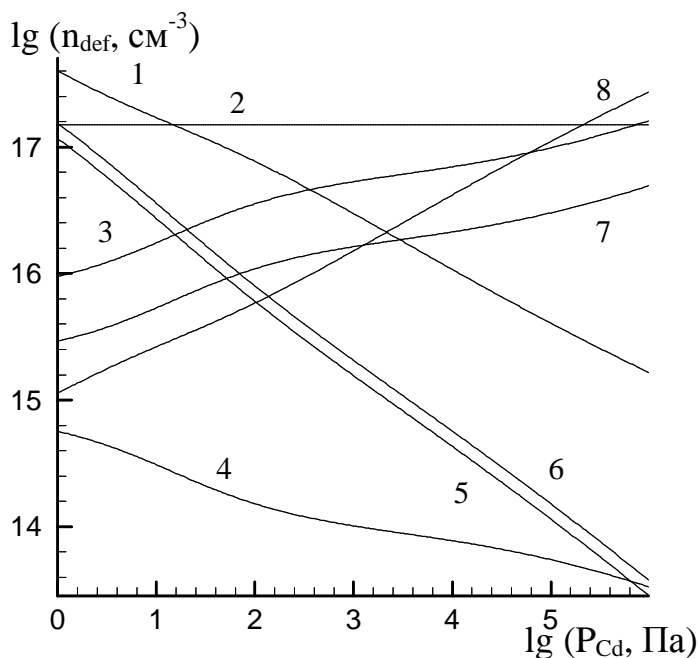


Рис. 3.12. Залежність концентрації точкових дефектів у кристалах CdTe:TI (акцепторна дія домішки) від парціального тиску пари кадмію: 1 – p, 2 – $[TI_{\text{Cd}}^-]$, 3 – $[Cd_i^{2+}]$, 4 – $[V_{\text{Cd}}^-]$, 5 – $[Te_i^-]$, 6 – $[V_{\text{Cd}}^-]$, 7 – $[V_{\text{Te}}^{2+}]$, 8 – n. Температура відпалу $T = 1073 \text{ K}$, концентрація талію $[Tl_{\text{tot}}] = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

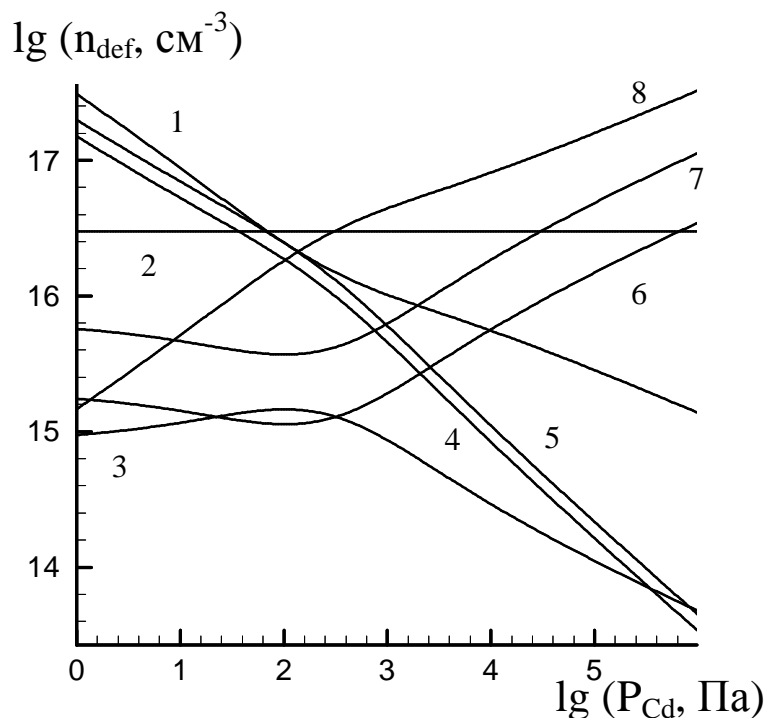


Рис. 3.13. Залежність концентрації точкових дефектів у кристалах CdTe:Tl (донорна дія домішки) від парціального тиску пари кадмію: 1 – p , 2 – $[Tl_{Cd}^+]$, 3 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 4 – $[Te_i^-]$, 5 – $[V_{Cd}^-]$, 6 – $[V_{Te}^{2+}]$, 7 – $[Cd_i^{2+}]$, 8 – n . Температура відпалу $T = 1073$ К, концентрація талію $[Tl_{tot}] = 3 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} .

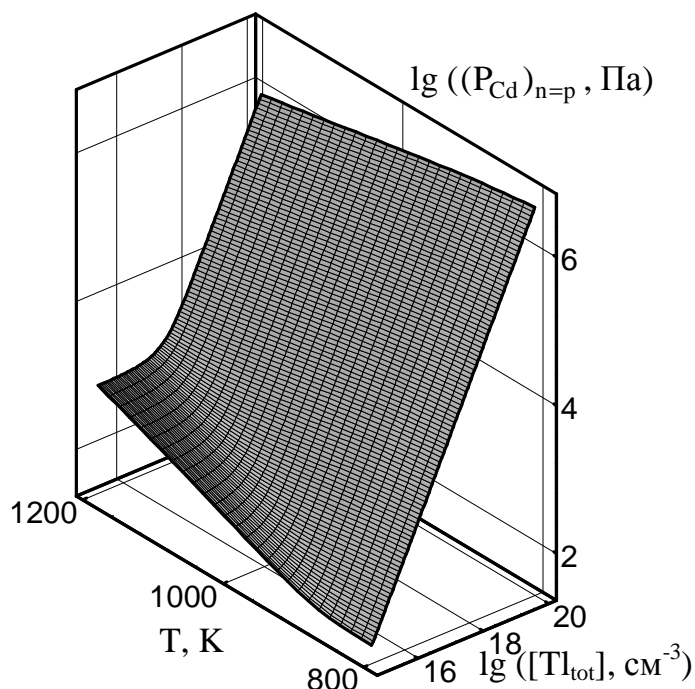


Рис. 3.14. Просторова діаграма залежності тиску пари кадмію $(P_{Cd})_{n=p}$, що відповідає термодинамічному n - p -переходу, у кристалах CdTe:Tl від вмісту талію (акцепторна дія домішки) $[Tl_{tot}]$ та температури відпалу T .

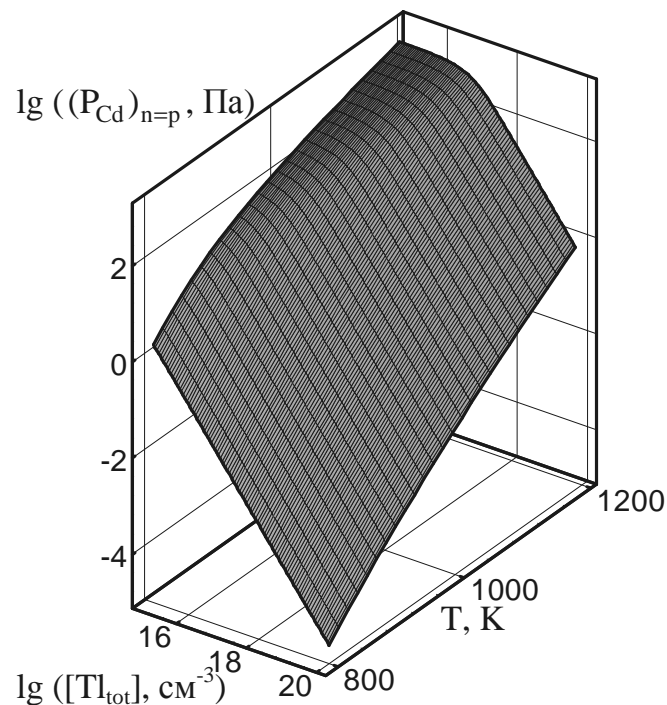


Рис. 3.15. Просторова діаграма залежність тиску пари кадмію $(P_{Cd})_{n=p}$, що відповідає термодинамічному n-p-переходу, у кристалах CdTe:Tl від вмісту талію (донорна дія домішки) $[Tl_{tot}]$ та температури відпалу T .

Протилежний результат отримуємо при концентраціях талію $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Саме розрахунок на основі припущення про донорний вплив домішкових атомів у сполуці значно краще корелює з експериментальними точками (рис. 3.11, крива 1).

Характер кривих холлівської концентрації вільних носіїв заряду (рис. 3.10, 3.11) пояснюється залежностями концентрації точкових дефектів у матеріалі (рис. 3.12, 3.13). У всьому діапазоні технологічних факторів (тиск пари кадмію P_{Cd} , температура відпалу T та концентрація домішки $[Tl_{tot}]$) можна виділити три області із переважанням різного виду та зарядового стану точкових дефектів.

У випадку акцепторної дії талію областям I і II відповідає простір під поверхнею $(P_{Cd})_{p=n}$, а III – над поверхнею $(P_{Cd})_{p=n}$, причому область II безпосередньо прилягає до цієї поверхні (рис. 3.14). Діркова провідність при низьких P_{Cd} (рис. 3.12) зумовлена як однократно йонізованими вакансіями кадмію V_{Cd}^- (область I), так і домішковими центрами Tl_{Cd}^- (область II), n-тип провідності матеріалу дають донорні власні дефекти Cd_i^{2+} (область III). У випадку донорної дії талію, на відміну від акцепторної, область II буде розміщуватися безпосередньо над поверхнею $(P_{Cd})_{p=n}$ (рис. 3.15). Оскільки з ростом парціального тиску пари кадмію концентрації акцепторних власних точкових дефектів різко падають, то при врахуванні донорного впливу домішки у вузькій області значень P_{Cd}

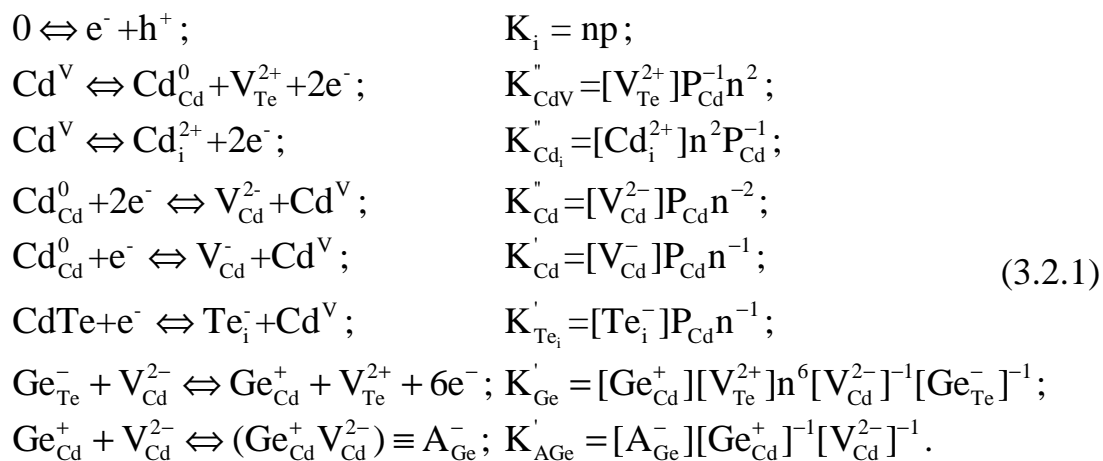
домінуюча роль належить центрам Ti_{Cd}^+ , які будуть відповідальними за n-тип провідності матеріалу в цьому проміжку (область II) (рис. 3.13).

Підвищення температури відпалу зміщує термодинамічний n-p-перехід у область вищих значень парціальних тисків пари кадмію у зв'язку із ростом концентрації вакансій кадмію V_{Cd} (рис. 3.14, 3.15). Збільшення вмісту домішки призводить до того, що конверсія типу провідності відбувається при більш високих P_{Cd} у випадку акцепторної дії атомів талію, а при врахуванні їх донорної природи – при нижчих значеннях парціального тиску пари кадмію.

3.2. Амфотерні властивості германію у кристалах кадмій телуриду

Атоми германію займають у кристалічній ґратці CdTe позиції кадмію і телуру, проявляючи таким чином як донорну, так і акцепторну дію. Власні точкові дефекти, взаємодіючи з домішками, за певних умов можуть утворювати різного типу електрично активні і неактивні комплекси (асоціати). Тому для аналізу дефектного стану CdTe:Ge розглянуто моделі ізольованих точкових дефектів та асоціативних центрів [65, 66].

Рівновагу дефектів кристалів CdTe:Ge при їх високотемпературному термічному відпалі, враховуючи результати робіт, можна описати наступними квазіхімічними реакціями:



Рівняння матеріального балансу:

$$[\text{Ge}_{\text{tot}}] = [\text{Ge}_{\text{Cd}}^+] + [\text{Ge}_{\text{Te}}^-] + [A_{\text{Ge}}^-].$$

Умова електронейтральності матеріалу визначається як:

$$\begin{aligned}
 n + [V_{\text{Cd}}^-] + 2[V_{\text{Cd}}^{2-}] + [\text{Te}_i^-] + [\text{Ge}_{\text{Te}}^-] + [A_{\text{Ge}}^-] &= \\
 = p + 2[\text{Cd}_i^{2+}] + 2[V_{\text{Te}}^{2+}] + [\text{Ge}_{\text{Cd}}^+] &.
 \end{aligned} \tag{3.2.2}$$

Вирази для концентрацій власних і домішкових точкових дефектів мають вигляд:

$$\begin{aligned}
[V_{Cd}^-] &= K'_{Cd} n P_{Cd}^{-1}, \\
[V_{Cd}^{2-}] &= K''_{Cd} n^2 P_{Cd}^{-1}, \\
[Te_i^-] &= K'_{Te_i} n P_{Cd}^{-1}, \\
[Cd_i^{2+}] &= K''_{Cd_i} P_{Cd} n^{-2}, \\
[V_{Te}^{2+}] &= K''_{CdV} P_{Cd} n^{-2}, \\
[Ge_{Cd}^+] &= K'_{Ge} K''_{Cd} [Ge_{tot}] / (K'_{Ge} K''_{Cd} (K'_{AGe} K''_{Cd} n^2 / P_{Cd} + 1) + K''_{CdV} P_{Cd}^2 n^2), \\
[Ge_{Te}^-] &= K''_{CdV} [Ge_{tot}] P_{Cd}^2 n^2 / (K'_{Ge} K''_{Cd} (K'_{AGe} K''_{Cd} n^2 / P_{Cd} + 1) + K''_{CdV} P_{Cd}^2 n^2), \\
[A_{Ge}^-] &= K'_{Ge} K'_{AGe} K''_{Cd} [Ge_{tot}] n^2 / (P_{Cd} (K'_{Ge} K''_{Cd} (K'_{AGe} K''_{Cd} n^2 / P_{Cd} + 1) + K''_{CdV} P_{Cd}^2 n^2)).
\end{aligned} \tag{3.2.3}$$

Підстановкою співвідношень для концентрацій дефектів (3.2.3) в умову електронейтральності (3.2.2) можна отримати рівняння для знаходження концентрації електронів як функції констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення K , парціального тиску пари кадмію P_{Cd} та вмісту домішки $[Ge_{tot}]$.

Концентрація носіїв струму n_x , яку визначають експериментально із ефекту Холла, чисельно дорівнює:

$$n_x = n - p = n - K_i n^{-1}. \tag{3.2.4}$$

Високотемпературний відпал кадмій телуриду при температурі 1073 К і парціальних тисках пари кадмію $P_{Cd} < 10^2$ Па дає можливість отримати матеріал діркової провідності (рис. 3.16, крива 3). Із зростанням парціального тиску пари кадмію концентрація дірок зменшується, і в діапазоні 10^2 Па $< P_{Cd} < 10^3$ Па відбувається конверсія провідності з р- на n-тип. При 1073 К та $P_{Cd} > 10^3$ Па отримуємо матеріал електронної провідності.

Аналогічний характер холлівської концентрації носіїв заряду спостерігається і для легованого германієм кадмій телуриду в області низьких та середніх парціальних тисків пари кадмію ($P_{Cd} < 10^4$ Па). Модель дефектної підсистеми з врахуванням акцепторних асоціатів $(Ge_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-$ дає задовільне узгодження з експериментом при $P_{Cd} \sim 10^2$ Па (рис. 3.16, крива 2), тоді як розрахунок на основі припущення про лише ізольовані точкові дефекти цього не забезпечує (рис. 3.16, крива 1). В діапазоні парціальних тисків пари кадмію 10^2 Па $< P_{Cd} < 10^5$ Па спостерігається спочатку зростання концентрації вільних носіїв заряду, при $P_{Cd} \sim 10^4$ Па вона досягає максимального значення і починає зменшуватися до величини, що відповідає нелегованому кадмій телуриду. На експерименті цього ж не спостерігається. Це свідчить про те, що дана модель в області насичення кадмієм неадекватно описує експериментальні результати. Можливо, це пов'язано з тим, що вона не враховує обмеженої розчинності домішки.

Отримана залежність холлівської концентрації носіїв заряду зумовлена некомпенсованими власними та домішковими дефектними центрами (рис. 3.17).

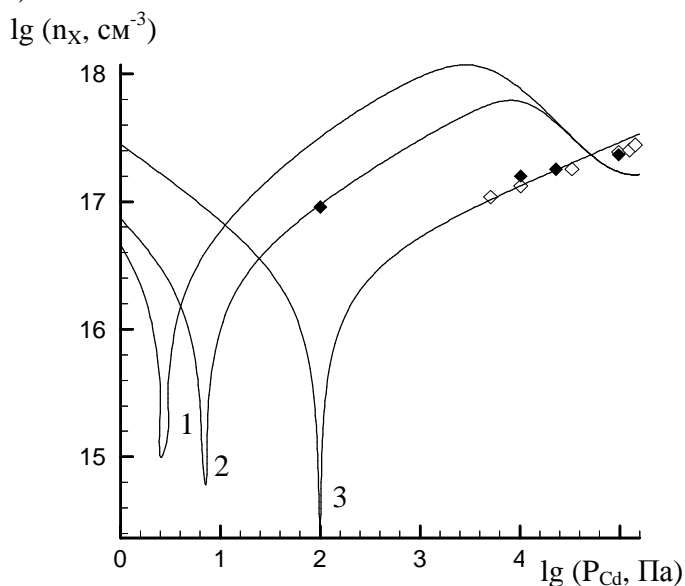


Рис. 3.16. Холлівська концентрація носіїв заряду як функція парціального тиску пари кадмію у кристалах CdTe (відкриті символи) і CdTe:Ge (заповнені символи) при температурі відпалу $T = 1073$ К. Концентрація германію $[Ge_{tot}] = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Суцільні лінії – розрахунок: 1 – без урахування комплексів $(Ge_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-$; 2 – з урахуванням омплексів $(Ge_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-$; 3 – нелегований кадмій телурид. Експеримент – [65, 67].

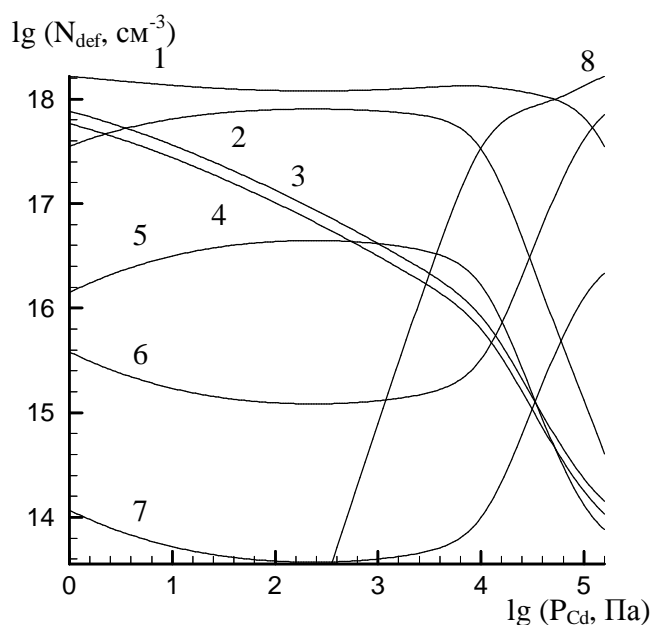


Рис. 3.17. Залежність концентрації атомних дефектів у кристалах CdTe:Ge від парціального тиску пари кадмію: 1 – $[Ge_{Cd}^+]$, 2 – $[(Ge_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-]$, 3 – $[V_{Cd}^-]$, 4 – $[Te_i^-]$, 5 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 6 – $[Cd_i^{2+}]$, 7 – $[V_{Te}^{2+}]$, 8 – $[Ge_{Te}^-]$. Температура відпалу $T = 1073$ К, концентрація германію $[Ge_{tot}] = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Для ідентифікації домінуючих дефектів при реалізації їх значного спектру розраховано парціальні коефіцієнти компенсації (рис. 3.18). При парціальних тисках пари кадмію $P_{Cd} < 10^3$ Па германій знаходиться практично у підгратці кадмію і частково компенсується акцепторними комплексами $(Ge_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-$, що дає задовільне узгодження з експериментом. Із збільшенням парціального тиску пари кадмію концентрація асоціативних центрів різко зменшується, що призводить до швидкого зростання концентрації вільних носіїв заряду і значного відхилення від експериментальних результатів. В цій області холлівська концентрація носіїв заряду контролюється домішковими центрами Ge_{Cd}^+ , оскільки концентрації інших дефектів є значно меншими. Зменшення концентрації вільних носіїв заряду в діапазоні парціальних тисків пари кадмію $\sim 10^4$ - 10^5 Па зумовлене переходом германію з підгратки кадмію у підгратку телуру. При цьому конверсії типу провідності не відбувається, оскільки в цій області домішкові центри Ge_{Te}^- будуть повністю компенсуватися як Ge_{Cd}^+ , так і власними точковими дефектами Cd_i^{2+} (рис. 3.19).

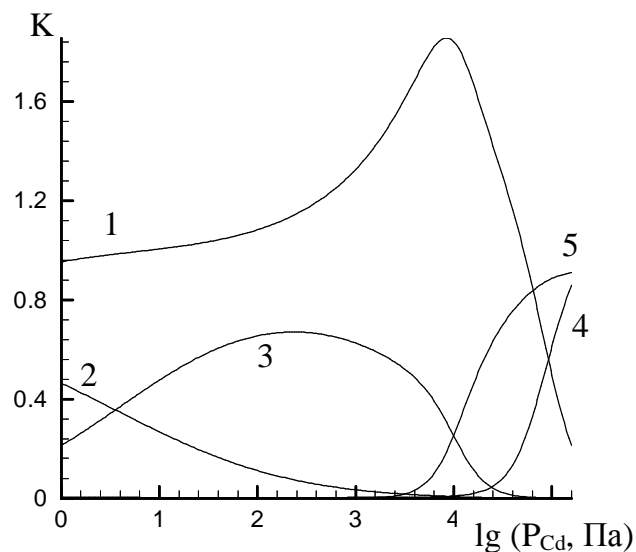


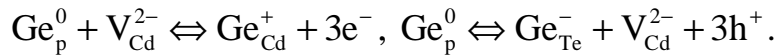
Рис. 3.18. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації K у кристалах $CdTe:Ge$ від парціального тиску пари кадмію: 1 – $[Ge_{Cd}^+]/\sum N_A$, 2 – $[V_{Cd}^-]/\sum N_D$, 3 – $[(Ge_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-]/\sum N_D$, 4 – $2[Cd_i^{2+}]/\sum N_A$, 5 – $[Ge_{Te}^-]/\sum N_D$. Температура відпалу $T = 1073$ К, концентрація германію $[Ge_{tot}] = 2 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} .

Для узгодження теоретичних розрахунків і експерименту при високих парціальних тисках пари кадмію потрібно враховувати обмежену розчинність домішки. Ймовірно, що в цій області частина домішки знаходиться у вигляді преципітатів Ge_p :

$$[Ge_{tot}] = [Ge_s] + [Ge_p],$$

$[Ge_{tot}]$ – загальна концентрація домішки в CdTe, $[Ge_s]$ – розчинність германію в сполуці.

Перехід домішки у твердий розчин можна описати такими квазіхімічними реакціями:



Теоретичний аналіз показує, що при температурі відпалу 1073 К розчинність германію $[Ge_s] \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3.20).

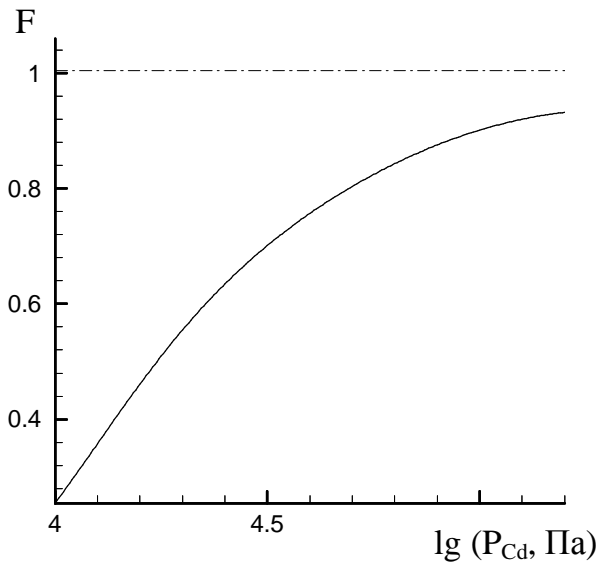


Рис. 3.19. Залежність відносного коефіцієнта компенсації $F = [Ge_{Te}^-] / ([Ge_{Cd}^+] + 2[Cd_i^{2+}])$ для кристалів CdTe:Ge від парціального тиску пари кадмію. Температура відпалу $T = 1073 \text{ К}$, концентрація германію $[Ge_{tot}] = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

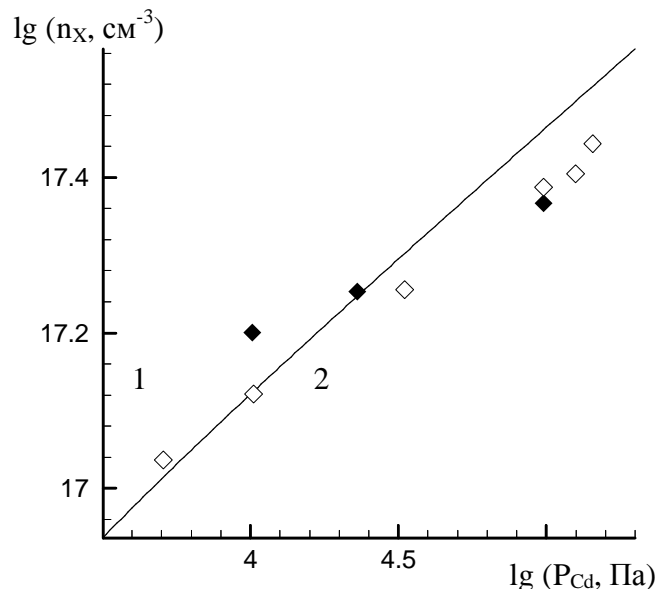


Рис. 3.20. Холлівська концентрація носіїв заряду як функція парціального тиску пари кадмію у кристалах CdTe:Ge (крива 1, заповнені символи) і CdTe (крива 2, відкриті символи) при температурі відпалу $T = 1073 \text{ К}$. Концентрація германію $[Ge_s] = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

3.3. Структура точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду, легованих елементами VII групи

3.3.1. Вплив домішки галогенів на оптичні та електричні властивості кристалів

Серед усіх елементів сьомої групи, які використовуються для легування CdTe, найбільша увага приділяється хлору, який використовують для отримання високоомних кристалів кадмій телуриду. Велика зацікавленість у вирощуванні компенсованих монокристалів CdTe:Cl викликана перш за все перспективністю застосування цього матеріалу для виготовлення високочутливих неохолоджуваних детекторів ядерних випромінювань [68]. Вплив інших домішок елементів сьомої групи на фізичні властивості CdTe є менш вивченим.

Максимальна розчинність галогенів у кадмій телуриді становить $\approx 1-3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [69]. При легуванні CdTe елементами сьомої групи атоми домішки заміщають атоми телуру (A_{Te}) і створюють у забороненій зоні кристалів донорні рівні. Електрична дія йонізованих домішкових атомів A_{Te}^+ компенсується власними акцепторними дефектами V_{Cd} або складними домішково-дефектними комплексами (наприклад, $(V_{Cd}^{2-}Cl_{Te}^+)^-$, $(V_{Cd}^{2-}2Cl_{Te}^+)^0$, $(Cl_{Te}^+Cl_i^-)^0$ та ін. [70]). Причому, ефект компенсації у кристалах CdTe:I значно менший у порівнянні з CdTe:Cl [71-72]. Експериментально встановлено [71], що з ростом вмісту донорної домішки галогену концентрація компенсуючих акцепторів, вакансій кадмію, зростає, але очевидна компенсація шляхом утворення комплексів атома домішки та вакансії кадмію відбувається тільки у кристалах, легованих хлором. Автори [72] також висловлюють припущення про можливість існування у CdTe:I невакансійних комплексів. Відмінність дефектних структур кристалів CdTe, легованих різними галогенами, підтверджують і дослідження спектрів фотолюмінесценції (рис. 3.21).

Для порівняння впливу на оптичні властивості кристалів CdTe домішки хлору та більш дослідженої домішки індію на рис. 3.2 показано спектри люмінесценції кристалів, легованих In та Cl (10^{17} см^{-3}), при 4,2 К [73]. Зміщення в довгохвильову частину спектра смуги донор-акцептор у індієвих кристалах відносно смуги зона-акцептор (1,545), а також довгохвильове зміщення цієї смуги зі зменшенням інтенсивності збудження свідчить про випромінювальні переходи з хвостів густини станів біля зони провідності на акцептор. Хвости густини станів зумовлені значною концентрацією хаотично розподілених заряджених домішок і дефектів у кристалах. У кристалах, легованих хлором, спостерігається чітка смуга люмінесценції 1,545 еВ, що відповідає переходу зона-акцептор, яка мало зміщується зі зміною інтенсивності збудження. Тобто

концентрація заряджених домішок і дефектів в таких зразках значно менша, ніж у індієвих [73].

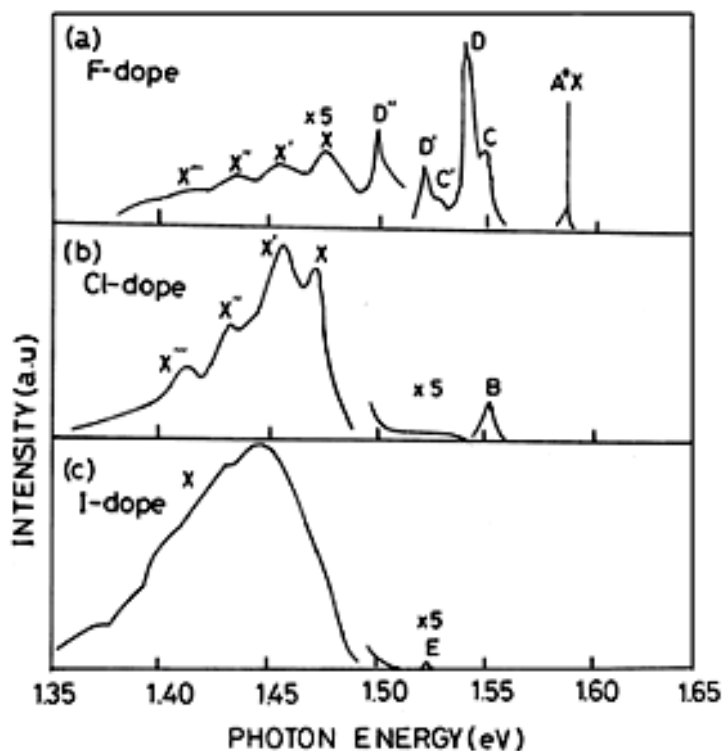


Рис. 3.21. Спектри фотолюмінесценції при 4,2 К кристалів, легованих галогенами [72].

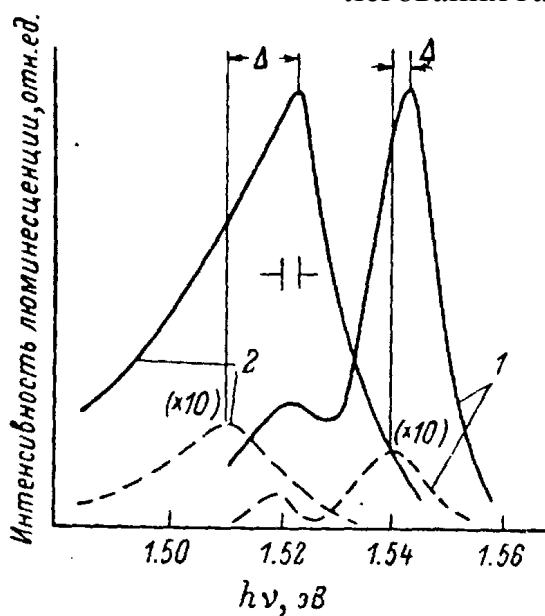


Рис. 3.22. Спектри фотолюмінесценції кристалів, легованих In та Cl [54]. $N_D = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $T = 4,2 \text{ К}$. 1 – Cl, 2 – In. Штрихові лінії – інтенсивність збудження, зменшена у 30 разів.

Підтвердженням активних процесів компенсації у CdTe:Cl є результати роботи [73], в якій при концентрації введеного донора до 10^{18} см^{-3} спостерігали перехід кристала в р-тип після відпалу у вакуумі, що свідчить про їх компенсацію, можливо, однократно йонізованими вакансіями кадмію [73].

Аналіз спектрів екситонної люмінесценції кристалів CdTe:Cl (рис. 3.24) [74] дозволив визначити енергію донорного рівня, утвореного

атомом заміщення (0,014 еВ) та енергію компенсуючого його акцепторного рівня (0,06 еВ), що найімовірніше належить однократно йонізованій вакансії кадмію. Відносна оцінка інтенсивностей ліній екситонів (D^0X/A^0X), зв'язаних на нейтральному донорі D^0X та на нейтральному акцепторі A^0X , може бути оцінкою ступеня компенсації.

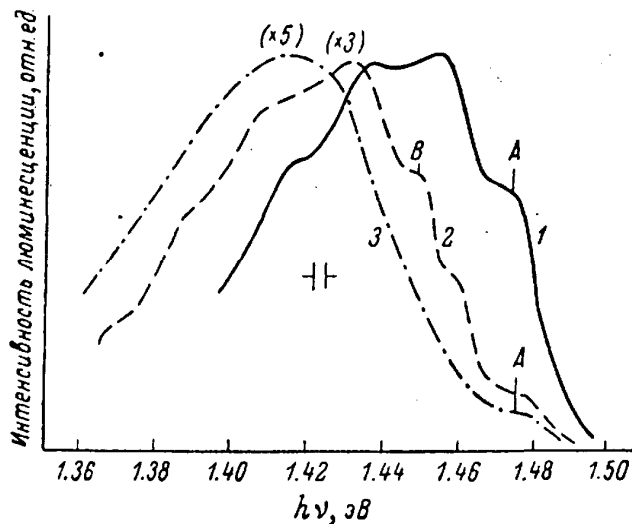


Рис. 3.23. Спектри фотолюмінесценції кристалів, легованих Cl. $N_D = (8-10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $T = 4,2 \text{ К}$ [74]. 1 – після відпалу при 1120 К (24 год), 2 – 1120 К+870 К (48 год.), 3 – 1120 К+870 К (100 год.).

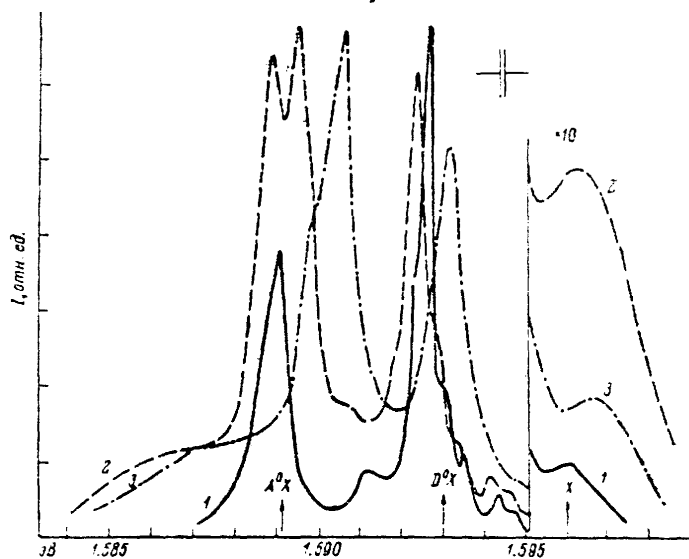


Рис. 3.24. Спектри люмінесценції кристалів CdTe при $T = 4,2 \text{ К}$ [74]. 1 – нелеговані зразки, $N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$; 2 – зразки, леговані хлором $N_{Cl} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 3 – леговані зразки, $N_{Cl} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Визначена у [73] енергія безфоновного переходу для комплексу $V_{Cd}Cl_{Te}$ становить 1,475 еВ $\approx (E_v + 0,12 \text{ еВ})$ (А смуга, рис. 3.23). Довгохвильовий зсув та зменшення інтенсивності цієї смуги може свідчити про утворення складних асоціатів [73], які, як стверджують автори [73], у легованих хлором кристалах утворюються значно активніше, є більшими і стабільнішими при високих температурах у порівнянні з кристалами CdTe, легованими іншими домішками. Причому при відпалі у вакуумі утворюються електрично-нейтральні кластери, а при відпалі у парі кадмію – багатозарядні акцепторні кластери [73].

Існування компенсуючих дефектів V_{Cd} та $V_{Cd}Cl_{Te}$ з рівнями $E_v+0,06 \text{ еВ}$ та $E_v+0,12 \text{ еВ}$, відповідно, підтверджується і у інших роботах,

зокрема у [75].

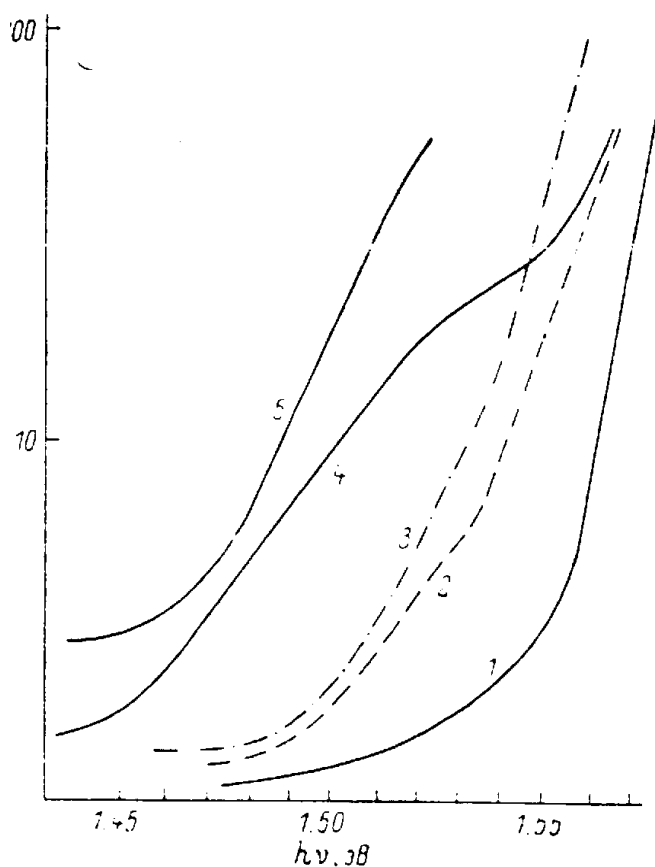


Рис. 3.25. Спектри поглинання при 77 К [75]. 1 – нелегований зразок, 2 – зразок, легований хлором 10^{18} см^{-3} , 3 – зразок, легований хлором 10^{19} см^{-3} , 4 – легований хлором зразок після термообробки у вакуумі при $T = 770 \text{ К}$, 5 – легований хлором зразок після термообробки у вакуумі при $T = 970 \text{ К}$.

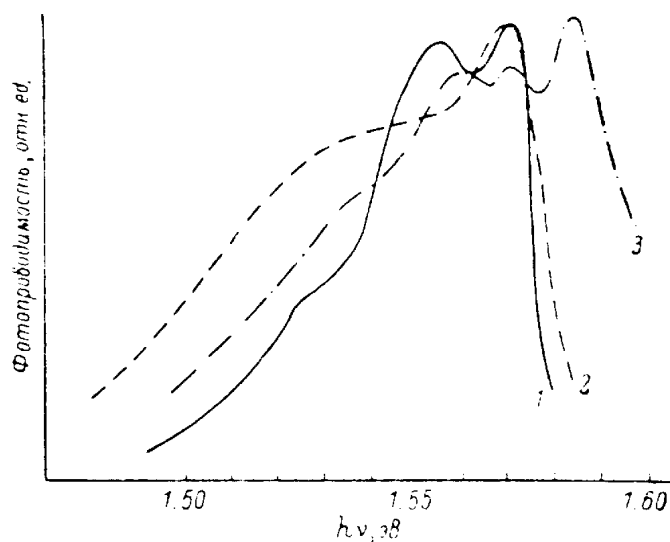


Рис. 3.26. Спектри фотопровідності [75]. 1 – зразок, легований хлором 10^{18} см^{-3} при $T = 77 \text{ К}$, 2 – цей же після термообробки у вакуумі при $T = 770 \text{ К}$, 3 – легований хлором зразок при $T = 4,2 \text{ К}$.

Характерною рисою свіжовирощених кристалів CdTe:Cl є низька концентрація домішкових рівнів в області, далекій від країв забороненої зони, зокрема і рівнів $E_v + 0,06 \text{ eV}$ та $E_v + 0,12 \text{ eV}$. В той же час поблизу краю валентної зони виявлено значну кількість ($2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) акцепторних центрів з енергією йонізації $0,04 \text{ eV}$ [75] ($0,047 \text{ eV}$ [76]), концентрація яких зростає з ростом концентрації введеного хлору [75]. Наявність таких рівнів підтверджується дослідженнями спектрів поглинання та фотопровідності

[75] (рис. 3.25-3.26). Різке зростання коефіцієнта поглинання (рис. 3.25) в області $E > 1,55$ еВ пов'язується з йонізацією акцепторних рівнів $E_v + 0,04$ еВ. У цій же області енергій спостерігалась інтенсивна смуга в спектрі фотопровідності (рис. 3.26).

Після термообробки у вакуумі при 500°C в цих кристалах зростає кількість більш глибоких акцепторів – вакансій кадмію і комплексів $V_{\text{Cd}}Cl_{\text{Te}}$ [75].

Як припускають автори [75], рівень $E_v + 0,04$ еВ може належати складному центру, що виникає під час утворення пари Френкеля поблизу домішкового атома. У присутності Cl_{Te} атом Cd виходить у міжвузлову порожнину, при цьому може утворитись електрично нейтральний комплекс $(V_{\text{Cd}}^{2-}Cl_{\text{Te}}^+Cd_i^+)$. Через близькість донорного центру (Cd_i^+) енергетичний рівень асоціату $(V_{\text{Cd}}^{2-}Cl_{\text{Te}}^+)^-$ зміститься до краю валентної зони $E_v + 0,04$. Якщо провести термообробку у вакуумі, то точність компенсації порушується: Cd_i^+ може продифундувати на поверхню, відірвавшись від комплексу. В результаті залишиться некомпенсованим акцептор, а кристал стає кристалом р-типу.

Дефектна структура легованих хлором кристалів, отриманих з газової фази, як свідчать результати оптичних досліджень [77, 78] (рис. 3.27), не відрізняється від кристалів, отриманих з розплаву.

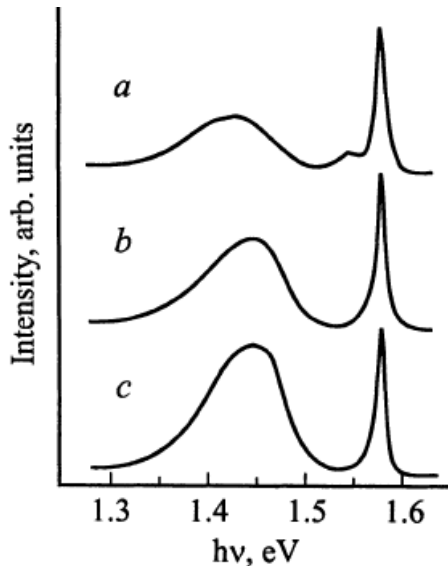


Рис. 3.27. Спектральні залежності стаціонарної фотолумінесценції при $77,3\text{ K}$ монокристалів CdTe:Cl , вирощених з газової фази [77, 78]. Концентрація хлору в наважці (cm^{-3}): а – 10^{17} , б – 10^{18} , с – 10^{19} .

Домінуюча смуга $1,582$ еВ є результатом випромінювальної рекомбінації екситонів у CdTe [77, 78]. Широка смуга в області $1,4$ еВ пов'язана з існуванням А-центрів $(V_{\text{Cd}}^{2-}Cl_{\text{Te}}^+)^{-}$ з енергією рівня $E_v + 0,14$ еВ [77, 78]. Причому максимум смуги для кристалів з концентрацією хлору в наважці 10^{18} і 10^{19} cm^{-3} припадає на $1,447$ еВ, тоді як максимум для кристалів з 10^{17} cm^{-3} – зміщений у довгохвильову область – $1,432$ еВ. Таке

зміщення можна пояснити зменшенням відстані між складовими донорно-акцепторної пари з ростом рівня легування, що призводить до збільшення кулонівської взаємодії між ними [77, 78]. Смугу 1,545 еВ, характерну для кристалів з концентрацією хлору в наважці 10^{17} см^{-3} , можна інтерпретувати як результат випромінювального переходу «зона провідності – акцептор». Енергія йонізації акцептора становить $E_a = 0,062 \text{ еВ}$ [77, 78].

Крім розглянутих вище компенсуючих комплексів, у [79-81] обговорюється можливість утворення більш складних комплексів у кристалах CdTe:Cl, зокрема комплексу $(\text{Cl}_{\text{Te}}-\text{Cl}_i)$, існування якого дозволяє пояснити ряд особливостей у спектрах ФЛ [80].

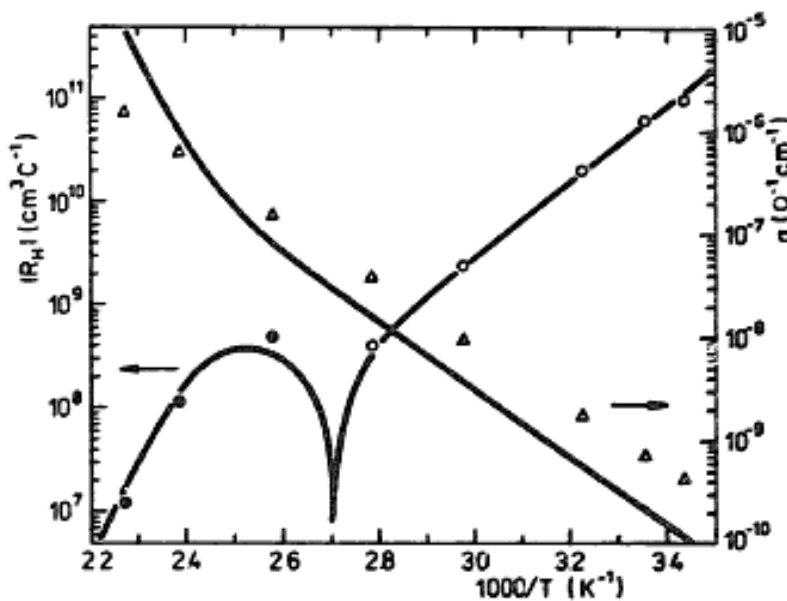


Рис. 3.28. Коефіцієнт Холла та провідність кристалів CdTe:Cl як функції від оберненої температури [82]. Точки – експеримент, криві – розрахунок.

Для пояснення електричних властивостей кристалів [67, 82-84] переважно використовують модель, яка враховує атом хлору у вузлі телуру, однократно та двократно йонізовані вакансії кадмію, а також комплекс вакансії кадмію та атому домішки. В деяких роботах [83] враховують також нейтральні комплекси $(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} 2\text{Cl}_{\text{Te}}^+)^0$. При цьому вдається отримати задовільну відповідність між експериментальними та теоретичними даними (рис 3.28).

У [84] при дослідженні електричних властивостей CdTe:Cl в умовах ВТРД було встановлено, що до температури 870 К введений в кристалічну ґратку телуру хлор компенсується приблизно такою ж кількістю акцепторних комплексів $(\text{Cl}_{\text{Te}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^{1-}$, а при температурах $T > 970 \text{ К}$ комплекси розпадаються і компенсація донорної домішки відбувається вільними вакансіями кадмію. Аналогічні результати, отримані при моделюванні у [82] (рис. 3.29).

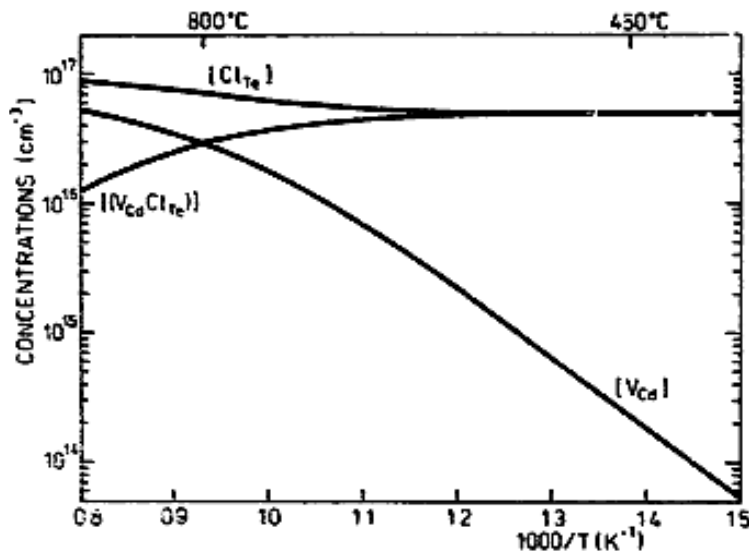


Рис. 3.29. Температурні залежності концентрації точкових дефектів та комплексів для зразків з загальною концентрацією домішки $N_{Cl} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [82].

Як і для нелегованих кристалів, складною є задача визначення дефектної структури легованих кристалів при їх відпалі у парі телуру. На основі результатів вимірювання електричних властивостей легованих хлором кристалів CdTe: Cd та CdTe: Te у [85-87] обговорюється можливість участі в процесі самокомпенсації домішки антиструктурного дефекту Te_{Cd} .

Як свідчать результати досліджень, при тиску пари кадмію 10^4 Па кристал має електронний тип провідності (рис. 3.30), що визначається мілкими домішками хлору Cl_{Te}^+ , які не можуть бути повністю скомпенсованими вакансіями кадмію $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$ через малу їх концентрацію. Зі зменшенням P_{Cd} концентрація $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$ росте, зумовлюючи конверсію провідності на р-тип. При подальшому зниженні P_{Cd} концентрація дірок слабо зростає, а діркова провідність визначається глибоким акцептором $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$. При $P_{\text{Te}} \approx 5 \cdot 10^3$ Па провідність кристала знову змінює знак на n-тип, і концентрація електронів різко зростає. При високому тиску пари телуру це може бути пояснене, на думку авторів, тільки утворенням антиструктурного дефекту [85-87].

Кількісна інтерпретація таких експериментальних залежностей проведена у [88-89] шляхом моделювання дефектної структури легованих хлором кристалів з використанням квазіхімічних реакцій дефектоутворення (рис. 3.31). При цьому авторам вдалося кількісно описати утворення подвійного термодинамічного n-p-переходу при високотемпературному відпалі в парі компонентів (Cd, Te) та отримати аналітичні вирази для визначення парціального тиску пари кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічним n-p-переходам.

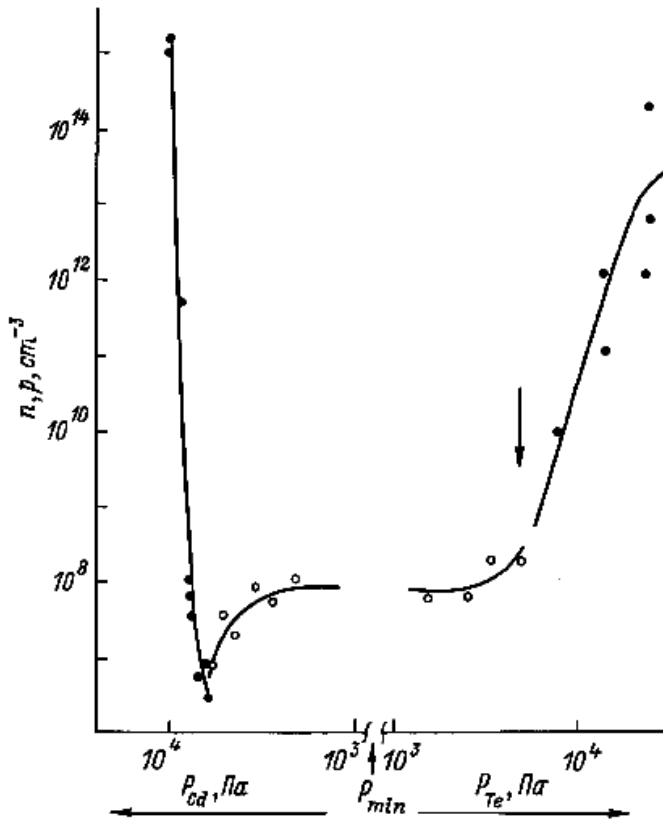


Рис. 3.30. Концентрація вільних носіїв заряду в кристалі в залежності від P_{Cd} та P_{Te} при $T = 900$ С. Темні точки – електрони, світлі точки – дірки [85–87].

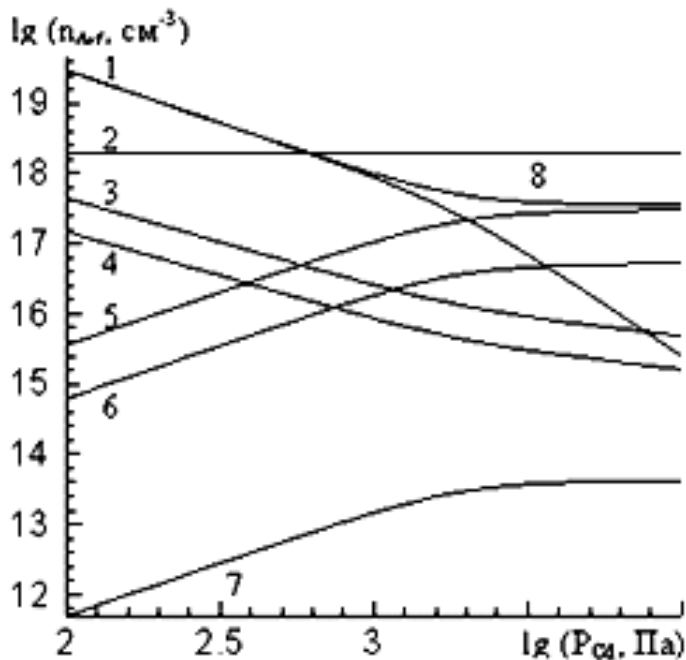


Рис. 3.31. Розрахована залежність концентрації точкових дефектів від парціального тиску пари кадмію у кристалах $CdTe:Cl$ [89]: 1 – $[Te_{Cd}^{2+}]$; 2 – $[A_{Cl}^-]$; 3 – $[V_{Cd}^-]$; 4 – $[Te_i^-]$; 5 – $[Cd_i^{2+}]$; 6 – $[V_{Te}^{2+}]$; 7 – $[Cl_{Te}^+]$; 8 – $[V_{Cd}^{2-}]$.

3.3.2. Кристалоквазіхімічні формули кадмій телуриду, легованого галогенами

Донорну дію галогенів при легуванні кадмій телуриду за умови заміщення ними телуру можна пояснити наступним чином. У кристалічній ґратці, в якій кристалізується CdTe, йони кадмію і телуру двозарядні Cd^{2+} і Te^{2-} відповідно. Це пов'язано з тим, що атоми кадмію з конфігурацією валентних електронів $\text{Cd}(5s^2 5p^0)$ віддають два електрони на хімічний зв'язок, тобто $\text{Cd}(5s^2 5p^0) \rightarrow \text{Cd}^{2+}(5s^0 5p^0)$, а атоми телуру приймають їх: $\text{Te}(5s^2 5p^4) \rightarrow \text{Te}^{2-}(5s^2 5p^6)$. Легування галогеном (напр., йодом), атом якого має у р-стані аж п'ять електронів $\text{I}(5s^2 5p^5)$, при заміні атома телуру і заповненні р-рівня у хімічному зв'язку призведе до утворення одного незв'язаного електрона $\text{I}(5s^2 5p^5) \rightarrow \text{I}^{\cdot-}(5s^2 5p^6) + e^-$. Інакше кажучи, один із валентних електронів атома кадмію «залишається» поза хімічним зв'язком. Він і відіграє донорну роль у CdTe:Cl (Br, I).

З погляду кристалоквазіхімічного підходу легуючий кластер для домішки галогену буде мати вигляд (на прикладі йоду):



Суперпозиція легуючого кластеру і базової сполуки n-CdTe:I:

$$\begin{aligned} & (1-m) \left\{ \left[\text{Cd}_{1-\alpha+\delta\alpha}^{\times} \text{V}_{(1-\delta)\alpha}^{\prime\prime} \right]_{\text{Cd}} \left[\text{Te}_{1-\alpha}^{\times} \text{V}_{(1-\gamma)\alpha}^{\bullet\bullet} \text{V}_{\alpha\gamma}^{\bullet} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Cd}_{(1-\delta)\alpha}^{\bullet\bullet} \right)_i + (2-\gamma)\alpha e^- \right\} + \\ & + m \left\{ \text{Cd}_{\text{Cd}}^{\times} \text{I}_{\text{Te}}^{\bullet} + e^- \right\} \rightarrow \\ & \left[\text{Cd}_{(1-\alpha+\delta\alpha)(1-m)+m}^{\times} \text{V}_{(1-\delta)(1-m)\alpha}^{\prime\prime} \right]_{\text{Cd}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-m)}^{\times} \text{I}_m^{\bullet} \text{V}_{(1-\gamma)(1-m)\alpha}^{\bullet\bullet} \text{V}_{\alpha\gamma(1-m)}^{\bullet} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Cd}_{(1-\delta)(1-m)\alpha}^{\bullet\bullet} \right)_i + \\ & + (\alpha(2-\gamma)(1-m) + m) e^-. \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

Аналогічно для p-CdTe:I:

$$\begin{aligned} & (1-m) \left\{ \left[\text{Cd}_{1-\beta}^{\times} \text{V}_{(1-\delta)\beta}^{\prime\prime} \text{V}_{\delta\beta}^{\prime} \right]_{\text{Cd}} \left[\text{Te}_{1-\beta+\gamma\beta}^{\times} \text{V}_{(1-\gamma)\beta}^{\bullet\bullet} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{(1-\gamma)\beta}^{\prime} \right)_i + (1-\delta+\gamma)\beta h^+ \right\} + \\ & + m \left\{ \text{Cd}_{\text{Cd}}^{\times} \text{I}_{\text{Te}}^{\bullet} + e^- \right\} \rightarrow \\ & \rightarrow \left[\text{Cd}_{(1-\beta)(1-m)+m}^{\times} \text{V}_{(1-\delta)(1-m)\beta}^{\prime\prime} \text{V}_{\delta\beta(1-m)}^{\prime} \right]_{\text{Cd}} \left[\text{Te}_{(1-\beta+\gamma\beta)(1-m)}^{\times} \text{I}_m^{\bullet} \text{V}_{(1-\gamma)(1-m)\beta}^{\bullet\bullet} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{(1-\gamma)(1-m)\beta}^{\prime} \right)_i + \\ & + \beta(1-\delta+\gamma)(1-m) h^+ + m e^-. \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

Тут m – атомна частка йоду.

Запропонований механізм донорної дії йоду у кадмій телуриді, а також кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів n-CdTe:I і

p-CdTe:I дають аналітичну базу для визначення як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α , β) і вмісту легуючої домішки (m). Деякі результати проведених розрахунків представлено на рис. 3.32 – 3.33.

Так, зокрема, для n-CdTe:I повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$n + 2[V_{Cd}^{//}] = p + 2[V_{Te}^{**}] + [V_{Te}^{\bullet}] + 2[Cd_i^{**}] + [I_{Te}^{\bullet}], \quad (3.3.4)$$

де $p = 0$, $n = \alpha(2 - \gamma)(1 - m) + m$, $[V_{Cd}^{//}] = \alpha(1 - \delta)(1 - m)$,
 $[V_{Te}^{**}] = \alpha(1 - \gamma)(1 - m)$, $[V_{Te}^{\bullet}] = \gamma\alpha(1 - m)$, $[Cd_i^{**}] = \alpha(1 - \delta)(1 - m)$, $[I_{Te}^{\bullet}] = m$.

Тоді холлівська концентрація буде:

$$n_H = \alpha(2 - \gamma)(1 - m) + m. \quad (3.3.5)$$

Аналогічно повне рівняння електронейтральності для p-CdTe:I:

$$n + 2[V_{Cd}^{//}] + [V_{Cd}^{\prime}] + [Te_i^{\prime}] = p + 2[V_{Te}^{**}] + [I_{Te}^{\bullet}], \quad (3.3.6)$$

де $n = m$, $n = \beta(1 - \delta + \gamma)(1 - m)$, $[V_{Cd}^{//}] = \beta(1 - \delta)(1 - m)$, $[V_{Cd}^{\prime}] = \beta\delta(1 - m)$,
 $[V_{Te}^{**}] = \beta(1 - \gamma)(1 - m)$, $[Te_i^{\prime}] = \beta(1 - \gamma)(1 - m)$, $[I_{Te}^{\bullet}] = m$.

Холлівська концентрація в цьому випадку:

$$n_H = |\beta(1 - \delta + \gamma)(1 - m) - m|. \quad (3.3.7)$$

Аналіз результатів проведених розрахунків (рис. 3.32–3.33) однозначно підтверджує донорну роль домішки йоду в кристалічному кадмій телуриді. Для p-CdTe зі збільшенням вмісту йоду має місце зменшення концентрації дірок, потім настає конверсія провідності з p- на n-тип і подальше зростання концентрації електронів (рис. 3.33). Зауважимо, що реалізація термодинамічного p-n-переходу у кристалах p-CdTe:I суттєво залежить від початкового відхилення від стехіометричного складу базового матеріалу (рис. 3.32). Так, при збільшенні відхилення від стехіометрії на бік телуру і зростанні при цьому концентрації дірок цей перехід відбувається при більших концентраціях йоду (рис. 3.32). Це і зрозуміло, так як із збільшенням концентрації телуру в області гомогенності сполуки зростає концентрація носіїв, утворених внаслідок йонізації власних точкових дефектів, тому для їх компенсації необхідна більша кількість легуючої донорної домішки.

При збільшенні вмісту йоду починають переважати донорні дефекти I_{Te}^{\bullet} (рис. 3.33 – крива 1), що і обумовлює донорний вплив домішки: зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з p- на n-тип і подальше зростання концентрації електронів (рис. 3.33 – крива б). Що

стосується інших точкових дефектів V_{Te}^{2+} , Te_i^+ , V_{Cd}^+ і V_{Cd}^{2+} , то їх концентрація із збільшенням вмісту йоду для p-CdTe:I (рис. 3.33) змінюється незначно.

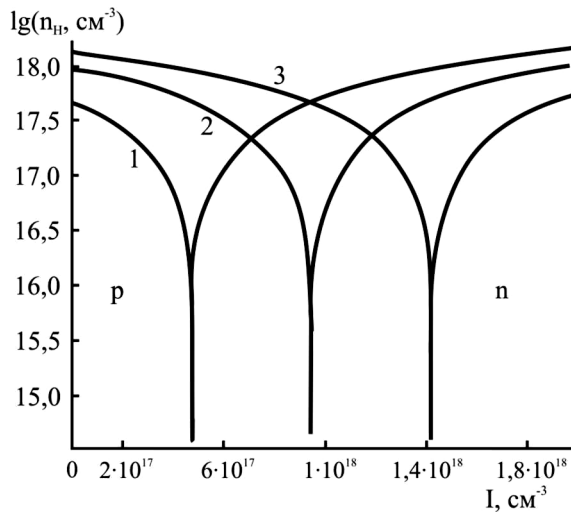


Рис. 3.32. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) від вмісту легуючої домішки (I) у кристалах p-CdTe:I для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на боці Te (концентрації надлишкового телуру): $0,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (1), $1,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (2), $1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (3).

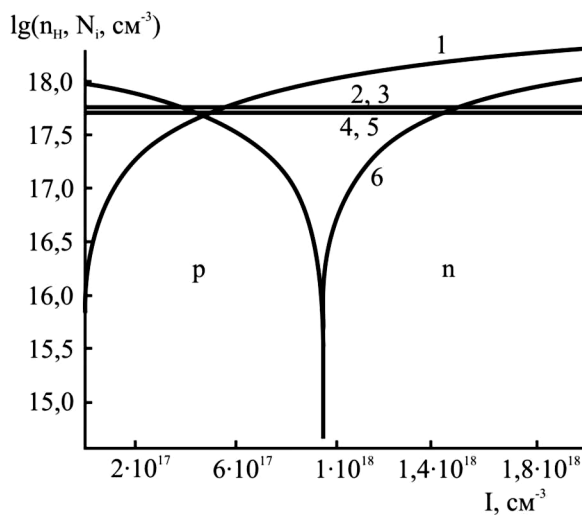


Рис. 3.33. Розраховані залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) та концентрації точкових дефектів N_i у кристалах p-CdTe:I від вмісту йоду: 1 – I_{Te}^+ , 2 – V_{Te}^{2+} , 3 – Te_i^+ , 4 – V_{Cd}^+ , 5 – V_{Cd}^{2+} . Надлишок телуру: $1,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

3.3.3. Квазіхімічний аналіз дефектної структури кристалів CdTe, легованих галогенами

Для легованих хлором кристалів поряд з домішковими дефектами Cl_{Te}^+ та компенсуючими їх акцепторними комплексами $(Cl_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-$ значний вплив на формування дефектної структури мають і власні точкові дефекти, зокрема при високих температурах Cd_i^{2+} . Реакція утворення комплексу може бути представлена у вигляді:



Відповідна константа рівноваги:

$$K_A = \frac{[(Cl_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-]}{[Cl_{Te}^+] \cdot [V_{Cd}^{2-}]} \quad (3.3.9)$$

Розв'язуючи систему рівнянь для власних точкових дефектів та рівняння утворення акцепторного комплексу (3.3.8) разом з рівняннями матеріального балансу:

$$Cl_{tot} = [Cl_{Te}^+] + [A^-] \quad (3.3.10)$$

та рівнянням повної електронейтральності:

$$n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] + [A^-] = p + 2[Cl_{Te}^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}] + [Cl_{Te}^+], \quad (3.3.11)$$

отримано баричні залежності концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду при різних значеннях температур відпалу. Визначена при цьому константа K_A утворення комплексу становить: $K_0 = 1 \cdot 10^{-27}$, а ефективна ентальпія утворення комплексу – $\Delta H = -2,50$ еВ.

Варто зазначити, що у такій моделі наперед задається виконання умови, що вся введена у кристал домішка розчиняється. Оскільки в дійсності ця умова не виконується, то необхідно розчинену кількість домішки вважати варіаційною величиною і вибирати такою, що дозволяє оптимально пояснювати експериментальні дані у рамках даної моделі.

Альтернативною моделлю, яка буде справедливою у випадку неповної розчинності введеної в кристал домішки, може бути така, у якій враховується реакція розчинення електронейтральних преципітатів з утворенням атома заміщення:



Відповідна константа рівноваги:

$$K_A = \frac{[Cl_{Te}^+]}{[V_{Te}^{2+}] \cdot a_{Cl} \cdot n} \quad (3.3.13)$$

Рівняння матеріального балансу у цьому випадку матиме вигляд:

$$Cl_{tot} = [Cl^S] + [Cl_{Te}^+] + [A^-] \quad (3.3.14)$$

Розв'язування системи рівнянь для власних точкових дефектів (2.2.1)–(2.2.5) разом з рівнянням (3.3.12) та рівнянням повної електронейтральності (3.3.11) дозволяє отримувати, крім баричних, також температурні залежності концентрацій дефектів та вільних носіїв заряду. Визначена константа розчинення хлору становить $K_0 = 1 \cdot 10^{-37}$, а ефективна ентальпія розчинення – $\Delta H = -0,50$ еВ.

Варто зазначити, що використовуючи першу описану модель, ми нехтуємо також зміною розчинності домішки зі зміною тиску пари компоненту при відпалі, що має місце. У другій моделі цей ефект враховано, проте з'являється додатковий параметр – активність домішки, який хоч і є близьким до концентрації введеної у кристал домішки, проте

не дорівнює їй через невідповідність системи CdTe–Cl умовам ідеального розчину.

Як видно з рисунків (рис. 3.34-3.35), використання описаної моделі дозволяє задовільно пояснити експериментальні залежності концентрацій вільних носіїв заряду від технологічних факторів двотемпературного відпалу.

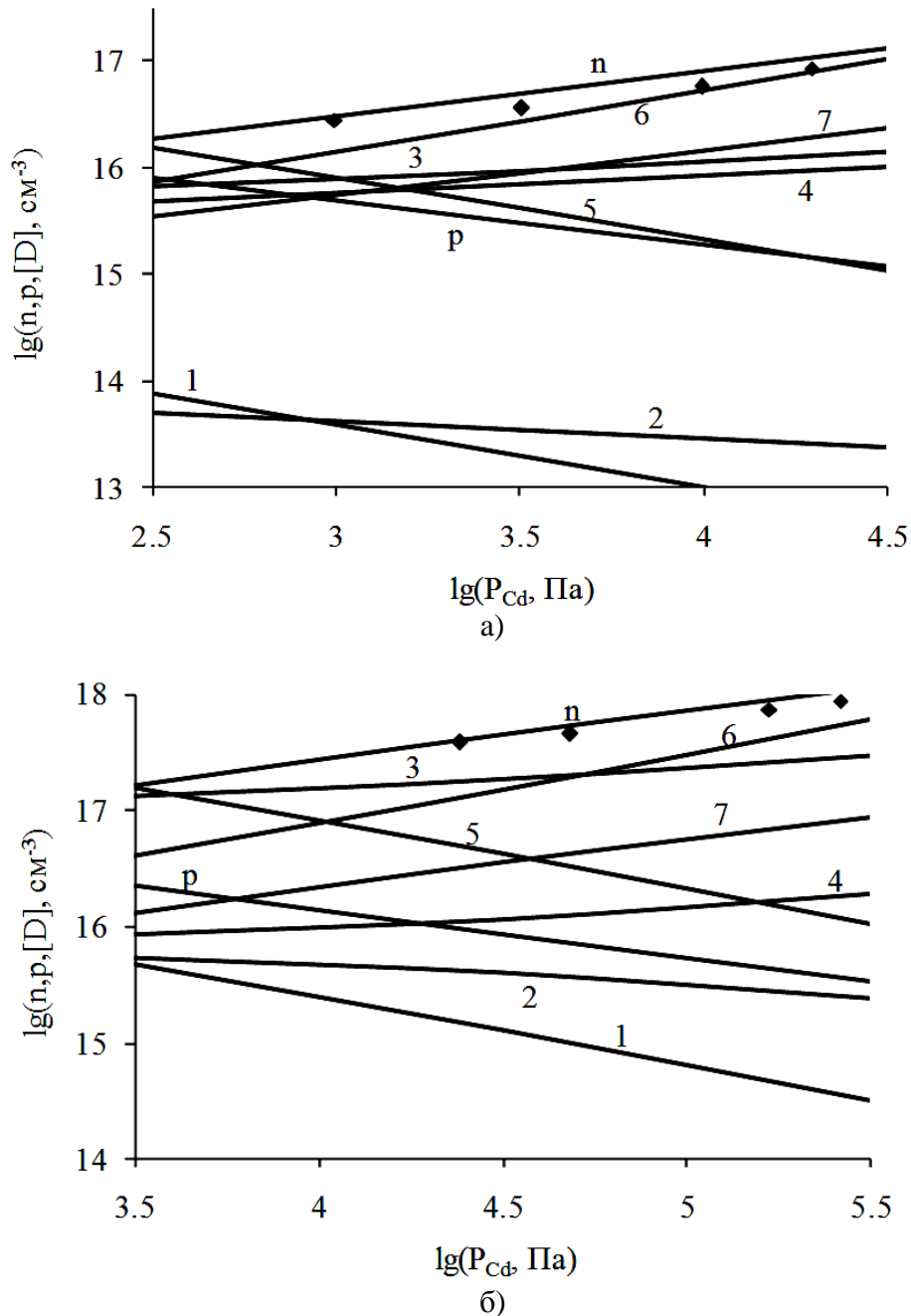


Рис. 3.34. Залежність концентрацій електронів та точкових дефектів в CdTe:Cl від тиску пари кадмію при двох різних температурах відпалу: а – 970 К, б – 1170 К. Точки – експеримент, криві – розрахунок: 1 – V_{Cd}^- , 2 – V_{Cd}^{2-} , 3 – Cd_i^{2+} , 4 – V_{Te}^{2+} , 5 – Te_i^- , 6 – Cl_{Te}^+ , 7 – A^- .

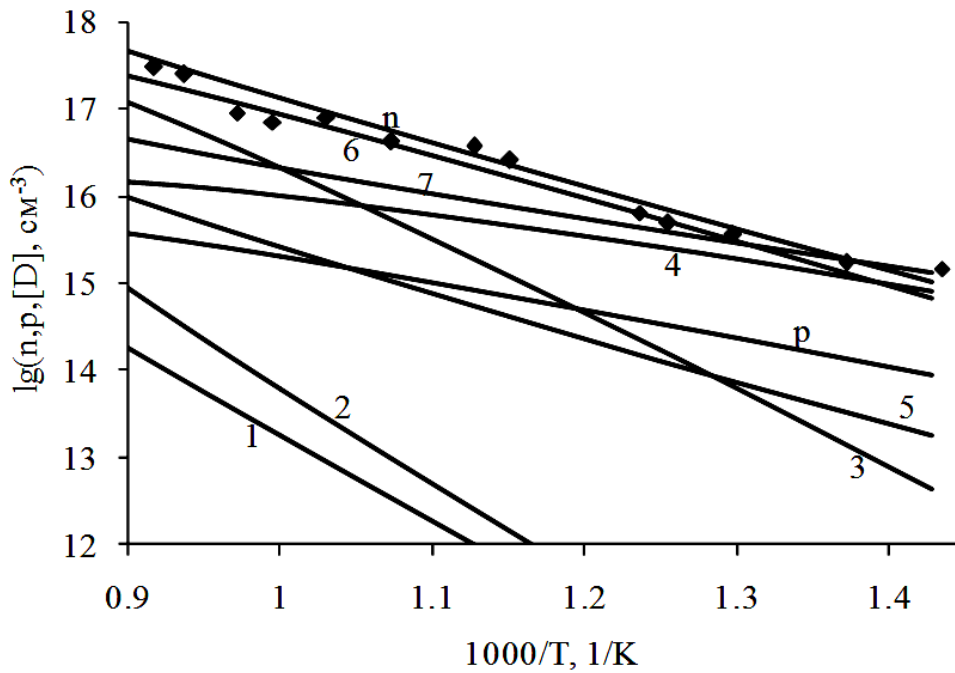


Рис. 3.35. Залежність концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду у CdTe:Cl від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію. Криві – розрахунок, точки – експеримент. 1 – V_{Cd}^- , 2 – V_{Cd}^{2-} , 3 – Cd_i^{2+} , 4 – V_{Te}^{2+} , 5 – Te_i^- , 6 – Cl_{Te}^+ , 7 – A^- .

Аналогічні моделі були використані для інтерпретації експериментальних даних, отриманих для CdTe:Br.

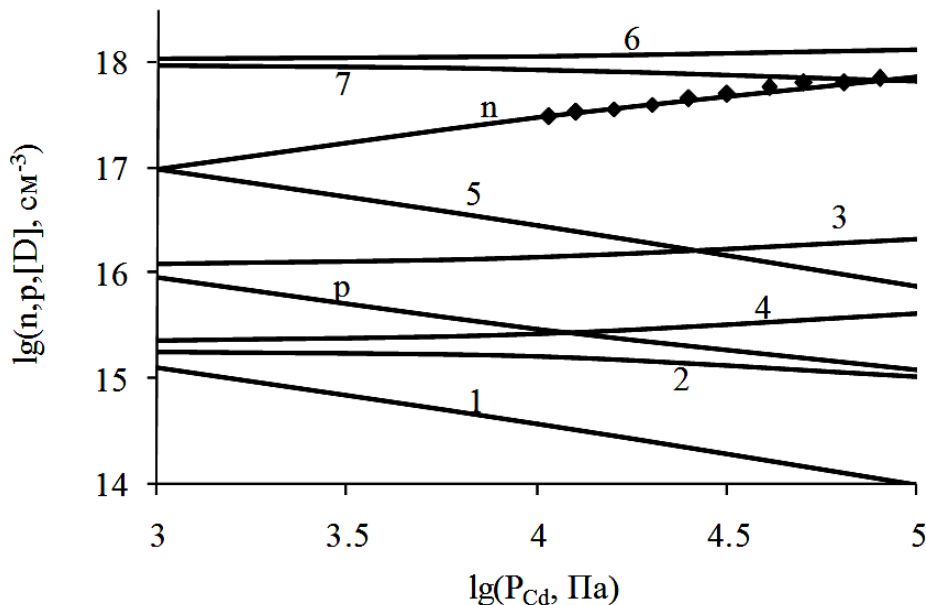


Рис. 3.36. Залежність концентрацій електронів та точкових дефектів в CdTe:Br від тиску пари кадмію при температурі відпалу $T = 1070$ К. Точки – експеримент, криві – розрахунок: 1 – V_{Cd}^- , 2 – V_{Cd}^{2-} , 3 – Cd_i^{2+} , 4 – V_{Te}^{2+} , 5 – Te_i^- , 6 – Cl_{Te}^+ , 7 – A^- .

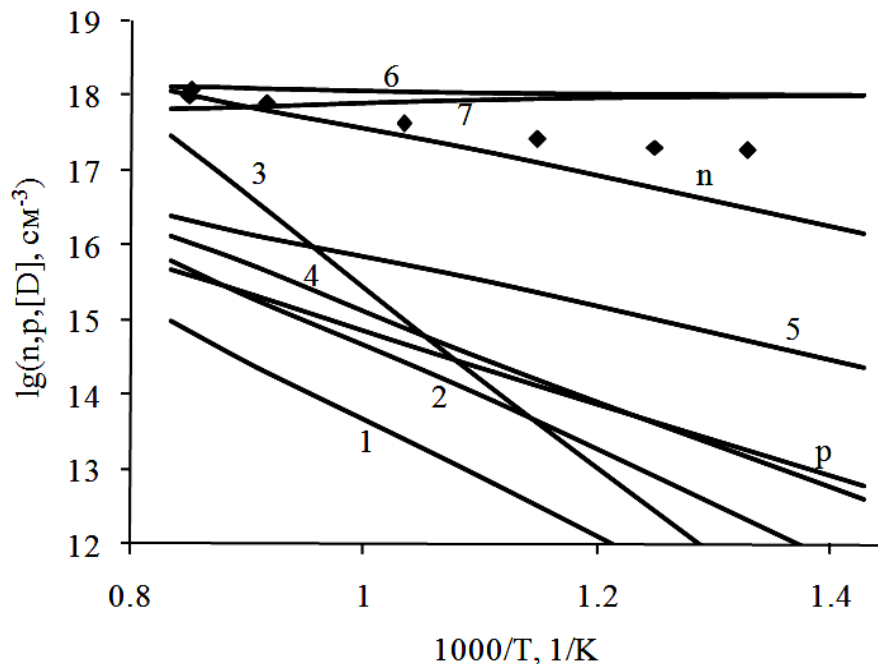


Рис. 3.37. Залежність концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду у CdTe:Br від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію. Криві – розрахунок, точки – експеримент. 1 – V_{Cd}^- , 2 – V_{Cd}^{2-} , 3 – Cd_i^{2+} , 4 – V_{Te}^{2+} , 5 – Te_i^- , 6 – Cl_{Te}^+ , 7 – A^- .

Проте, як виявилось, перша модель, яка не враховує зміни розчиненої кількості домішки, описує експериментальні дані значно краще, ніж друга, вище описана модель. При цьому при розрахунках вважали, що концентрація розчиненої кількості домішки дорівнює концентрації введеної. Ймовірно, це пов'язано з тим, що розчинність домішки бром у кристалах кадмій телуриду перевищує розчинність хлору, а тому перша модель і є більш оптимальною. Визначена константа утворення комплексу становить: $K_0 = 4 \cdot 10^{-37}$, а ефективна ентальпія утворення комплексу – $\Delta H = -1,50$ еВ.

Для кристалів, легованих йодом, жодна з описаних моделей не дозволяє з достатньою точністю пояснити експериментальні дані. Отримані розрахункові баричні залежності (з використанням описаних моделей) мають нахил 0,4–0,5, в той час як експериментально спостережуваний – $\approx 0,2$. Як було сказано раніше, це може свідчити про відмінний механізм компенсації у кристалах, легованих Cl чи Br та I. Причому у випадку домінування вакансійних комплексів типу A^- нахили баричних залежностей можуть бути і більшими, ніж 0,5, оскільки концентрація таких комплексів зростає зі зменшенням тиску пари кадмію.

З огляду на це, було розглянуто ще дві моделі, про ймовірність реалізації яких згадується у літературі [79–82, 90]. В першу чергу це – модель DX^- -центру, а також модель комплексу атома заміщення та міжвузлового атома домішки – $(\text{J}_{\text{Te}}^+ \text{J}_{\text{i}}^-)^0$.

Утворення DX^- -центру може відбуватись за реакцією:



Відповідна константа рівноваги:

$$K_{\text{DX}^-} = \frac{[\text{DX}^-]}{[\text{I}_{\text{Te}}^+]n^2} . \quad (3.3.16)$$

Аналіз енергій утворення DX^- -центрів дозволяє зробити висновок, що концентрації таких дефектів можуть бути досить високими. Згідно [47, 91-92], енергія утворення DX^- -центрів становить $\approx 0,5$ еВ.

Результати розрахунків з використанням моделі DX^- -центру наведені на рисунках 3.38–3.41. Визначена константа утворення DX^- -центру становить $K_{\text{DX}^-} = 2 \cdot 10^{-40} \exp(1,0/kT)$, а константа утворення вакансійного комплексу – $K_{\text{A}} = 2 \cdot 10^{-29} \exp(2,5/kT)$. Кількість розчиненої домішки приймали рівною концентрації введеного йоду – $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Характерною особливістю поведінки DX^- -центрів є зростання їх концентрації як з ростом температури, так і з ростом тиску пари кадмію.

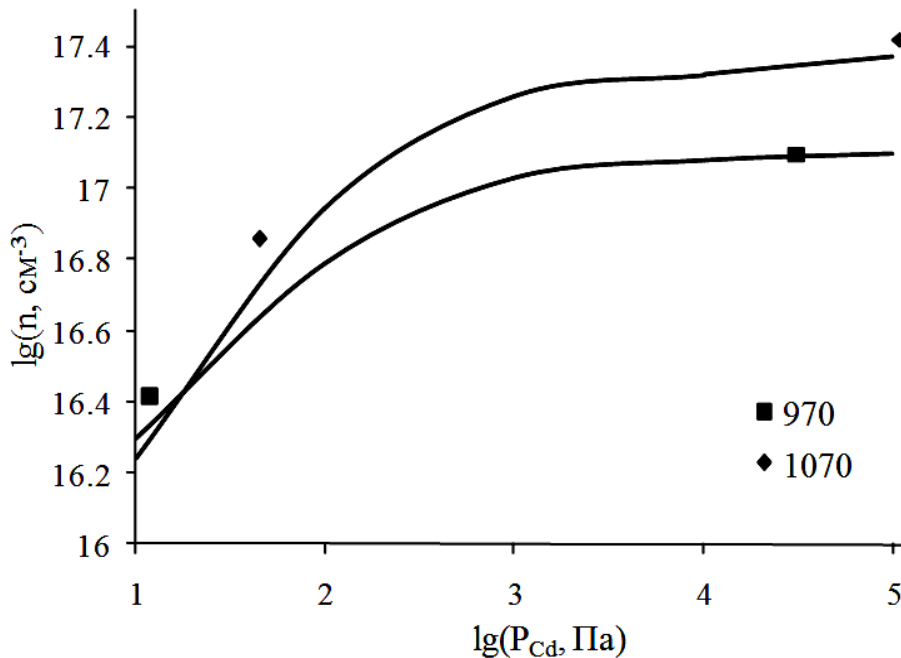


Рис. 3.38. Залежність концентрації електронів в $\text{CdTe}:\text{I}$ від тиску пари кадмію при двох різних температурах відпалу: 970 К та 1070 К. Точки – експеримент, криві – розрахунок.

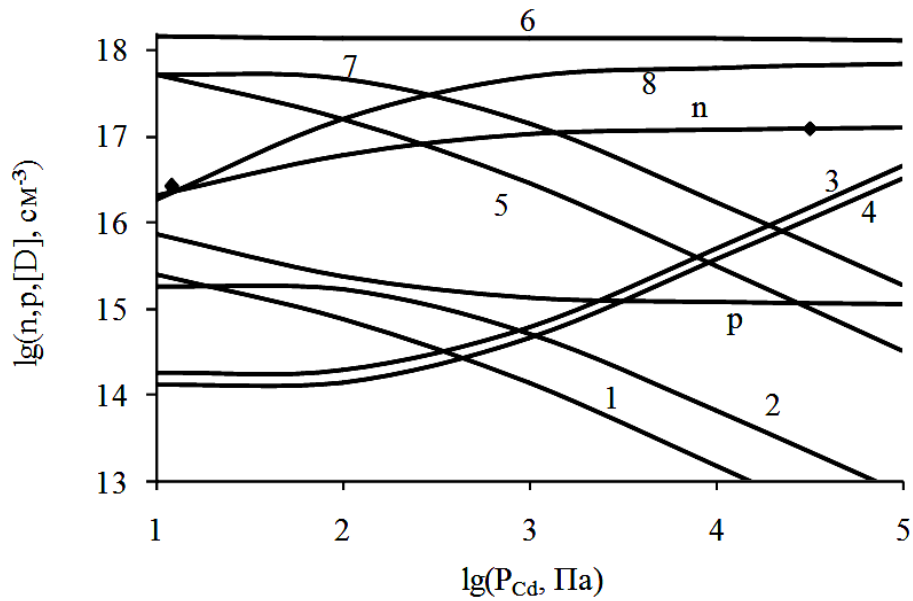


Рис. 3.39. Залежність концентрацій електронів та точкових дефектів в CdTe:I від тиску пари кадмію при температурі відпалу 970 К. 1 – V_{Cd}^- , 2 – V_{Cd}^{2-} , 3 – Cd_i^{2+} , 4 – V_{Te}^{2+} , 5 – Te_i^- , 6 – Cl_{Te}^+ , 7 – A^- , 8 – DX^- .

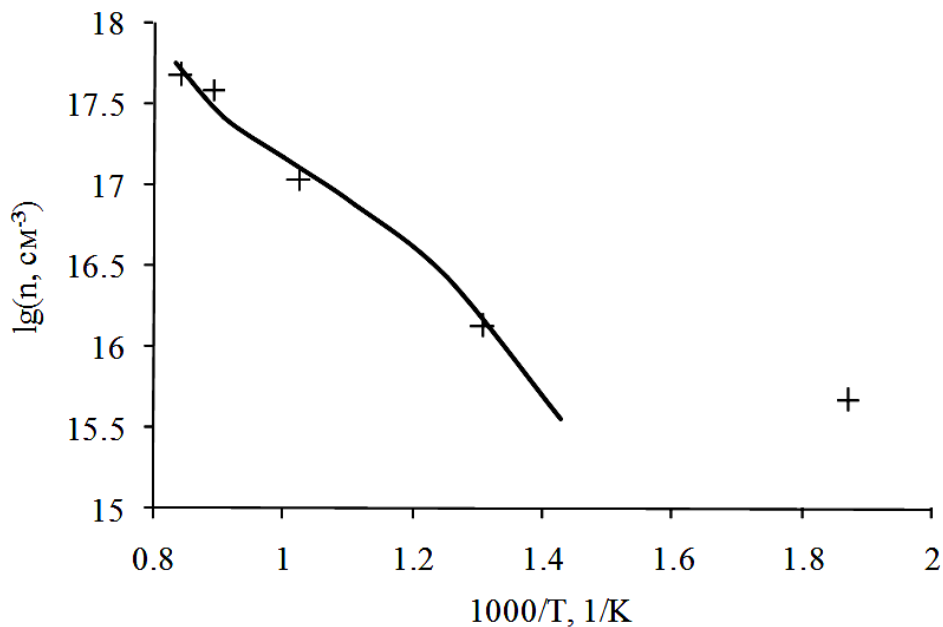


Рис. 3.40. Залежність концентрації електронів в CdTe:I від температури при максимальному тиску пари кадмію. Точки – експеримент, криві – розрахунок.

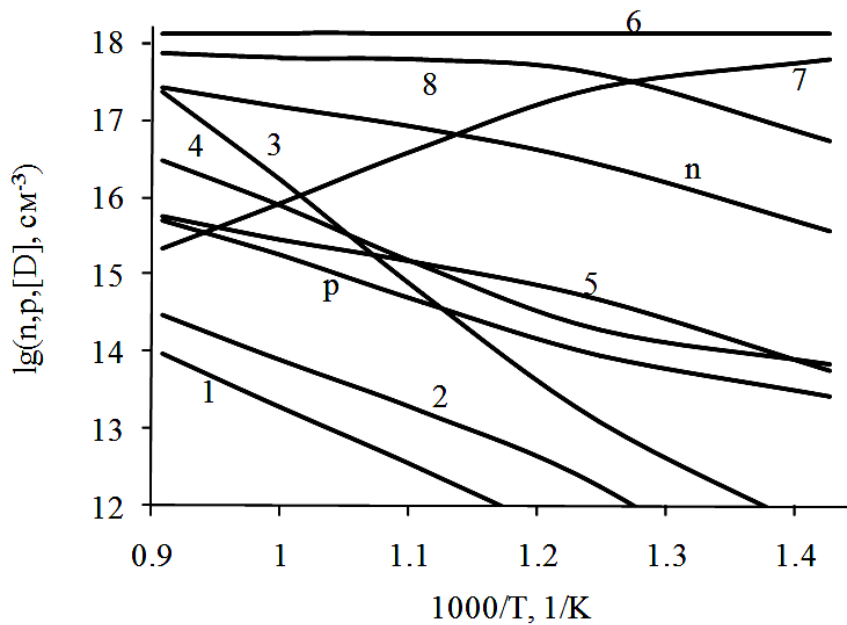


Рис. 3.41. Залежність концентрацій електронів та точкових дефектів в CdTe:I від температури при максимальному тиску пари кадмію. 1 – V_{Cd}^- , 2 – V_{Cd}^{2-} , 3 – Cd_i^{2+} , 4 – V_{Te}^{2+} , 5 – Te_i^- , 6 – Cl_{Te}^+ , 7 – A^- , 8 – DX^- .

Безперечно, факт присутності у кристалах CdTe:I значної кількості DX^- -центрів вимагає додаткових експериментальних підтверджень. Одне з пояснень цього явища може бути таким: DX^- -центри присутні і у кристалах, легованих хлором та бромом, але оскільки тетраедричні радіуси атомів Cl та Br більші, ніж атома йоду I, то й деформаційний вклад [5] у енергію утворення вакансійного комплексу більший, в той час як електрична складова для всіх галогенів приблизно однакова (не враховуючи поправки на зміну міжатомних відстаней в околі атома заміщення). Незначна енергія утворення вакансійних комплексів зумовлює невеликі їх концентрації у CdTe:I у порівнянні з концентраціями DX^- -центрів, енергії утворення яких також незначні, та значно більші концентрації вакансійних комплексів у CdTe:Cl та CdTe:Br, і значне їх переважання над концентраціями DX^- -центрів.

3.3.4. Термодинаміка дефектної підсистеми легованих кристалів

Умова рівноваги у системі легований кристал – пара

В умовах двотемпературного відпалу у багатокомпонентній системі «легований кристал – пара компоненту» встановлюється рівновага «власні дефекти – пара компоненту», «домішкові дефекти – преципітати» та «власні дефекти – домішкові дефекти – комплекси точкових дефектів» (рис. 3.42.).

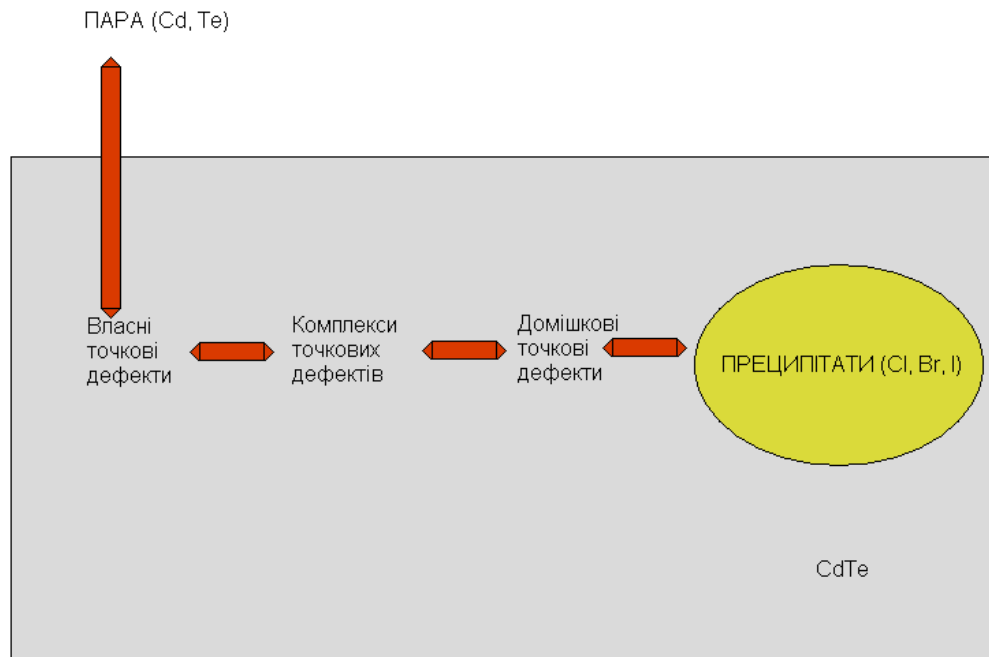


Рис. 3.42. Схематичне зображення системи «легований кристал – пара компоненту»

За таких умов концентрації власних точкових дефектів, як і у нелегованому кристалі, визначаються з рівнянь рівності хімічних потенціалів компонентів μ_i у кристалі та газі:

$$\pm\mu_{D_i}^s = \mu_i^g. \quad (3.3.17)$$

При утворенні комплексів K між домішковими атомами та власними точковими дефектами, як впливає з умови рівноваги хімічної реакції – $\sum \pm\mu_{D_i}^{s,g} = 0$, рівноважний стан визначається умовами:

$$\mu_{V_{Cd}^{-2}} + \mu_{A_{Te}^{+}} = \mu_{(V_{Cd}^{-2} \cdot A_{Te}^{+})^{-}}; \quad (3.3.18)$$

$$\mu_{V_{Cd}^{-2}} + 2\mu_{A_{Te}^{+}} = \mu_{(V_{Cd}^{-2} \cdot 2A_{Te}^{+})^0}; \quad (3.3.19)$$

$$\mu_{A_{Te}^{+}} + \mu_{A_i^{-}} = \mu_{(A_{Te}^{+} \cdot A_i^{-})^0}. \quad (3.3.20)$$

Якщо частина домішкових атомів об'єднана в преципітати то рівноважний стан між атомами у складі преципітату та атомами у вузлах телуру чи міжвузлі визначається з умов:

$$\mu_{A_i^{-}} = \mu_{A_A^0}; \quad (3.3.21)$$

$$\mu_{A_A^0} + \mu_{V_{Te}^0} = \mu_{A_{Te}^0}; \quad (3.3.22)$$

$$\mu_{A_A^0} + \mu_{V_{Te}^0} = \mu_{A_{Te}^{+}}; \quad (3.3.23)$$

Для спрощення, використовуючи співвідношення, що впливає з рівності $\pm\mu_{D_i}^s = \mu_i^g$:

$$-\mu_{V_{Te}^0} = \mu_{Te}^g, \quad (3.3.24)$$

отримаємо:

$$\mu_{A_A^0} - \mu_{Te}^g = \mu_{A_{Te}^0}; \quad (3.3.25)$$

$$\mu_{A_A^0} - \mu_{Te}^g = \mu_{A_{Te}^+}. \quad (3.3.26)$$

Якщо преципітати у кристалі не утворюються, то концентрація однократно йонізованих незв'язаних у комплекси атомів може бути визначена з рівняння:

$$A_{Te}^+ = (A_{tot} - \sum K) \cdot f, \quad f = \frac{1}{1 + \frac{g_{A^+}}{g_{A^0}} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right)}, \quad (3.3.27)$$

де g – фактор виродження енергетичного рівня, μ – рівень Фермі. А концентрація нейтральних неасоційованих атомів домішки визначається з рівності:

$$A_{Te}^0 + A_{Te}^+ + \sum K = A_{tot} \quad (3.3.28)$$

або з умови:

$$[A_{Te}^+] = [A_{Te}^0] \cdot f^*, \quad f^* = \frac{g_{A^+}}{g_{A^0}} \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \quad (3.3.29)$$

Отже, у найбільш загальному випадку, коли крім домішкових атомів у вузлах телуру, у кристалі присутні домішково-дефектні комплекси та преципітати, для знаходження їх концентрацій маємо:

- систему (3.3.17) для розрахунку концентрацій власних дефектів;
- рівняння (3.3.21)–(3.3.28) для розрахунку концентрацій комплексів;
- рівняння (3.3.25)–(3.3.26) для розрахунку концентрацій атомів домішки у вузлах телуру.

Хімічний потенціал атома у складі преципітату можна представити у вигляді:

$$\mu_{A_A} = E_{A_A} + F_{A_A}^{vibration} = E_{A_A} + 3kT \ln\left(\frac{T_D}{T}\right) - kT. \quad (3.3.30)$$

Для визначення хімічних потенціалів дефектів у кристалі з домішкою використовували процедуру диференціювання енергії Гіббса по концентрації дефекту. Відмінність між формою запису виразу енергії Гіббса для нелегованого та легovanого кристалів полягає у більш складній формі запису конфігураційної ентропії при наявності домішок. Інші доданки зберігають свій вигляд, тільки в сумування входять також і дефектні комплекси.

$$G = G_0 + \sum (E + F_{vib})[D] + \sum (E_K + F_{vib,K})[K] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k) \quad (3.3.31)$$

де G_0 – енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів, E , E_K – енергія утворення дефекту та енергія утворення комплексу, F_{vib} , $F_{vib,K}$ – вільна коливна енергія дефекту та комплексу, $[D]$ – концентрація дефекту D , $[K]$ – концентрація комплексу K , 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 , S_p – ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні.

Енергії утворення комплексів точкових дефектів можна представити у вигляді:

$$F_{(A_{Te}^+ V_{Cd}^-)^-} = F_{V_{Cd}^{2-}} + F_{A_{Te}^+} + \Delta E_{(A_{Te}^+ V_{Cd}^-)^-} + 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right); \quad (3.3.32)$$

$$F_{(2A_{Te}^+ V_{Cd}^-)^0} = F_{V_{Cd}^{2-}} + 2F_{A_{Te}^+} + \Delta E_{(2A_{Te}^+ V_{Cd}^-)^0} + 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right). \quad (3.3.33)$$

Особлива складність полягає у визначенні конфігураційної ентропії легованого кристала [93], яка у загальному вигляді визначається за законом Больцмана. Для кристала, в якому точкові дефекти об'єднані у комплекси, у вираз для термодинамічної ймовірності буде входити також множник P , що враховує ентропію самого комплексу та ймовірність утворення комплексу:

$$S_k = k \ln(W) = k \ln \left(\prod_j W_j \cdot \prod_K r_K P_K \right), \quad (3.3.34)$$

де W_j – термодинамічна ймовірність j -ї підґратки, P_K – ймовірність утворення комплексу K , r_K – виродження комплексу.

Математично формування K комплексів описується законом Бернуллі: ймовірність отримання i вдалих випробувань при загальній кількості випробувань n та ймовірності отримання одного вдалого випробування p визначається за формулою:

$$P = c_n^i \cdot p^i (1-p)^{n-i}, \quad c_n^i = \frac{n!}{i!(n-i)!}. \quad (3.3.35)$$

Комплекс може утворюватись з атомів різних сортів, що перебувають у різних підґратках. Ймовірність того, що атом певного сорту буде в тому місці, де утворюється комплекс:

$$p = \frac{[D_i] + K}{J}. \quad (3.3.36)$$

Тут $([D_i] + K)$ – загальна кількість дефектів, що можуть ввійти у комплекс (ті, що ввійшли, K , і ті, що не ввійшли, $[D_i]$). Тоді ймовірність того, що K атомів певного сорту буде в тих місцях, де утворюються комплекси (вважаючи, що утворення комплексу – це удача, а утворення вільного дефекту – невдача):

$$P = c \cdot \left(\frac{[D_i] + K}{J} \right)^K \left(1 - \frac{[D_i] + K}{J} \right)^{[D_i]}. \quad (3.3.37)$$

Якщо у комплекс входять кілька різних типів дефектів з підґратки та з різних підґраток, то:

$$P = \prod_j \prod_i \left\{ c \cdot \left(\frac{[D_i] + K}{J} \right)^K \left(1 - \frac{[D_i] + K}{J} \right)^{[D_i]} \right\}. \quad (3.3.38)$$

Тоді загальна термодинамічна ймовірність кристала:

$$\begin{aligned}
 W &= \prod_j W_j \cdot \prod_K \{r_K P_K\} = \\
 &= \prod_j \left\{ \frac{J!}{(J - \sum [D] - \sum [K])! \cdot \prod [D]! \cdot \prod [K]!} \right\} \times \\
 &\quad \prod_K \left\{ r_K \cdot c \prod_j \prod_i \left\{ \left(\frac{[D_i] + K}{J} \right)^K \left(1 - \frac{[D_i] + K}{J} \right)^{[D_i]} \right\} \right\},
 \end{aligned} \tag{3.3.39}$$

де r – виродження комплексу. Виродження комплексу визначається як кількість можливих розміщень атомів, при яких утворюється комплекс.

Якщо є один дефект, навколо якого утворюється інший (один чи кілька), то виродження такого комплексу може бути визначено за формулою:

$$r_K = \frac{n_j!}{i!(n_j - i)!}, \tag{3.3.40}$$

де n_j – кількість вузлів в околі дефекту, в яких може утворитися інший дефект, i – кількість навколишніх дефектів, що входять в комплекс.

Нижче подано вирази для P функції вакансійних комплексів (без загальної конфігураційної частини).

Ентропія комплексу ($V_{Cd}-A_{Te}$):

$$\begin{aligned}
 P_{[V_{Cd}J_{Te}]} &= \left\{ \left(\frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]}{N_c} \right)^{[V_{Cd}J_{Te}]} \cdot \left(1 - \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]}{N_c} \right)^{[V_{Cd}]} \right\} \times \\
 &\quad \left\{ \left(\frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]}{N_a} \right)^{[V_{Cd}J_{Te}]} \cdot \left(1 - \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]}{N_a} \right)^{[J_{Te}]} \right\};
 \end{aligned} \tag{3.3.41}$$

$$\begin{aligned}
 S_{[V_{Cd}J_{Te}]} &= k \ln(P_{[V_{Cd}J_{Te}]}) = k \left([V_{Cd}J_{Te}] \ln \left(\frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]}{N_c} \right) + \right. \\
 &\quad + [V_{Cd}] \ln \left(1 - \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]}{N_c} \right) + [V_{Cd}J_{Te}] \ln \left(\frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]}{N_a} \right) + \\
 &\quad \left. + [J_{Te}] \ln \left(1 - \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]}{N_a} \right) \right).
 \end{aligned} \tag{3.3.42}$$

Відповідні частинні похідні:

$$\begin{aligned}
 \frac{dS_{[V_{Cd}J_{Te}]}}{d[V_{Cd}J_{Te}]} &= k \left(\ln \left(\frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]}{N_c} \right) + \frac{[V_{Cd}J_{Te}]}{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]} - \frac{[V_{Cd}]}{N_c - ([V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}])} + \right. \\
 &\quad \left. \ln \left(\frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]}{N_a} \right) + \frac{[V_{Cd}J_{Te}]}{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]} - \frac{[J_{Te}]}{N_a - ([V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}])} \right);
 \end{aligned}$$

$$\frac{dS_{[V_{Cd}J_{Te}]} }{d[V_{Cd}]} = k \left(\ln \left(1 - \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) + \frac{[V_{Cd}J_{Te}]}{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]} - \frac{[V_{Cd}]}{Nc - ([V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}])} \right);$$

$$\frac{dS_{[V_{Cd}J_{Te}]} }{d[J_{Te}]} = k \left(\ln \left(1 - \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]}{Na} \right) + \frac{[V_{Cd}J_{Te}]}{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]} - \frac{[J_{Te}]}{Na - ([V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}])} \right).$$

Ентропія комплексу ($V_{Cd}2J_{Te}$):

$$P_{[V_{Cd}2J_{Te}]} = \left\{ \left(\frac{[V_{Cd}2J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right)^{[V_{Cd}2J_{Te}]} \cdot \left(1 - \frac{[V_{Cd}2J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right)^{[V_{Cd}]} \right\} \times \left\{ \left(\frac{[V_{Cd}2J_{Te}] + 2[J_{Te}]}{Na} \right)^{[V_{Cd}2J_{Te}]} \cdot \left(1 - \frac{[V_{Cd}2J_{Te}] + 2[J_{Te}]}{Na} \right)^{[J_{Te}]} \right\}. \quad (3.3.43)$$

$$S_{[V_{Cd}2J_{Te}]} = k \ln(P_{[V_{Cd}2J_{Te}]}) =$$

$$k([V_{Cd}2J_{Te}] \ln \left(\frac{[V_{Cd}2J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) + [V_{Cd}] \ln \left(1 - \frac{[V_{Cd}2J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) + [V_{Cd}2J_{Te}] \ln \left(\frac{[V_{Cd}2J_{Te}] + 2[J_{Te}]}{Na} \right) + [J_{Te}] \ln \left(1 - \frac{[V_{Cd}2J_{Te}] + 2[J_{Te}]}{Na} \right)). \quad (3.3.44)$$

Частинні похідні:

$$\frac{dS_{[V_{Cd}2J_{Te}]} }{d[V_{Cd}2J_{Te}]} = k \left(\ln \left(\frac{[V_{Cd}2J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) + \frac{[V_{Cd}2J_{Te}]}{[V_{Cd}2J_{Te}] + [V_{Cd}]} - \frac{[V_{Cd}]}{Nc - ([V_{Cd}2J_{Te}] + [V_{Cd}])} + \ln \left(\frac{[V_{Cd}2J_{Te}] + 2[J_{Te}]}{Na} \right) + \frac{[V_{Cd}2J_{Te}]}{[V_{Cd}2J_{Te}] + 2[J_{Te}]} - \frac{[J_{Te}]}{Na - ([V_{Cd}2J_{Te}] + 2[J_{Te}])} \right)$$

$$\frac{dS_{[V_{Cd}2J_{Te}]} }{d[V_{Cd}]} = k \left(\ln \left(1 - \frac{[V_{Cd}2J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) + \frac{[V_{Cd}2J_{Te}]}{[V_{Cd}2J_{Te}] + [V_{Cd}]} - \frac{[V_{Cd}]}{Nc - ([V_{Cd}2J_{Te}] + [V_{Cd}])} \right).$$

Таким чином, для знаходження рівноважної концентрації дефектів отримано систему рівнянь (3.3.17)–(3.3.23) для випадку, коли у кристалі присутні преципітати, та систему (3.3.17)–(3.3.20); (3.3.27)–(3.3.28) – якщо преципітати відсутні. Систему розв'язували методом мінімізації квадратичної функції від абсолютних величин нев'язок L_{MIN} . Вся процедура реалізована чисельно. Знаходження мінімуму проводили методом випадкових збурень, а початкові (стартові) значення координат задавали випадково. Якщо випадково задані концентрації домішкових атомів задовольняють умову $A_{tot}^{gener} < A_{tot}$, то реалізується перший випадок (існують преципітати), якщо $A_{tot}^{gener} \geq A_{tot}$ – другий (преципітати відсутні).

Координатами мінімуму функції L_{MIN} є рівноважні значення концентрацій дефектів при заданих тиску P , температурі T та концентрації введеної домішки A_{tot} .

Термодинамічні параметри домішкових дефектів та їх комплексів

Атоми заміщення. Єдиною роботою, в якій теоретично розраховувались енергії утворення дефектів заміщення Cl_{Te} , Br_{Te} , I_{Te} , є [47]. Визначені у ній вказані енергії становлять відповідно 0,48 еВ, 0,63 еВ та 0,99 еВ. Привертає увагу той факт, що енергія утворення I_{Te} , атома що за розмірами і будовою електронних оболонок є найбільш подібним серед усіх атомів галогенів, до атома матриці – телуру, має найбільшу енергію утворення.

З аналізу експериментальних даних, що стосуються визначення енергетичних рівнів цих дефектів, можна зробити висновок, що атоми заміщення не створюють у забороненій зоні кристала глибоких рівнів і є мілкими донорами. Для Cl_{Te}^+ енергія йонізації, визначена у роботі [70], становить $E_C - 0,014$ еВ. Для інших галогенів, як це впливає з порівняння спектрів фотолюмінесценції $\text{CdTe}:\text{Cl}$, $\text{CdTe}:\text{Br}$ та $\text{CdTe}:\text{I}$ [77–78], ці енергії суттєво не відрізняються від значень, визначених для Cl_{Te}^+ .

Близькість величин атомних мас йоду та телуру, дозволяє припустити, що утворення дефекту заміщення не суттєво змінює частоти коливань атомів в околі дефекту, і сам I_{Te} має приблизно таку ж частоту коливань, як і Te_{Te} . Це припущення може бути підтверджено і з порівняння температур Дебая кристала йоду (234 К [94]) та кристала кадмій телуриду (220 К [94]), які по суті визначають коливні параметри кристалів. В той же час відмінність у розмірах та атомних масах між атомами телуру та хлору і броду зумовлює необхідність враховувати ефект зміни частоти коливань при утворенні атома заміщення Cl_{Te} та Br_{Te} .

Таблиця 3.2

Атомні маси, електронегативності, ковалентні та йонні радіуси галогенів та атомів Cd і Te

Елемент	$M_{\text{ат}}$, а.о.м. [95]	$r_{\text{ат}}$, нм [96]	$r_{\text{ков}}$, нм [97]	$r_{\text{V-V}}$, нм [96]	X , [98]
Cd	112,41		0,148		1,7
Te	127,6	0,15228	0,132	2,2	2,2
Cl	35,453	0,07807	0,099	1,8	3,2
Br	79,904	0,10305	0,111	1,95	3,0
I	126,90	1,3926	0,128	2,15	2,65

Оціночні числові значення величини зміни коливної ентропії при заміщення атомом домішки власного атома кристала за наближеною формулою [99]:

$$\Delta S = 3k \ln \left(\frac{T_A \theta_{\text{CdTe}}}{T_{\text{CdTe}} \theta_A} \right) \quad (3.3.45)$$

наведено в табл. 3.3. У (3.3.45) T_A , T_{CdTe} – температури плавлення, θ_A , θ_{CdTe} – температури Дебая для кристалів галогену та кадмій телуриду. Порівнюючи отримані таким чином значення, бачимо, що найменше частота коливань змінюється при утворенні I_{Te} , а найбільше – при утворенні Cl_{Te} .

Таблиця 3.3

Температури плавлення та температури Дебая кристалів галогенів та CdTe [98]

Елемент	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	θ, K	$\Delta S, 3k$
CdTe	1365	220	
Cl	172	234*	-3,93*
Br	265,9	234*	-1,85*
I	386,7	234	-1,31

* – оціночні значення, отримані з використанням припущення, що $\theta_{\text{Cl}} = \theta_{\text{Br}} = \theta_{\text{I}}$.

Комплекси точкових дефектів. Ймовірність утворення комплексів точкових дефектів у кадмій телуриді можна оцінити, використовуючи результати роботи [100], в якій визначається здатність домішкових атомів до утворення донорно-акцепторних комплексів у GaAs за участю донорної домішки заміщення та вакансії атома матриці шляхом порівняння електронегативностей заміщуваного і заміщуючого атомів, оскільки відмінність в значеннях електронегативностей визначає відхилення в бік посилення чи ослаблення хімічних зв'язків. В цьому випадку можливість утворення і стійкість домішково-вакансійного комплексу визначається умовою:

$$\Delta X = X_A - X_{\text{Te}} > 0, \quad (3.3.46)$$

де X_A – електронегативність домішки, X_{Te} – електронегативність атома телуру. Для елементів хлор – бром – йод, що утворюють домішково-вакансійні комплекси в кадмій телуриді типу $(V_{\text{Cd}}^{-2} A_{\text{Te}}^+)^-$, величина ΔX становить 1,0, 0,8 та 0,45 відповідно.

Таким чином, серед усіх елементів сьомої групи найменша різниця електронегативностей є між атомами телуру та йоду, а найбільша – між атомами телуру та хлору. Причому величина ΔX для атома хлору більш ніж у два рази перевищує це значення для йоду. Тому, згідно [97], стійкість таких комплексів буде зменшуватись від хлору до йоду. Такі висновки підтверджуються даними роботи [71], автори якої також роблять висновок,

про те, що компенсація донора домішково-вакансійним комплексом чітко виражена тільки для кристалів кадмій телуриду, легованих хлором, тоді як в легованому йодом матеріалі цей процес не є чітко вираженим.

Енергія утворення комплексу «домішковий атом – вакансія кадмію» наближено може бути визначена за теорією, запропонованою у [5]. Згідно з [5], вкорінення домішки у вузол ґратки спричинює виникнення локальних деформацій навколо дефекту через неоднаковість ковалентних радіусів основного атома і атома заміщення. Ці деформації змінюють енергію утворення вакансії в околі дефекту, і цю зміну кількісно можна визначити за наближеною формулою [5]:

$$\Delta E \approx \frac{6\pi(r_{\text{Te}} - r_{\text{A}})^2 r_{\text{A}}}{z(1 - \alpha)x_{\text{Te}}}, \quad \alpha = \frac{(1 + \eta)x_{\text{A}}r_{\text{A}}}{2(1 - \eta)x_{\text{Te}}r_{\text{Te}}}, \quad (3.3.47)$$

де r_{A} , r_{Te} – ковалентні радіуси домішкового атома та атома, що заміщується, x_{A} і x_{Te} – стискуваності домішкового атома та атома, що заміщується, η – коефіцієнт Пуассона основної речовини ($\eta_{\text{CdTe}} = 0,41$ [101]).

Таблиця 3.4

Стискуваності галогенів та деформаційні вклади в енергію утворення комплексів

Елемент	x [98]	ΔE , еВ
CdTe	0,023	
Cd	0,023	
Te	0,048	
Cl	0,076	-1,48
Br	0,070	-0,55
I	0,069	-0,01

Оскільки дефекти, які утворюють комплекс, йонізовані, то необхідно враховувати електростатичну енергію їх взаємодії:

$$\Delta E_{\text{K}} = \frac{z_{\text{V}_{\text{Cd}}} z_{\text{A}_{\text{Te}}} \cdot e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (3.3.48)$$

де z_i – заряди дефектів, r – відстань між ними. При цьому для розрахунку необхідно використовувати статичну діелектричну проникність [5] ($\epsilon(\text{CdTe}) = 11,0$ [102]). Для комплексу $(\text{V}_{\text{Cd}}^{-2}\text{A}_{\text{Te}}^{+})^{-}$ – $\Delta E_{\text{K}} = -0,93$ еВ ($r(\text{V}_{\text{Cd}}-\text{A}_{\text{Te}}) = 2,81$ Å), а для комплексу $(\text{V}_{\text{Cd}}^{-2}2\text{A}_{\text{Te}}^{+})^0$ – $\Delta E_{\text{K}} = -1,58$ еВ ($r(\text{V}_{\text{Cd}}-\text{A}_{\text{Te}}) = 2,81$ Å, $r(\text{A}_{\text{Te}}-\text{A}_{\text{Te}}) = 4,58$ Å). Для комплексу $(\text{A}_{\text{I}}^{-}\text{A}_{\text{Te}}^{+})^0$ $\Delta E_{\text{K}} = -0,93$ еВ ($r(\text{A}_{\text{I}}-\text{A}_{\text{Te}}) = 2,81$ Å). Але цілком ймовірно, що відстань між

атомами галогену в такому комплексі є меншою, а тому вказану енергію, ймовірно, варто розглядати як мінімально можливу.

Таким чином, відмінності у розмірах атома телуру та атомів галогенів приводить до деформації ґратки в околі домішки та утворення вакансії. А ймовірність утворення вакансійних комплексів зростає в послідовності $I \rightarrow Br \rightarrow Cl$.

Створений вакансійними комплексами акцепторний рівень, як слідує з аналізу спектрів ФЛ легованих галогенами кристалів, розміщується над валентною зоною, і енергія його йонізації становить для всіх комплексів приблизно $E_{V+}(0,125-1,45)$. Причому ці значення можуть дещо змінюватись в залежності від концентрації введеної домішки.

Як і для точкових дефектів, складною задачею є розрахунок коливної енергії комплексу F_{vib} . В роботі [5] пропонують цим ефектом знехтувати, особливо при високих температурах. І тільки при низьких температурах його необхідно враховувати. Але таке припущення, скоріш за все, справедливе за умови, що при утворенні комплексів не відбувається ніяких додаткових деформацій зв'язків. В іншому ж випадку ефект зміни частоти необхідно враховувати.

Дефектна підсистема кристалів

Кадмій телурид, легований хлором. При моделюванні дефектної структури легованих хлором кристалів, крім пояснення електричних властивостей, модель повинна пояснювати і розчинність домішки, максимальне значення якої становить $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Кількісна і якісна інтерпретація цих експериментальних даних може бути отримана вже при використанні моделі, в якій, крім дефектів заміщення Cl_{Te}^0 та Cl_{Te}^+ і комплексів точкових дефектів $(V_{Cd}^{-2}Cl_{Te}^+)^-$, $(V_{Cd}^{-2}2Cl_{Te}^+)^0$, враховано можливість утворення електрично неактивних преципітатів, концентрація атомів в яких змінюється зі зміною технологічних умов двотемпературного відпалу.

Як показують результати моделювання, у кристалі розчиняється не вся введена кількість домішки (рис. 3.43). Деяка частина атомів хлору перебуває зв'язаною в преципітатах. При розрахунках енергію утворення атома заміщення приймали рівною 0,48 еВ, енергію йонізації – 0,014 еВ.

Зміна частоти атомів в околі Cl_{Te} становить $\omega/\omega_0=1,1$. Енергія утворення комплексу $(V_{Cd}^{-2}Cl_{Te}^+)^-$ – 1,13 еВ [47], а $(V_{Cd}^{-2}2Cl_{Te}^+)^0$ – 1,80 еВ (наближений розрахунок згідно з йонною моделлю). Енергія йонізації акцепторного комплексу – $\varepsilon_{1(A_{Te}V_{Cd})} = E_{V+} + 0,145$ еВ, а зміна частоти в його

околі – 0,48. Для комплексу $(V_{Cd}^{-2}2Cl_{Te}^{+})^0$ $\omega/\omega_0=0,6$. Енергія атома у складі преципітату – -2,8 еВ.

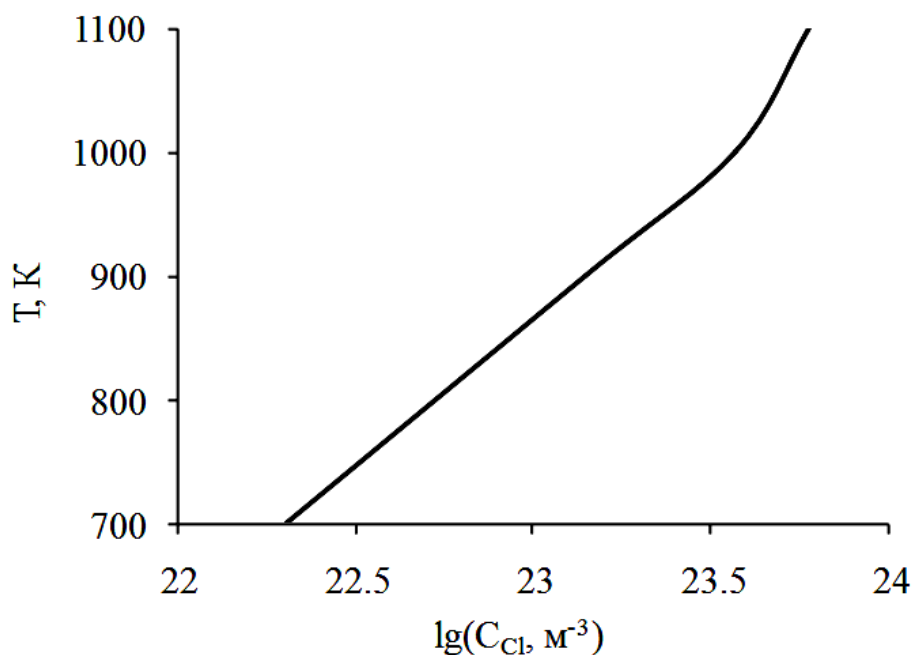


Рис. 3.43. Розчинність хлору у CdTe при максимальному тиску пари кадмію.

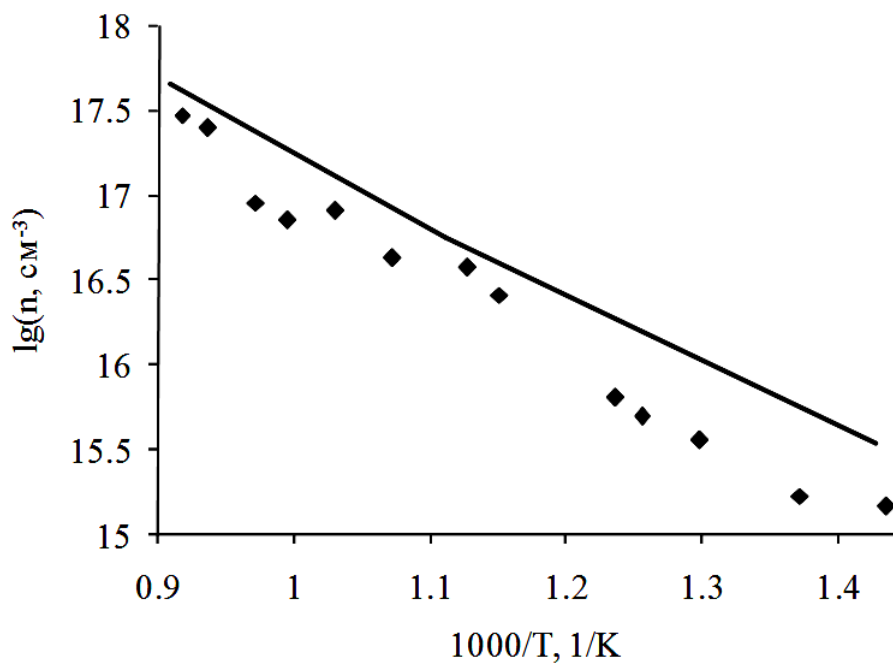


Рис. 3.44. Залежність концентрації електронів у кристалах CdTe:Cl від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію. Точки – експеримент, крива – розрахунок.

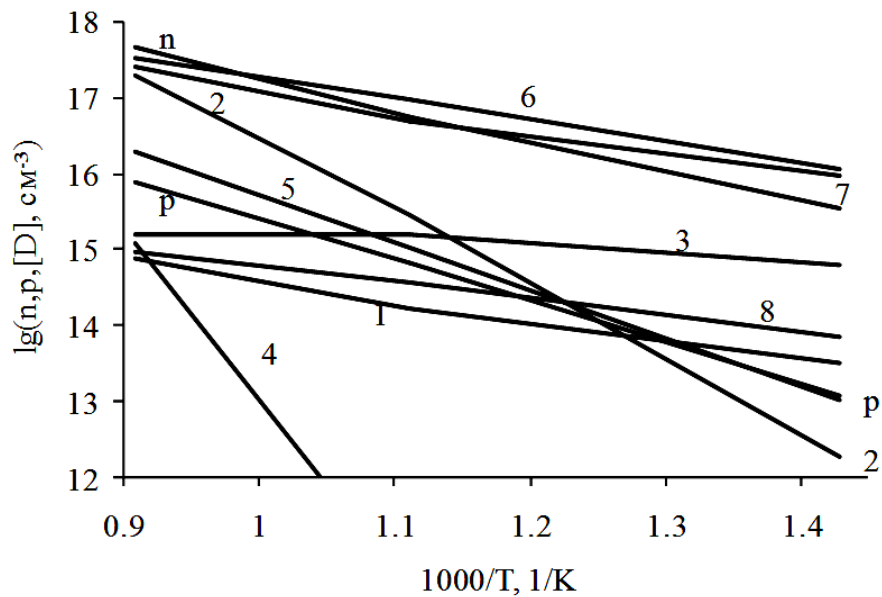


Рис. 3.45. Залежність концентрації електронів, дірок та точкових дефектів у кристалах CdTe:Cl від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію: 1 – V_{Cd}^{2-} , 2 – Cd_i^{2+} , 3 – V_{Te}^{2+} , 4 – Te_i^{2-} , 5 – Cl_{Te}^0 , 6 – Cl_{Te}^+ , 7 – $(V_{Cd}^{2-}Cl_{Te}^+)^-$, 8 – $(V_{Cd}^{2-}2Cl_{Te}^+)^0$.

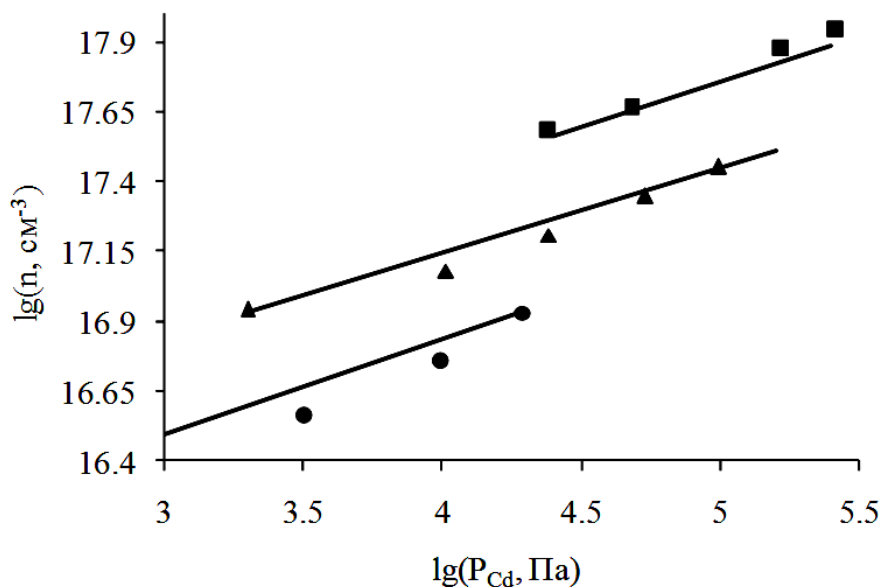


Рис. 3.46. Залежність концентрації електронів у кристалах CdTe:Cl від тиску пари кадмію для трьох різних значень температур відпалу: ● – $T = 970$ К; ▲ – $T = 1070$ К; ■ – $T = 1070$ К.

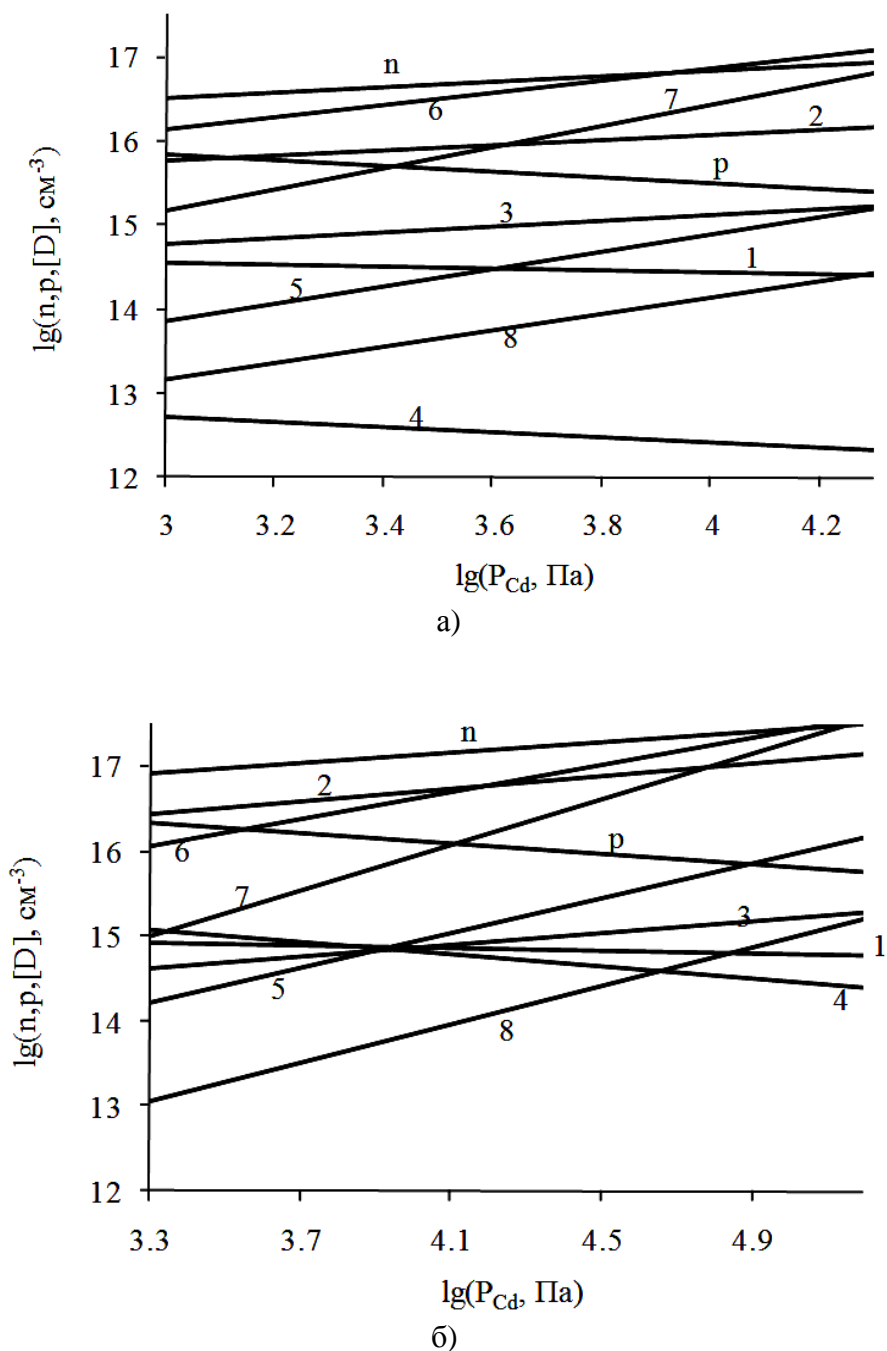


Рис. 3.47. Залежність концентрації електронів, дірок та точкових дефектів у кристалах CdTe:Cl від тиску пари кадмію для двох різних значень температур відпалу (а – $T = 970$ К, б – $T = 1070$ К): 1 – V_{Cd}^{2-} , 2 – Cd_i^{2+} , 3 –

V_{Te}^{2+} , 4 – Te_i^{2-} , 5 – Cl_{Te}^0 , 6 – Cl_{Te}^+ , 7 – $(V_{Cd}^{2-}Cl_{Te}^+)^-$, 8 – $(V_{Cd}^{-2}2Cl_{Te}^+)^0$.

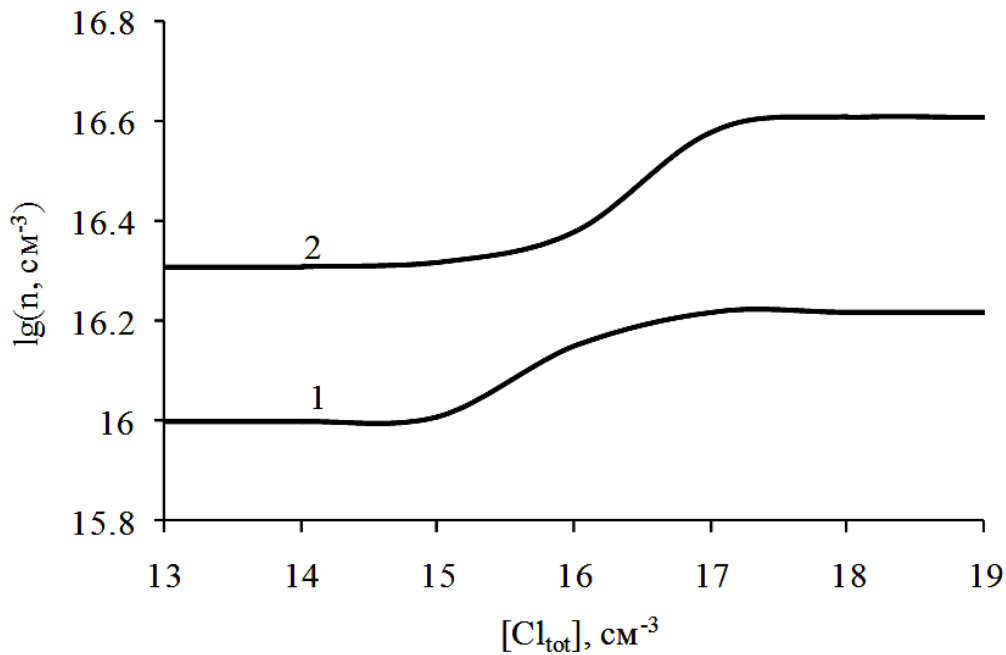


Рис. 3.48. Залежність концентрації електронів у кристалах CdTe:Cl від концентрації введеної домішки $[Cl_{tot}]$ при температурі відпалу $T = 870$ К та тиску пари кадмію $P_{Cd} = 10^3$ Па (1) та $P_{Cd} = 10^4$ Па (2).

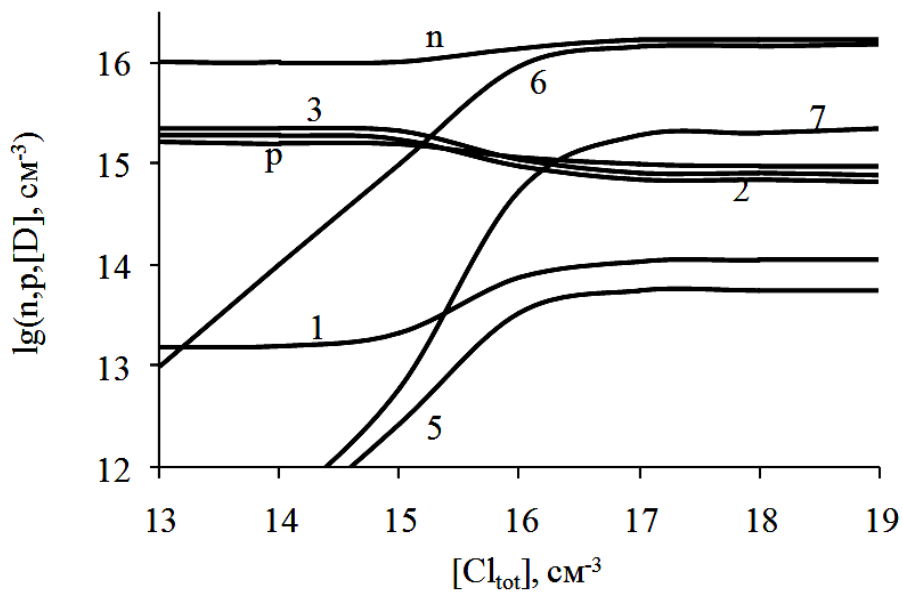


Рис. 3.49. Залежність концентрації електронів, дірок та точкових дефектів у кристалах CdTe:Cl від концентрації введеної домішки $[Cl_{tot}]$ при температурі відпалу $T = 870$ К та тиску пари кадмію $P_{Cd} = 1000$ Па: 1 – V_{Cd}^{2-} , 2 – Cd_i^{2+} , 3 – V_{Te}^{2+} , 4 – Te_i^{2-} , 5 – Cl_{Te}^0 , 6 – Cl_{Te}^+ , 7 – $(V_{Cd}^{2-} Cl_{Te}^+)^-$

Явище комплексоутворення в монокристалах кадмій телуриду за участю домішки є суттєвим практично у всьому досліджуваному інтервалі температур відпалу – $T = 600 - 1200$ К. При максимальному тиску пари

кадмію з ростом температури відпалу концентрація Cl_{Te}^+ зростає і при цьому одночасно зростає і концентрація комплексів $(V_{Cd}^{-2}Cl_{Te}^+)^-$, які компенсують донорну дію Cl_{Te}^+ . Концентрація нейтральних комплексів $(V_{Cd}^{-2}2Cl_{Te}^+)^0$ та нейтральних атомів домішки Cl_{Te}^0 є на 1–2 порядки меншою за концентрації йонізованих дефектів.

Аналіз баричних залежностей концентрацій дефектів вказує на ріст концентрації Cl_{Te}^+ з ростом тиску пари кадмію, що пояснюється ростом за таких умов концентрації вакансій телуру, в яких переважно і розташовуються атоми домішки.

З рис. 3.47 видно, що при температурі $T = 970$ К переважаючими дефектами є однократно йонізовані атоми домішки Cl_{Te}^+ . Згідно з теорією квазізіхімічних реакцій, нахил графіка залежності $\lg(n) = f(P_{Cd})$ повинен бути $1/2$, проте через високу концентрацію акцепторних комплексів, яка також зростає з ростом тиску пари кадмію, величина нахилу зменшується.

При температурах $T=1070$ К і вище значний вплив на концентрацію носіїв мають власні донорні дефекти – Cd_i^{2+} , концентрації яких є величинами того ж порядку, що й концентрації домішкових атомів.

З розрахованих залежностей концентрацій дефектів та носіїв заряду від концентрації введеної домішки видно (рис. 3.47, 3.48), що зростання концентрації електронів за рахунок розчинення та йонізації введеної домішки відбувається до $[Cl_{tot}] = 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Таким чином, електрична дія домішки хлору у кристалах кадмій телуриду лімітується активною компенсацією Cl_{Te}^+ акцепторними комплексами $(V_{Cd}^{-2}Cl_{Te}^+)^-$ практично при всіх температурах, що і зумовлює концентрації електронів у $CdTe:Cl$, близькі по величині до нелегованого матеріалу.

Кадмій телурид, легований бромом. Леговані бромом кристали проявляють певні особливості, у порівнянні з кристалами, легowanими хлором: існує якісна відмінність між електричними властивостями при температурах вищих та нижчих за $T = 1000$ К. У першому випадку температурні та баричні залежності концентрації електронів є характерними для кристалів, у яких n визначається йонізованими атомами домішки. При нижчих температурах нахили цих залежностей значно зменшуються, що свідчить про відмінну поведінку домішки.

Для $T > 1000$ К експериментальні дані пояснюються на основі моделі, аналогічної до тієї, що використовували для пояснення електричних властивостей $CdTe:Cl$. Проте, як видно з представлених на рис. 3.50, 3.52 залежностей концентрацій дефектів, компенсації характерної для $CdTe:Cl$ у легованих бромом кристалах не відбувається.

Згідно з розрахунками, концентрації електронів визначаються тільки домішковим дефектом Br_{Te}^+ , а концентрації інших дефектів значно менші.

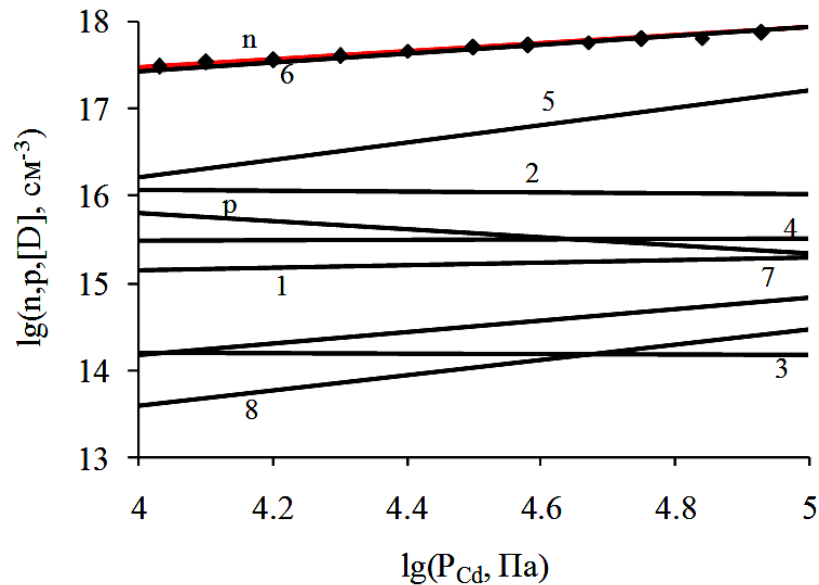


Рис. 3.50. Залежність концентрації електронів, дірок та точкових дефектів у кристалах CdTe:Br від тиску пари кадмію при температурі відпалу $T = 1070 \text{ K}$: 1 – $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$, 2 – Cd_i^{2+} , 3 – $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, 4 – Te_i^{2-} , 5 – Br_{Te}^0 , 6 – Br_{Te}^+ ,
7 – $(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}\text{Br}_{\text{Te}}^+)^-$, 8 – $(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}2\text{Br}_{\text{Te}}^+)^0$.

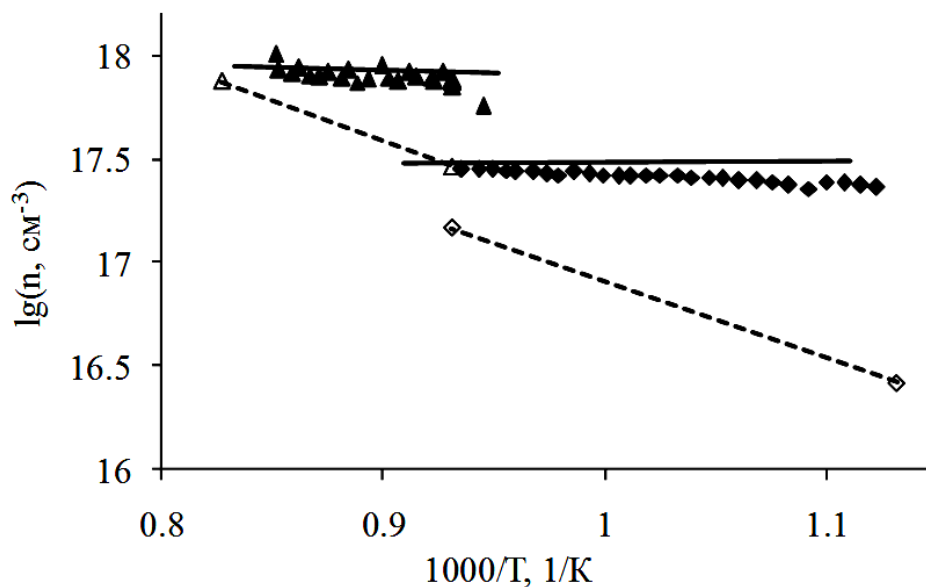


Рис. 3.51. Залежність концентрації електронів у кристалах CdTe:Br від температури відпалу при тиску пари кадмію 10^5 Па (1) та 10^4 Па (2). Точки – експеримент (відкриті символи – нелегований матеріал), крива – розрахунок.

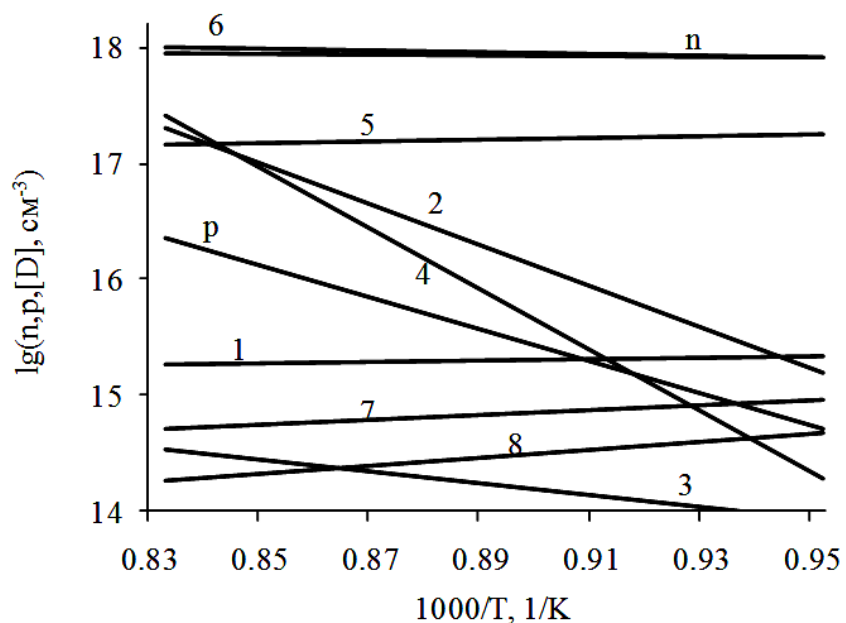


Рис. 3.52. Залежність концентрації електронів, дірок та точкових дефектів у кристалах CdTe:Br від температури відпалу при тиску пари кадмію 10^5 Па: 1 – V_{Cd}^{2-} , 2 – Cd_i^{2+} , 3 – V_{Te}^{2+} , 4 – Te_i^{2-} , 5 – Br_{Te}^0 , 6 – Br_{Te}^+ ,

$$7 - (V_{Cd}^{2-} Br_{Te}^+)^-, 8 - (V_{Cd}^{-2} 2Br_{Te}^+)^0.$$

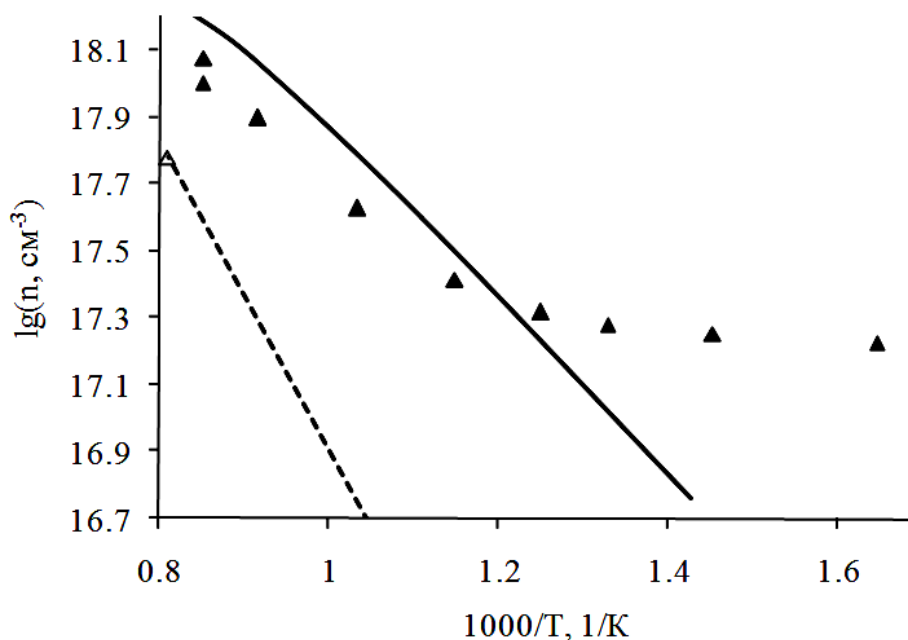


Рис. 3.53. Залежність концентрації електронів у кристалах CdTe:Br від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію. Точки – експеримент (відкриті символи – нелегований матеріал), крива – розрахунок.

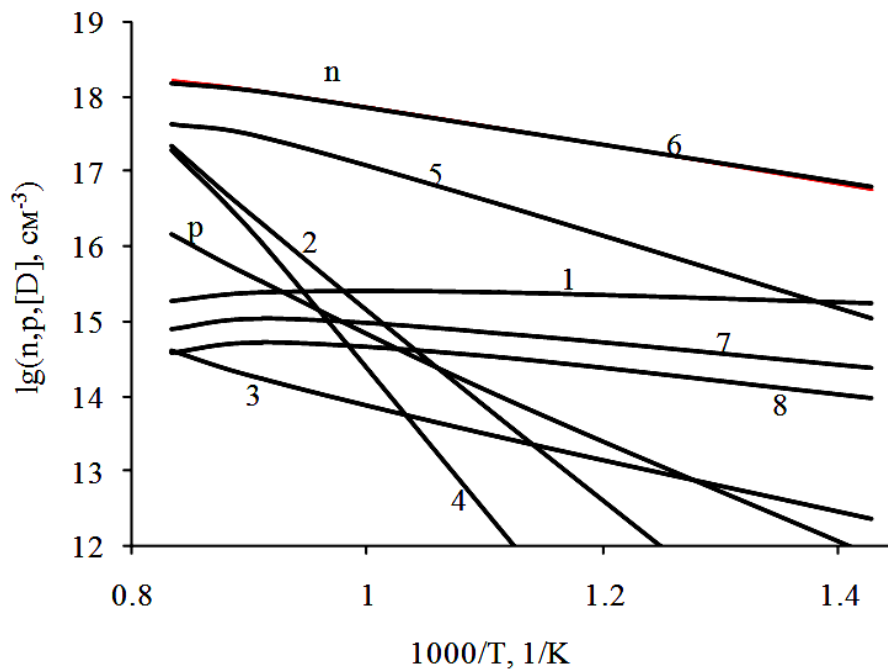


Рис. 3.54. Залежність концентрації електронів, дірок та точкових дефектів у кристалах CdTe:Br від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію: 1 – V_{Cd}^{2-} , 2 – Cd_i^{2+} , 3 – V_{Te}^{2+} , 4 – Te_i^{2-} , 5 – Br_{Te}^0 , 6 – Br_{Te}^+ , 7 – $(V_{\text{Cd}}^{2-}\text{Br}_{\text{Te}}^+)^-$, 8 – $(V_{\text{Cd}}^{2-}2\text{Br}_{\text{Te}}^+)^0$.

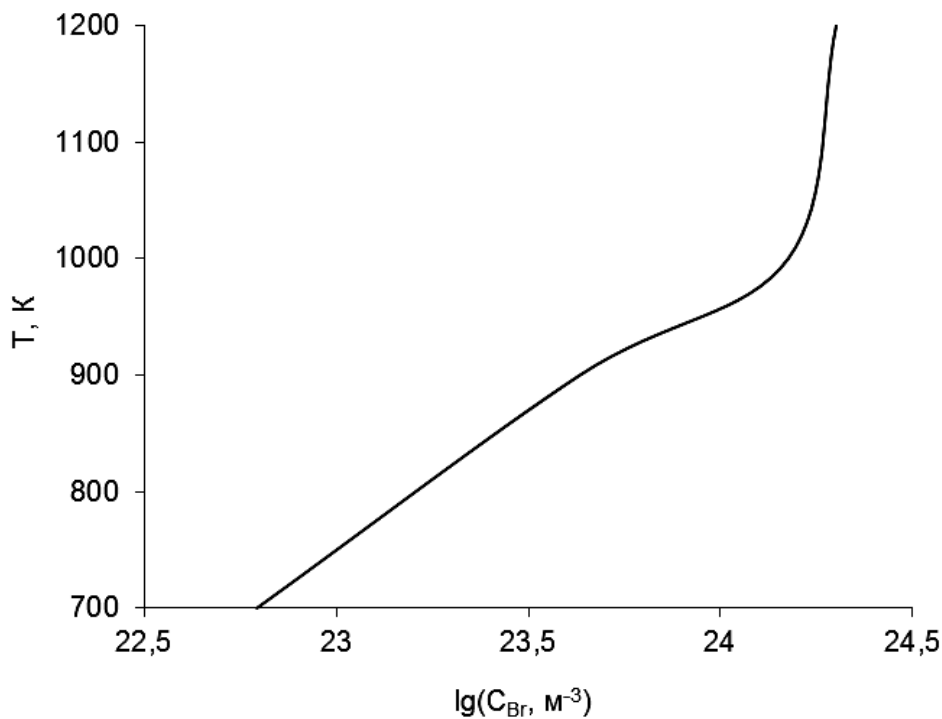


Рис. 3.55. Розчинність бром у CdTe при максимальному тиску пари кадмію.

При розрахунках енергію утворення атома заміщення приймали рівною 0,62 еВ, енергію йонізації – 0,014 еВ. Зміна частоти атомів в околі Cl_{Te} становить $\omega/\omega_0=1,03$. Енергія утворення комплексу $(V_{\text{Cd}}^{-2}\text{Br}_{\text{Te}}^+)^-$ – 0,60 еВ [103], а $(V_{\text{Cd}}^{-2}2\text{Br}_{\text{Te}}^+)^0$ – 1,00 еВ. Енергія йонізації акцепторного комплексу – $\epsilon_{1(\text{Br}_{\text{Te}}V_{\text{Cd}})} = E_V+0,145$ еВ, а зміна частоти в його околі – 0,6. Для комплексу $(V_{\text{Cd}}^{-2}2\text{Br}_{\text{Te}}^+)^0$ $\omega/\omega_0=0,6$. Енергія атома у складі преципітату – -2,35 еВ.

Для низьких температур, ймовірно, за час експерименту (можливо, через високу енергію активації дифузії броду) рівновага не встановлюється. Для цих умов експериментальні дані все ж можна пояснити, якщо вважати, що при всіх температурах $T < 1000$ К концентрація розчиненої домішки є сталою величиною, меншою за повну кількість введеної домішки у кристал при вирощування ($2 \cdot 10^{24}$ cm^{-3}), і рівна концентрації розчиненої домішки при $T \approx 900$ -1000 К (рис. 3.55).

Кадмій телурид, легований йодом. Для кристалів CdTe:I експериментальні залежності не можуть бути пояснені компенсацією домішки вакансійними комплексами типу $(V_{\text{Cd}}^{-2}\text{I}_{\text{Te}}^+)^-$ та $(V_{\text{Cd}}^{-2}\text{Br}_{\text{Te}}^+)^-$. У випадку переважання некомпенсованих донорних дефектів I_{Te}^+ нахил баричних залежностей повинен становити 0,5, що не спостерігається експериментально, а тому механізм входження домішки йоду у ґратку та її компенсації відбувається за відмінним від кристалів CdTe:Cl та CdTe:Br механізмом.

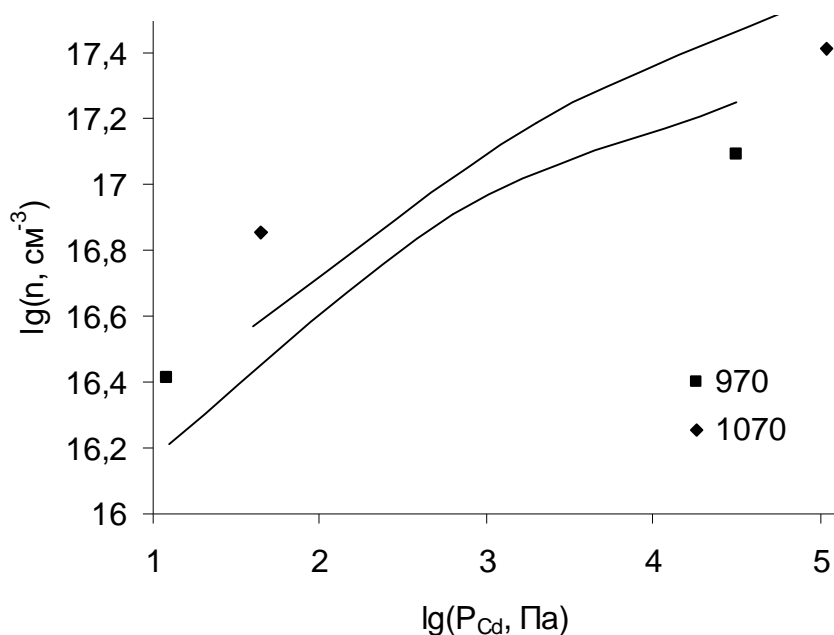


Рис. 3.56. Залежність концентрації електронів у кристалах CdTe:I від тиску пари кадмію для двох різних значень температур відпалу (■ – $T = 970$ К, ◆ – $T = 1070$ К).

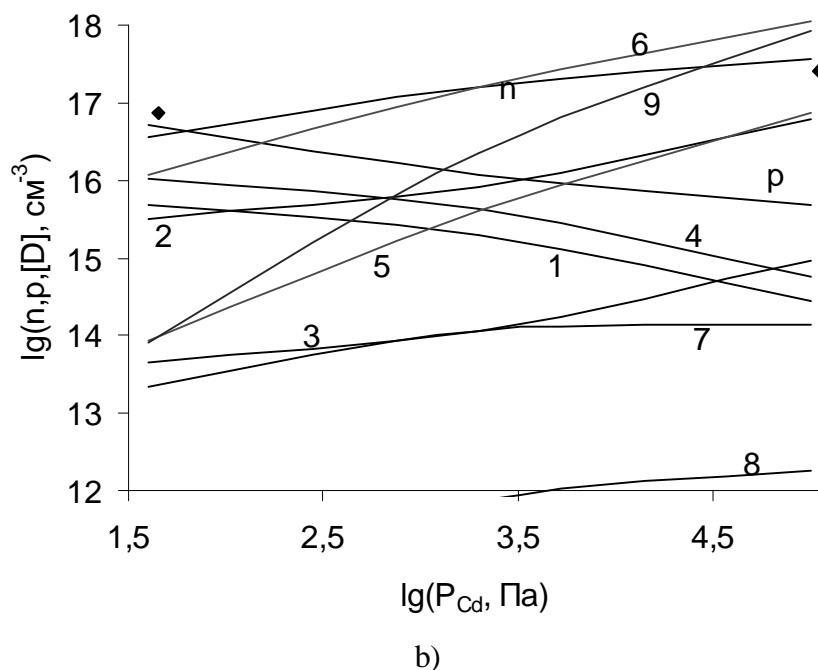
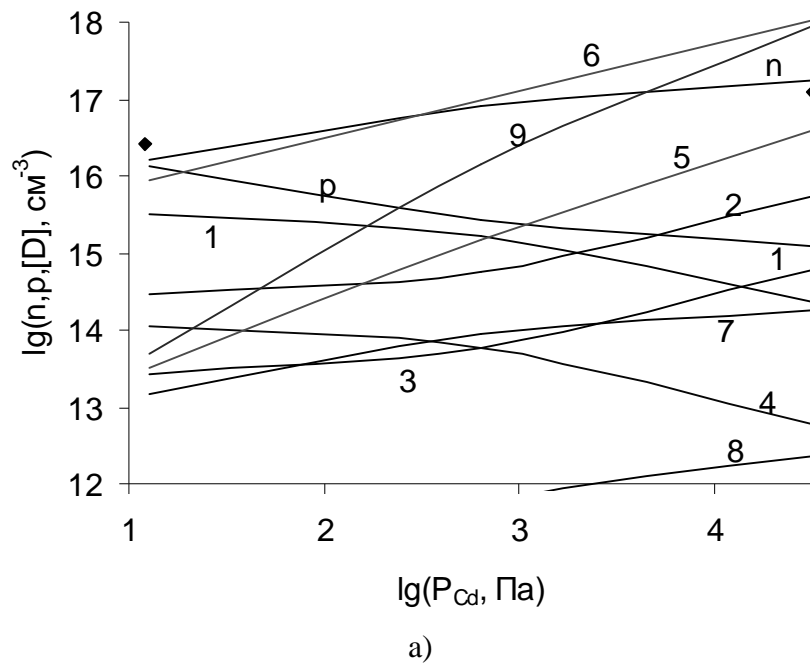


Рис. 3.57. Залежність концентрації електронів, дірок та точкових дефектів у кристалах CdTe:I від тиску пари кадмію для двох різних значень температур відпалу (а – $T = 970$ К, б – $T = 1070$ К): 1 – V_{Cd}^{2-} , 2 – Cd_i^{2+} , 3 – V_{Te}^{2+} , 4 – Te_i^{2-} , 5 – I_{Te}^0 , 6 – I_{Te}^+ , 7 – $(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^+)^-$, 8 – $(V_{Cd}^{2-}2I_{Te}^+)^0$, 9 – $(DX)^-$.

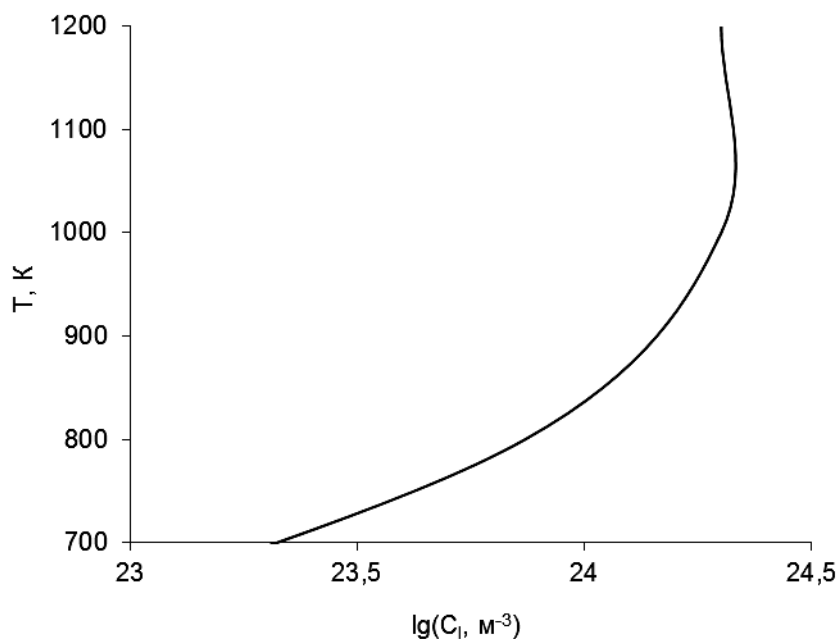


Рис.3.58. Розчинність йоду у CdTe при максимальному тиску пари кадмію.

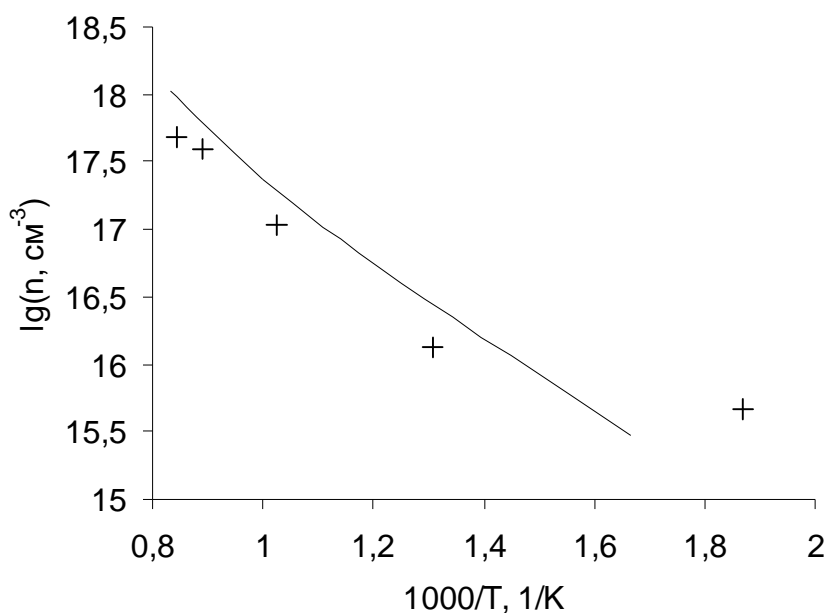


Рис. 3.59. Залежність концентрації вільних електронів від температури у кристалах CdTe:I при максимальному тиску пари кадмію. Точки – експеримент, крива – розрахунок.

Для пояснення електричних властивостей CdTe:I, крім вакансійних комплексів, розглядали також можливість утворення асоціатів $(I_{Te}^+ I_i^-)^0$ та $I:DX^-$ – центру, утвореного в результаті зміщення атома йоду з вузла телуру у міжвузля. Другий з вказаних комплексів має низьку енергію

утворення, а тому його присутність у кристалі є цілком можливою. Модель, що враховує наявність таких дефектів, дозволяє значно краще пояснити експериментальні залежності, ніж моделі, в яких враховано вакансійні комплекси.

При розрахунках енергію утворення атома заміщення приймали рівною 0,99 еВ, енергію йонізації – 0,014 еВ. Зміна частоти атомів в околі Cl_{Te} становить $\omega/\omega_0=1$. Енергії утворення вакансійних комплексів приймали такими ж, як і у кристалах CdTe:Br . Енергія утворення I:DX^- – центру – 0,41 еВ. Енергія атома у складі преципітату – -1,95 еВ.

З рис. 3.57 бачимо, що з ростом концентрації розчиненої домішки зростає і концентрація комплексів I:DX^- – центру. Концентрації вакансійних комплексів є значно меншими, а їх ріст з ростом концентрації I_{Te}^+ є слабшим у порівнянні з I:DX^- –центрами. Найбільша розчинність домішки йоду, як і максимальна концентрація I:DX^- –центрів, спостерігається при максимальному тиску пари кадмію (рис. 3.58, 3.60). При цьому внаслідок компенсації донорної дії неасоційованих атомів I_{Te}^+ акцепторними дефектами I:DX^- , концентрація електронів є близькою до концентрації електронів у нелегованому матеріалі.

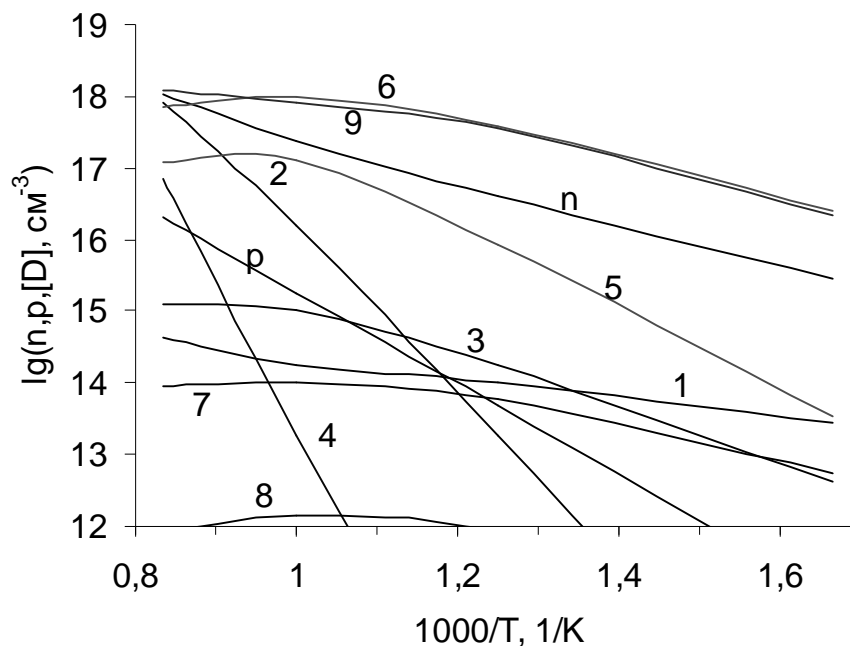


Рис. 3.60. Залежність концентрації електронів, дірок та точкових дефектів у кристалах CdTe:I від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію: 1 – $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$, 2 – Cd_i^{2+} , 3 – $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, 4 – Te_i^{2-} , 5 – I_{Te}^0 , 6 – I_{Te}^+ ,

$$7 - (\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} \text{I}_{\text{Te}}^+)^-, 8 - (\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} 2\text{I}_{\text{Te}}^+)^0, 9 - (\text{DX})^-.$$

РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ БЕЗДОМІШКОВОГО СТАНУ ТЕЛУРИДУ

4.1. Фізико-хімічні властивості станум телуриду

4.1.1. Фазова діаграма рівноваги системи Sn-Te

Фазова діаграма рівноваги бінарної системи Sn-Te досліджена у багаточисельних статтях [106–147], подана у монографічних дослідженнях [104, 105, 108, 149], а з врахуванням останніх результатів, представлена у огляді [104] (рис. 4.1.).

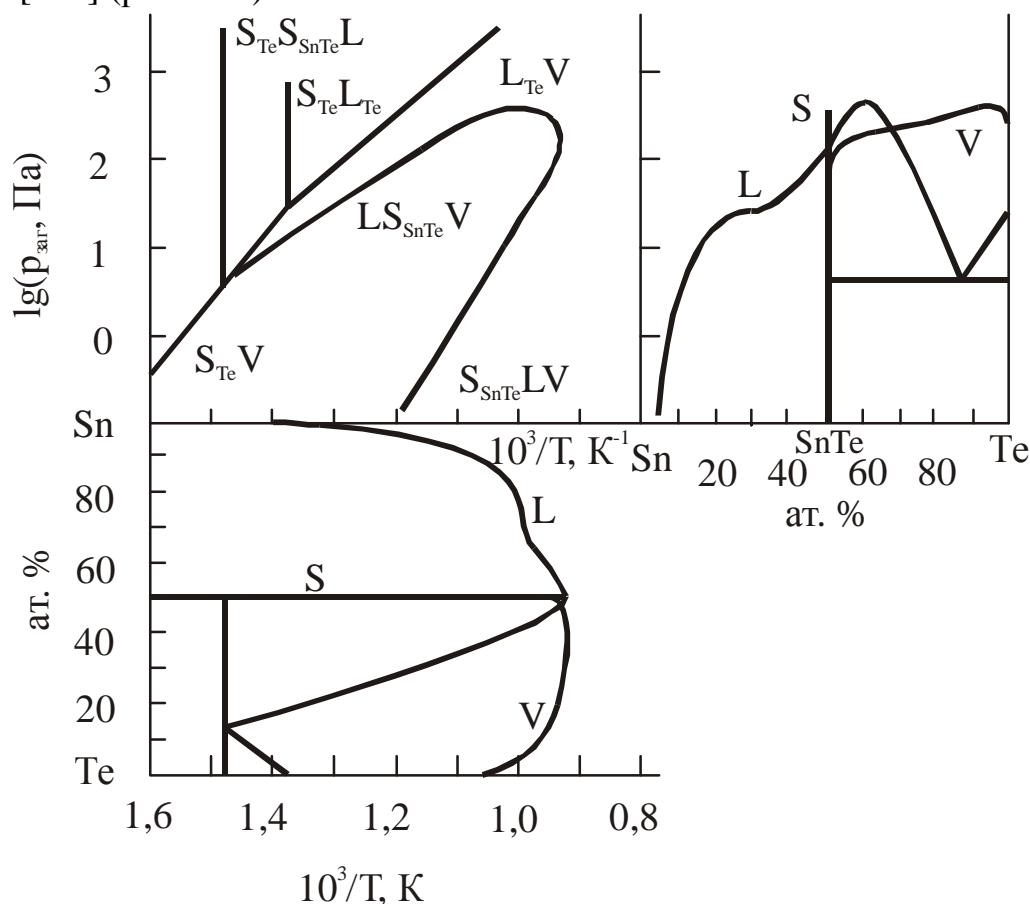


Рис. 4.1. Розраховані P-T-, P-x- і T-x-проекції $P_{\text{зар}}$ -T-x-діаграми стану системи SnTe [104].

Координати лінії ліквідусу на T-x-проекції діаграми стану системи Sn-Te побудовані методами диференційного термічного аналізу [113, 131, 135, 139], термічного аналізу [109, 110, 114], вимірюванням е.р.с. електрохімічної комірки [131, 135], розчиненням кристалів [143], вимірюванням питомого опору [134] і калориметрично [117, 120, 135]. Результати робіт [109, 114, 117, 120, 131, 135, 137, 139] є найбільш надійними і добре узгоджуються між собою. У ряді робіт в області складів

20–35 ат. % Te спостерігаються значні розбіжності для температур ліквідусу, що досягають 40 К (рис. 4.2).

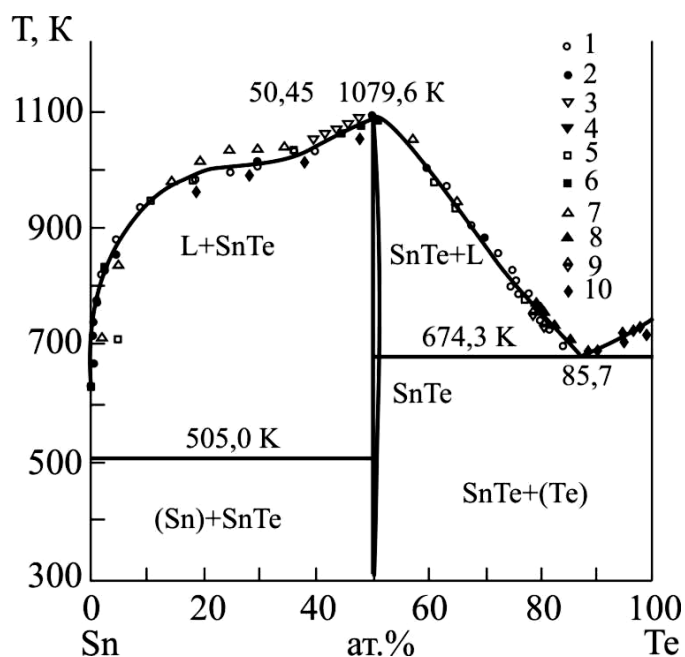


Рис. 4.2. T-x-проекція системи Sn-Te за даними [135] (1), [117, 120] (2), [139] (3), [113] (4), [109] (5), [127] (6), [134] (7), [137] (8), [139] (9), [110] (10); лінії – розрахунок роботи [150].

Розчинність Te у твердому олові при 473 К складає 0,11 ат. % Te, а при 298 К – 0,07 ат. % Te [107]. Розчинність Sn у твердому телурі при кімнатній температурі не перевищує 0,01 ат. % [122]. У ряді робіт проведений розрахунок діаграми стану і термодинамічних даних у системі Sn-Te у наближенні квазірегулярних асоційованих [142], регулярних асоційованих [140], квазіідеальних [138] розчинів у рідкій фазі, а також у рамках формальної математичної моделі [145].

Система Sn-Te характеризується двома евтектичними рівновагами: $L = (\text{Sn}) + \text{SnTe}$ і $L = \text{SnTe} + (\text{Te})$. SnTe утворює зі станумом вироджену евтектику. Склад евтектики експериментально не встановлений, температура евтектичної горизонталі визначена в [109, 110, 134, 135], найбільш надійним значенням є $505,16 \pm 0,1$ К [114]. Температура евтектичної горизонталі з боку телуру дорівнює 673–677 К [109, 114, 131, 134, 35]. Найбільш надійними даними є температури евтектики $674,46 \pm 0,1$ К [112] і склад $86,0 \pm 1,0$ ат. % Te [131].

4.1.2. Область гомогенності SnTe

Досліджуючи область гомогенності станум телуриду методами мікроструктурного рентгенівського аналізу, а також методом вимірювання мікротвердості, було встановлено, що область гомогенності станум телуриду лежить цілком на стороні надлишку телуру відносно

стехіометричного складу і має максимальну протяжність від $50,1 \pm 0,1$ до $50,9 \pm 0,1$ % атомного вмісту телуру при 673 К. Максимум на кривій ліквідусу був встановлений прецизійним термічним аналізом і не співпадає зі стехіометричним складом, а відповідає складу 50,4% атомного вмісту телуру і температурі $1079,05 \pm 0,3$ К [120] (рис. 4.3).

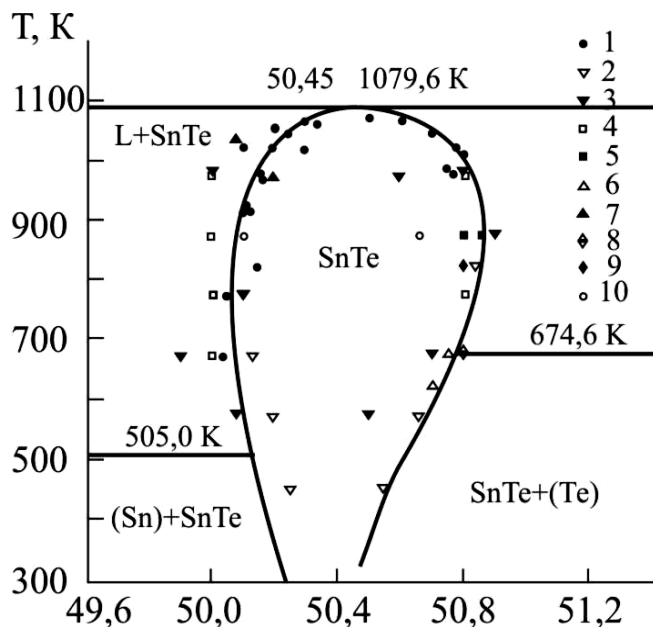


Рис. 4.3. Область гомогенності за даними [114, 146] (1), [147] (2), [116] (3), [118] (4), [123] (5), [125] (6), [121] (7), [126] (8), [144] (9), [124] (10); лінії – розрахунок роботи [104].

P-T-проекція діаграми стану системи Sn-Te в області 50 % атомного вмісту Te була побудована в роботі [113]. Парціальний тиск пари SnTe^V і Te_2^V у рівновазі з твердим станом телуридом вимірювались у функції від температури і складу твердої фази методом оптичної густини. При 1079 К, максимальній точці плавлення SnTe^S , тиск дорівнював 115 і 40 Па відповідно. У інтервалі температур 1000–1079 К парціальний тиск SnTe^V не залежить від складу твердої фази SnTe^S .

Максимальний парціальний тиск Te_2^V , який може бути досягнутий у рівновазі з твердим станом телуридом, складає 320 Па і спостерігається між 962–990 К для станом телуриду, насиченого телуrom.

Це значення у 100 разів перевищує парціальний тиск P_{Te_2} в рівновазі зі станом телуридом, насиченим станом, у тій самій області температур. В середині петлі трифазової діаграми подані температурні залежності парціального тиску молекул Te_2^V в рівновазі зі сплавами, складу яких лежать в межах області гомогенності. Вздовж кривої трифазової рівноваги значення зменшувалось із збільшенням температури для зразків, збагачених телуrom, ніж склад, що відповідає максимуму на кривій

ліквідусу, і, навпаки, значення зростають із збільшенням температури у випадку зразків, збагачених станумом. Для складів із вмістом телуру 50,2 % і 50,3 % парціальний тиск зростає з підвищенням температури вздовж лінії трифазової рівноваги. Ці результати співпадають із висновком, зробленим на основі термічного аналізу, що максимум точки плавлення лежить поблизу складу 50,4 % атомного вмісту телуру. Проекція Р-Т є прикладом діаграми Р-Т для випадку, коли область гомогенності лежить на стороні надлишку телуру відносно стехіометричного складу.

Узагальнюючи результати багаточисельних досліджень, можна стверджувати, що область гомогенності SnTe цілком зміщена щодо стехіометричного складу на бік надлишку телуру. Максимальна протяжність області гомогенності спостерігається при 800–900 К: від 50,0 до 50,85 ат. % Te. При температурах нижче 800–700 К, за даними [118, 119], область гомогенності звужується, наближуючись при зниженні температури до складу 50,4 ат. % Te.

4.1.3. Кристалічна структура і хімічний зв'язок станум телуриду

При кімнатній температурі і нормальному тиску станум телурид кристалізується в гранецентрованій кубічній ґратці зі структурою NaCl (просторова група $O_h^5 - Fm3m$) з параметром ґратки, який змінюється в межах області гомогенності згідно співвідношень:

$$a = 6,326 - 0,029(x - 50) \text{ [147]} \quad \text{або} \quad a = 6,3278 - 0,0354(x - 50) \text{ [125]},$$

де a – параметр ґратки в Å, x – атомний відсоток телуру.

Аналіз робіт, присвячених дослідженню особливостей структури і властивостей SnTe в області низьких температур, дозволяє вважати, що в цій сполуці існує не менше двох низькотемпературних фазових переходів. Автори [128, 129] вперше вказали на можливість такого переходу в станум телуриді при 75–77 К, виявивши різко виражений мінімум на температурній залежності коефіцієнта теплового розширення. У [130, 132] вимірювання параметрів мессбауерівського спектра і вивчення електрон-фононної взаємодії дозволили встановити сегнетоелектричний характер переходу. При рентгенографічному аналізі [133] в SnTe був зафіксований фазовий перехід в ромбоєдричну модифікацію при значно більш низьких температурах: 15–18 К. В цій же роботі було встановлено, що температура фазового переходу T_C зменшується зі збільшенням ступеня відхилення від стехіометрії. Для зразків з $p \geq 2,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ фазовий перехід взагалі не спостерігався. За даними [151] при нульовому відхиленні від стехіометрії $T_C = 100 \text{ К}$.

Високотемпературний фазовий перехід детально вивчений у [136] методами рентгенографічного аналізу і вимірювання параметрів мессбауерівського спектра в діапазоні температур 80–297 К.

У станум телуриді зафіксований також фазовий перехід під дією високих тисків [140, 141]. У [140] при дослідженні залежності електричного опору від тиску виявлено різке (на 360 %) зростання питомого опору в діапазоні тисків 1,7–1,8 ГПа і методами рентгенографічного аналізу доведено, що ця аномалія є наслідком фазового переходу I роду зі зміною типу структури NaCl (β -SnTe) \rightarrow GeS (γ -SnTe). У [141] побудована P-T-діаграма SnTe, визначені параметри потрійної точки, в якій існують β -, γ -фази і розплав: $P = 1,2 \pm 0,1$ ГПа, $T = 1117 \pm 4$ К. У [143] повідомляється про можливість збереження γ -SnTe при нормальному тиску і кімнатній температурі.

Сполука SnTe відноситься до напівпровідників зі змішаним йонно-ковалентним характером зв'язку. Про це свідчать результати співставлення міжатомної відстані d_m , розрахованої за експериментально вимірними значеннями a (3,15 Å) із сумою йонних (3,33 Å) і ковалентних (2,77 Å) радіусів Sn і Te. Той факт, що d_m ближча до суми йонних радіусів, а також кристалізація SnTe в структурі типу NaCl, яка характерна для йонних кристалів, вказує на переважання йонної складової зв'язку [109]. Ще одним підтвердженням є значна відмінність між високочастотною та статичною діелектричними проникностями (45–1770) [151]. За даними роботи [127] доля йонності, визначена методом γ -резонансної спектроскопії, складає ~ 75 %. Однак залишається невирішеним питання залежності долі йонності від відхилення від стехіометрії.

4.1.4. Концентраційні залежності фізико-хімічних властивостей в області гомогенності SnTe і процеси впорядкування

Чутливим методом для визначення структурної гомогенності є дослідження мікротвердості [116]. Встановлено, що зі збільшенням вмісту телуру мікротвердість росте у межах області гомогенності аж до досягнення нею граничного значення і при переході у двофазну область залишається постійною.

Методом прецизійного рентгенівського аналізу знайдені сталі ґратки сплавів, відпалених при 973 і 673 К (рис. 4.4). Видно, що зі збільшенням вмісту телуру стала ґратки зменшується. Сплав стехіометричного складу з 50 ат. % Te після відпалу при 973 К має сталу ґратки $6,308 \pm 0,002$ Å, а сплав із вмістом 50,8 ат. % Te – $6,294 \pm 0,002$ Å. При збільшенні понад стехіометричного вмісту стануму зміни сталої ґратки не спостерігалось. Залежність сталої ґратки від складу для сплавів після тривалого відпалу при 673 К носить аналогічний характер: межі зміни сталої ґратки лежать від 6,324 до $6,302 \pm 0,002$ Å. Верхня межа відноситься до сплаву з 0,1 ат. % надлишку стануму відносно стехіометричного складу, що знаходиться в межах точності приготування сплавів заданого складу. Нижня межа відповідає 50,9 ат. % Te. Збільшення сталої ґратки і зменшення

мікротвердості із зниженням температури відпалу, очевидно, пов'язані зі зменшенням числа вакансій.

Проведені дослідження методами мікроструктурного, рентгенівського аналізу і вимірювання мікротвердості показали, що сполука SnTe, яка вважалася сполукою постійного складу із співвідношенням компонентів 1:1, є фазою змінного складу з дефектною структурою. Область гомогенності при 673 К лежить у межах від $50,1 \pm 0,1$ ат. % Te до $50,9 \pm 0,1$ ат. % Te. Ця фаза має область гомогенності, що лежить на одній стороні від стехіометричного складу.

У роботі [144] вивчені концентраційні залежності мікротвердості (Н), параметра ґратки (а), ширини рентгенівських ліній (β), константи Холла (R_x), коефіцієнта термо-е.р.с. у межах області гомогенності SnTe.

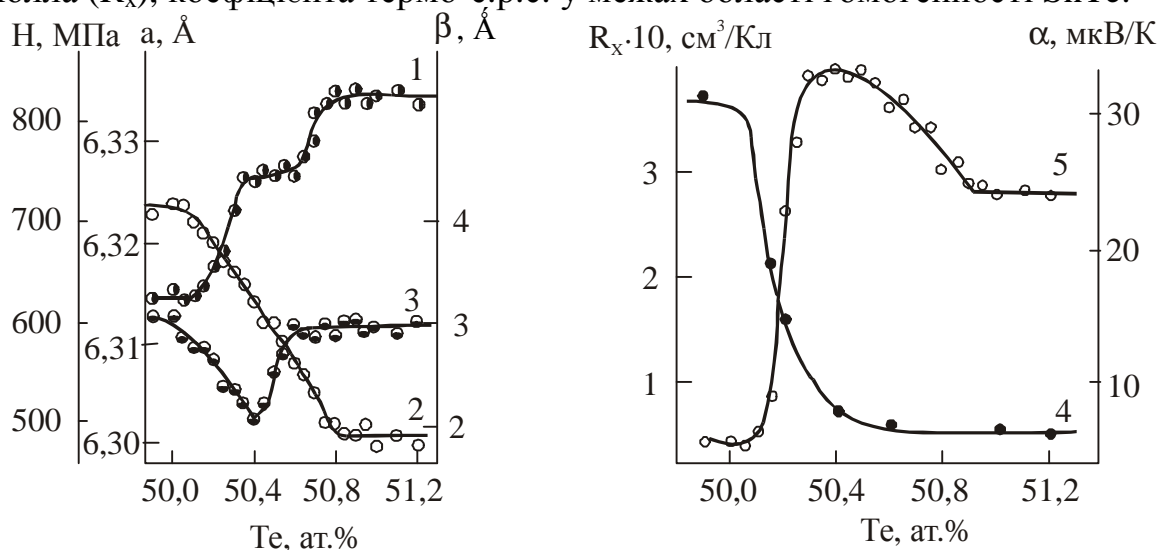


Рис. 4.4. Залежності мікротвердості (Н – 1), параметра елементарної комірки (а – 2), ширини рентгенівських ліній (β – 3), константи Холла (R_x – 4) і коефіцієнта термо-е.р.с. (α – 5) від вмісту Te в системі Sn-Te [104, 144].

На рис. 4.4 наведені графіки залежності Н, а, β , R_x і α від вмісту Te у станум телуридї. За кривими концентраційних залежностей властивостей у відповідності з результатами мікроскопічного аналізу визначена протяжність області гомогенності SnTe при 820 К: 50,1–50,8 ат. % Te [144]. При переході у гетерофазні області властивості перестають змінюватися зі складом. При складі 50,4 ат. % Te спостерігаються особливі точки на кривих властивостей: максимум α , мінімум β , перегин на кривій Н, максимальне відхилення від правила Вегарда на кривій а, швидкість падіння R_x після 50,4 ат. % різко сповільнюється (рис. 4.4).

Результати мессбауерівських досліджень представлені на рис. 4.5. Збільшення вмісту телуру супроводжується зменшенням ізомерного зсуву. Залежності Γ і S немонотонні. На Γ кривій відмічено слабо виражений максимум при 50,4 ат. % Te. На S кривих є два максимуми: слабо виражений при 50,4 ат. % Te і чіткий при 50,8 ат. % Te. Складний характер

залежності мессбауерівських параметрів від вмісту Te можна трактувати як результат існування в межах області гомогенності SnTe двох підобластей із різною концентрацією вакансій і з різним характером їх розподілу в підґратці катіона.

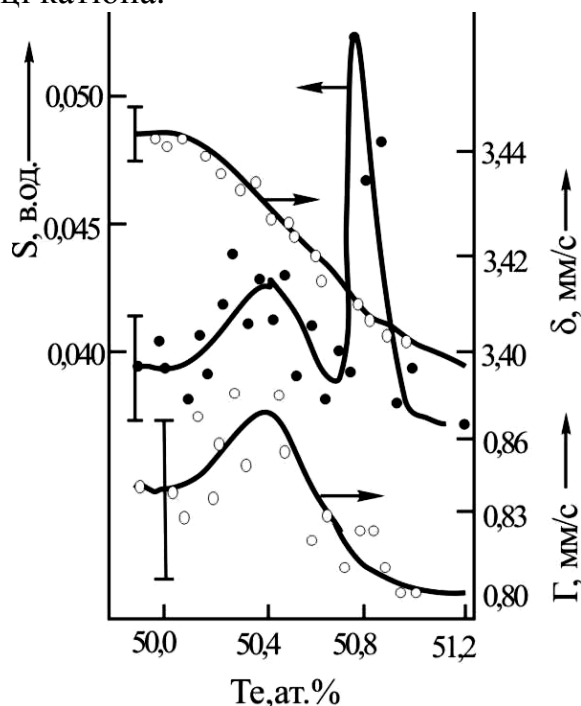


Рис. 4.5. Залежність ізомерного зсуву ($\delta - 1$), площі під мессбауерівською кривою спектра ($S - 2$) і ширини спектральної лінії ($\Gamma - 3$) від вмісту Te в SnTe [150].

Зміщення максимуму на кривих плавкості в системі Sn-Te від стехіометричного складу вказує на те, що сила хімічного зв'язку зростає, коли деякі вакансії введені в кристалічну ґратку SnTe. Це очевидно обумовлює присутність слабо вираженого максимуму на кривій S при 50,4 ат. % Te. Різке зростання площі S при 50,75 ат. % Te свідчить про суттєву реорганізацію фононного спектра кристала і, очевидно, вказує на формування регулярної фази з високою концентрацією вакансій, яка володіє більшою силою хімічного зв'язку, більш високою температурою Дебая, і яка існує у вузькому концентраційному інтервалі біля границь області гомогенності SnTe. Можливі причини для зменшення δ зі збільшенням відхилення від стехіометрії повинні включати: 1) зміни відносного вкладу хвильових функцій s -електронів у формування хімічного зв'язку із-за дефіциту атомів стануму в підґратці катіона; 2) зміну структури кристала в результаті перерозподілу вакансій, який може відбуватися зі значним відхиленням від стехіометрії і підтверджується наявністю максимуму на кривій S . Збільшення концентрації вакансій веде до збільшення асиметрії розподілу електричного заряду навколо мессбауерівського ядра і до розширення спектральної лінії (рис. 4.5). Зменшення Γ при 50,4 ат. % Te є, очевидно,

результатом перерозподілу вакансій, який веде до їх симетризації навколо мессбауерівського ядра.

З огляду на сказане, будемо виходити з припущення, що основним елементом точкової дефектної структури SnTe є катіонні вакансії.

Мікротвердість залежить як від міцності хімічних зв'язків між атомами, так і від дефектної структури кристала. Введення точкових дефектів при незмінних силах зв'язку викликає ріст мікротвердості внаслідок росту порушень кристалічної ґратки, що гальмують рух дислокацій. Тому збільшення відхилення від стехіометрії і пов'язане з цим збільшення концентрації вакансій повинно викликати монотонний ріст H . Слід, проте, врахувати, що при збільшенні концентрації дефектів збільшується можливість їх взаємодії, що стимулює такі процеси як комплексоутворення й упорядкування. Немонотонний характер концентраційних залежностей властивостей дозволяє припустити, що ОГ SnTe містить у собі дві області складів (50,1–50,4 і 50,6–50,8 ат. % Te) з різною концентрацією вакансій і різним характером їх розподілу по ґратці і проміжну область (50,4–50,6 ат. % Te). Максимальні значення середньоквадратичних флуктуацій H і ріст β у перехідній області вказують на збільшення ступеня неоднорідності структури, обумовленої, очевидно, співіснуванням у кристалі областей із різною концентрацією вакансій.

Нескладний розрахунок показує, що середня відстань між вакансіями на межах області гомогенності SnTe (50,1 і 50,8 ат. % Te) складає $4a$ і $2a$ відповідно (a – параметр елементарної комірки SnTe). При цьому з великою можливістю можуть здійснюватися процеси упорядкування вакансій. Можливо, що детальне рентгеноструктурне дослідження після тривалого низькотемпературного відпалу дозволить виявити упорядковану фазу в інтервалі концентрацій 50,6–50,8 ат. % Te.

Основні причини, що викликають фізичне розширення рентгенівських ліній, – флуктуації міжплощинних відстаней за рахунок мікронапруг або неоднорідності зразка і малий розмір областей когерентного розсіювання. У даному випадку джерелами мікронапруг у кристалі можуть бути неоднорідні об'ємні зміни, що мають місце при загартуванні, а також деформації, яким піддаються зразки при одержанні з них порошків для рентгенівського аналізу. Зазначені фактори можуть призвести і до роздрібнення областей когерентного розсіювання. Очікується, що якісна зміна дефектної структури при збільшенні концентрації надстехіометричного Te призведе до немонотонної залежності від складу механічних характеристик кристала (модуля Юнга, пластичності, коефіцієнта стиску і т.д.), що у свою чергу визначить особливі точки на кривій β (мінімум при 50,4 ат. % Te і перегин при 50,6 ат. % Te).

Відомо також, що ступінь ліквідаційної неоднорідності твердих розчинів тим вищий, чим ширший температурний інтервал кристалізації

сплавів [144], що у системі Sn-Te практично дорівнює нулю при 50,4 ат. % Te і збільшується при відхиленні від вказаного складу в обидві сторони. Таким чином, мінімум на кривій при 50,4 ат. % Te може бути зв'язаний як з мінімальними мікронапругами кристала, так і з найменшою ліквідаційною неоднорідністю при вказаному складі. Для з'ясування питання про те, який із факторів є основним, потрібні додаткові дослідження.

Відзначимо, що положення особливих точок на кривих плавкості, концентраційних залежностях структурно-чутливих (H , α , β) і електронних властивостей (R_x , α) збігається. Це вказує на безсумнівний зв'язок електронної і ґраткової підсистем кристала.

4.1.5. Енергетичні рівні і зарядовий стан атомів і дефектів у станом телуриді

Індивідуальна природа атомів у багатокомпонентних твердих тілах виявляється при дослідженні їхніх емісійних спектрів. Як критерій локалізації електронів застосовують відношення їхньої внутрішньоатомної взаємодії K до ширини підзони ΔE . Для $K/\Delta E \ll 1$ спостерігаються колективні (зонні) властивості, для $K/\Delta E \gg 1$ – локальні (атомні). При аналізі хімічних зв'язків металічних сплавів [151] у якості вихідних використовують енергетичні спектри окремих атомів. Використовуючи той же підхід до вивчення складних напівпровідникових сполук, у якості вихідних візьмемо спектри одноелементних речовин у кристалічному стані. Будемо аналізувати зсув рівнів, що виникає при утворенні з кристалів M і X сполуки MX .

У табл.4.1 наведені значення енергетичних положень оже-піків Sn і Te як для одноелементних речовин, так і для двокомпонентної сполуки. Тут же подані величини хімічних зсувів зазначених оже-піків. На підставі отриманих результатів можна обчислити ефективний переніс заряду q_j відносно максимального ефективного переносу заряду q_{max} . Для SnTe значення q_j/q_{max} складає 0,37.

Таблиця 4.1

Енергетичні положення $E_{оже}$ основних оже-піків Sn і Te, їх хімічні зсуви δ відносно одноелементних речовин [151]

	$E_{оже}, eV$		
	M	X	
M – перехід $M_4N_{4,5}N_{4,5}$; X – перехід $M_5N_{4,5}N_{4,5}$			
Te	492,7	482,5	0,8
SnTe	493,5	483,3	
Sn	437,6	430,5	0,5
SnTe	437,1	430,0	

На рис. 4.6 показані енергетичні рівні валентних електронів для Sn і Te, а також спектри енергетичного розподілу для SnTe (відлік від рівня Фермі), отримані методами електронної спектроскопії [153, 154].

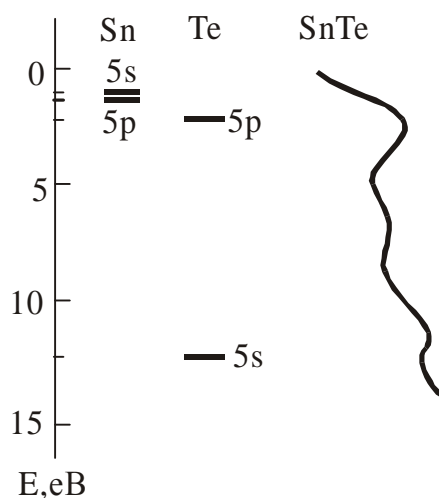


Рис. 4.6. Енергетичні спектри валентних електронів Sn, Te і SnTe [151].

Валентний p-рівень Sn на ~ 1 eV вище p-рівня Te. Отже, утворення хімічного зв'язку повинне супроводжуватися йонізацією атомів стануму. Енергія s-електронів стануму – 0,9 eV, причому в енергетичному спектрі для одноелементного стану стануму спостерігається конверсія s- і p-рівнів ($E_p = 1,1$ eV; $E_s = 0,9$ eV).

Зміну енергії, зв'язану з утворенням сполук SnTe, можна оцінити, порівнюючи положення електронних рівнів для Sn, Te і SnTe. Якщо прийняти, що чисельне значення параметра K складає декілька eV [155], то побачимо, що у випадку станум телуриду повинна виявлятися індивідуальна природа атомів, які входять у сполуку. Аналізуючи енергетичні схеми (рис. 4.6), на відміну від [156], не можна вважати, що валентні s-електрони стануму не беруть участі у зв'язках. Валентні s- і p-рівні стануму розташовані енергетично вище, ніж валентний p-рівень телуру і, згідно з критерієм внутрішньоатомної взаємодії, проявляють «зонні» властивості, що за певних умов може спричинити утворення гібридних зв'язків атомів у кристалі. У рамках проведеного аналізу можна вважати, що станум у сполуках з телуром може бути як дво-, так і чотиривалентним. Це буде визначатися просторовою координацією і тим самим об'ємом, який буде займати атом стануму у кристалічній ґратці відповідної сполуки.

У роботі [157] визначена електронна структура валентної оболонки атомів стануму в SnTe. Приписуючи для стануму у металічних фазах α і β валентності $m_\alpha = m_\beta = 4$ і координаційні числа $N_\alpha = 4$ (тетраедр), $N_\beta = 6$ (спотворений октаедр), визначено (у межах $\Delta\chi \rightarrow 0$) ефективні заряди z^* , що діють на атоми стануму у α -Sn і β -Sn, і твердотільні фактори R_α і R_β [158], з яких впливають питомі густини 5s-електронів стануму у області

ядра: $|\psi_{5s}(0)|_{\text{Sn в } \alpha\text{-Sn}}^2 = 57,16a_0^{-3}$ і $|\psi_{5s}(0)|_{\text{Sn в } \beta\text{-Sn}}^2 = 64,13a_0^{-3}$. За ізомерними зсувами $\alpha\text{-Sn}$ і $\beta\text{-Sn}$ щодо атомів Sn^0 , заморожених у матриці аргону, легко знайти числа 5s-електронів стануму: $N_{5s,\alpha\text{-Sn}} = 1,33$ і $N_{5s,\beta\text{-Sn}} = 1,28$. Далі, використовуючи відношення N_{5s}/N_{5p} для $\alpha\text{-Sn}$ [159], визначено електронну конфігурацію стануму в $\alpha\text{-Sn}$ як $5s^{1,33}5p^{2,23}5d^{0,44}$. При переході від $\alpha\text{-Sn}$ до $\beta\text{-Sn}$ є повний набір даних (R_β , Δv і $\Delta E(K_{\alpha 1})$), що дозволяє визначити електронну конфігурацію атома стануму в $\beta\text{-Sn}$ як $5s^{1,28}5p^{1,82}5d^{0,9}$ і використовувати його як репер (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Електронна будова атомів стануму в станум телуридi за даними мессбауерiвської i рентгенiвської спектроскопiї [157]

Сполука	Δv , мм/с	ΔE ($K_{\alpha 1}$), 10^{-3} еВ	R	C_{5s} , 10^{-3} еВ	C_{5p} , 10^{-3} еВ	C_{5d} , 10^{-3} еВ	$ \psi_{5s}(0) ^2$ (a_0^{-3})	N_{5s}	N_{5p}	N_{5d}
Sn^0/Ar	0,55	–	–	-82	-52	-4	44,0	2	2	0
$\beta\text{-Sn}$	0	0	1,46	–	–	–	64,1	1,28	1,82	0,9
SnTe	0,68	66	1,27	-104	-88	-20	55,9	1,60	0,68	0,96

Для атомів стануму хвильова функція валентних електронів $\psi_{nl,i}(r)$ у сполуці зв'язана з хвильовою функцією вільного атома стануму $\psi_{nl,0}(r)$ співвідношенням $\psi_{nl,i}(r) = (a_{nl,i})^{1/2} \psi_{nl,0}(r)$ з коефіцієнтом перенормування густини $a_{nl,i} = C_{nl,i} / C_{nl,0}$. Значення $C_{nl,0}$ приведені у рядку для Sn^0/Ar , числа валентних електронів стануму дані у трьох останніх стовпцях. Як бачимо, у сполуці SnTe числа валентних електронів близькі до β -модифікації металічного стануму, яке є чотиривалентним. Розрахунок енергетичних зон для SnTe показує, що у випадку валентної зони мають місце два максимуми: один у напрямку L, інший – у напрямку Σ . Однак, врахування k-p взаємодії дає більш складну картину, а саме, валентна зона дуже різко піднімається по енергії у поперечному напрямку. Тобто, валентна зона у напрямку L має форму сідла. Два дійсні максимуми з кожної сторони на поверхні зони Бріллюена дуже близькі до т. L. Вимірювання ефекту Шубнікова-де-Гааза вказують на складну природу першої валентної зони через велике число спостережуваних перетинів і тим самим, мабуть, підтверджують існування другої валентної зони.

Нааявним на даний момент моделям зонної структури SnTe , на основі яких проводився кількісний аналіз експериментальних даних з досліджень кінетичних і оптичних явищ [160, 161], притаманний характерний недолік. Враховуючи взаємодію зон і підзон, яка призводить до їх

непараболічності, міжзонного розсіювання, ці моделі не враховують природу виникнення зонних екстремумів (основних і додаткових). Однак, це питання має важливе значення для правильного визначення концентраційних залежностей основних зонних параметрів – енергетичних щілин і ефективних мас густини станів. Як правило, характер зміни вводився формально на основі найкращого узгодження з експериментальними результатами у рамках заданої моделі закону дисперсії. З цієї причини при включенні у розгляд нового ряду експериментальних даних, які не враховувалися при підгонці зонних параметрів під експеримент, моделі виявлялися незастосовними. Авторами [162] зроблена спроба пов'язати особливості енергетичного спектру верхньої валентної зони SnTe і його температурних і концентраційних змін з наявністю у кристалічній ґратці станум телуриду нестехіометричних вакансій. Згідно більшості теоретичних розрахунків зонної структури станум телуриду, які узгоджуються з експериментальними даними [162, 163], валентна система SnTe складається з п'яти основних валентних зон: найглибша зона (v_1) зв'язана у основному з $5s^2$ -станами атомів Te, друга – (v_2) – з $5s^2$ -станами атомів стануму, далі йде група з трьох близько розташованих, що перекриваються по деяких напрямках k-простору, зон, дві з яких утворені переважно $5p$ -станами (спін-орбітально розщепленими), а вершина верхньої валентної зони описується лінійною комбінацією хвильових функцій p- і s-типу, тобто має місце гібридизація.

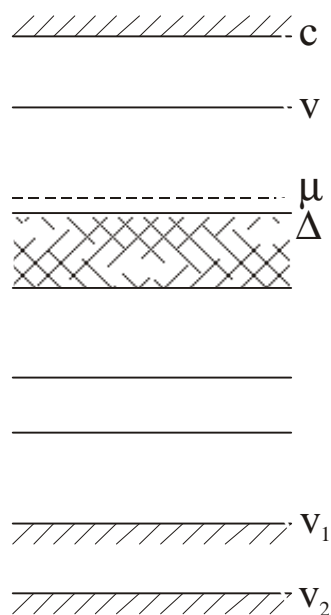


Рис. 4.7. Схема валентної зони SnTe [104].

Кожен атом Sn бере участь у зв'язках чотирма електронами. При утворенні вакансії Sn орбіталі, які забезпечують хімічний зв'язок атомів Te і відсутнього атома Sn, зберігаються, тому що вони є загальними для підґраток Sn і Te, але рівні, що відповідають цим орбіталям, відщеплюються вгору за енергією у зв'язку з відсутністю відштовхуючого потенціалу атома Sn. Той факт, що кожна вакансія стануму поставляє чотири дірки у валентну зону [11], дозволяє припустити, що всі відщеплені стани не покидають валентну зону і всі чотири відщеплених рівні заповнюються електронами з вище розташованих рівнів. Найбільшого відщеплення слід

очікувати у другій валентній зоні, відщеплення рівнів від вище розташованих зон є незначним. Якщо при цьому атоми телуру, які

оточують вакансію, утворюють зв'язки типу ковалентних, що є ймовірним, то стани, які відповідають цим зв'язкам, будуть лежати у досить вузькій енергетичній області, утворюючи деяку підзону Δ (рис. 4.7), ширина якої визначається концентрацією вакансій, а вершина розміщена на відстані $E_{\Delta} = 0,31$ eВ від краю верхньої валентної зони (E_{Δ} – експериментально визначений отвір між підзонами легких і важких дірок [104]).

Густина станів у даній зоні буде набагато вищою, ніж у основній, у зв'язку з більшою віддаленістю вакансій одна від одної у порівнянні з атомами ґратки. Істотно, що густина станів у цій підзоні безпосередньо залежить від концентрації вакансій при стабільності отвору між валентною зоною і зоною провідності.

У відповідності із запропонованою моделлю зонної структури SnTe верхню валентну зону слід розглядати як результат перекриття частково заповненої додаткової підзони Δ (число незайнятих станів рівне почетверенній кількості вакансій) і заповненої основної зони без порушення енергетичного спектру вершини валентної зони. Збільшення густини станів у зоні Δ з ростом концентрації вакансій кількісно пояснює, яким чином велика кількість носіїв зменшується у такому малому енергетичному прошарку, що відображається у малих значеннях R при відповідній концентрації.

Важливим з точки зору аналізу та прогнозування електрофізичних властивостей кристалів станум телуриду є питання про енергетичний спектр точкових дефектів, їх зарядовий стан та можливі умови перезарядки. В основі загальноприйнятої на сьогодні моделі енергетичного спектру вакансій металу та халькогену у SnTe лежить числовий розрахунок, виконаний Парадою і Праттом [164, 165]. Їх розрахунки показали, що при вилученні із вузла ґратки атома телуру кристал втрачає 6 електронів, тоді як від валентної зони в зону провідності відщеплюються 4 енергетичні рівні – для 2 електронів у валентній зоні немає місця і вони переходять в зону провідності. При вилученні металу кристал втрачає 4 електрони, а валентна зона лише 1 рівень, залишаючи таким чином 2 вакантні стани, що призводить до появи 2 дірок у валентній зоні. Енергетичні рівні, що утворюються внаслідок збурень, зумовлених утворенням вакансій металу чи халькогену, розташовані на фоні енергій дозволених зон, тому вакансія телуру виступає донором, а вакансія металу – акцептором. Надлишковий заряд, обумовлений існуванням вакансій, локалізується практично повністю у межах найближчого її оточення і для двократно йонізованої вакансії стануму становить 0,14 eВ, а для однократно йонізованої – 0,01 eВ [165].

На основі експериментів з вивчення залежності концентрації носіїв заряду від парціального тиску атомів телуру зроблено висновок, що дефектоутворення у катіонній підґратці є більш ймовірним, ніж у

халькогенній [166]. Вимірювання концентраційної залежності параметрів сталої ґратки, пікнометричної, рентгенівської густин, парціального тиску парів телуру показали, що у SnTe домінуючим типом дефектів є двічі іонізовані вакансії стануму. У [45] при розрахунку фазової рівноваги системи Sn-Te як домінуючі розглядалися вакансії стануму V_{Sn} і антиструктурні дефекти Sn_{Te} . В останні роки з'явилися повідомлення про нецентральні атоми у структурах типу $A^{IV}B^{VI}$ [148, 167]. Це атоми, що здатні зсуватися із одного стійкого положення в інше при зміні температури. Теоретично така система моделюється атомом, що знаходиться у двоямному асиметричному потенціальному полі. Нецентральні атоми, не поставляючи додаткових носіїв заряду у дозволені зони, зумовлюють аномальні температурні залежності термоопору, теплоємності, термо-е.р.с. [167].

4.2. Квазіхімія власних точкових дефектів у кристалах станум телуриду

4.2.1. Квазіхімічне моделювання точкових дефектів

Припускали, що при термічному відпалі кристалів у парах халькогену утворюються двократно йонізовані дефекти за Шотткі ($V_{Sn}^{2-} - V_{Te}^{2+}$) і чотиризарядні вакансії стануму V_{Sn}^{4-} . Таке припущення правомірне у зв'язку з тим, що при утворенні вакансії в SnTe релаксація навколо вузла, що звільняється, має великий енергетичний ефект, і цей процес проходить досить легко [168]. Про це свідчать і експериментальні результати вивчення концентраційної залежності параметра ґратки і порівняння пікнометричної і рентгенівської густини [108]. Природно припустити, що переважаючим в даному матеріалі є дефектоутворення за Шотткі.

Числовий розрахунок енергетичного спектра вакансій металу і халькогену, виконаний у [169] показав, що для сполук $A^{IV}B^{VI}$ вакансії металу є двократними акцепторами, а вакансії халькогену – двократними донорами. Про міжвузловий атом стануму в SnTe є суперечливі дані, а міжвузловий Te, скоріше, електронейтральний. За даними мессбауерівської спектроскопії частина атомів стануму може бути в чотиривалентному стані Sn^{4+} [170]. Вилучення таких атомів з кристалічної ґратки може призвести до утворення чотирикратно йонізованих вакансій стануму V_{Sn}^{4-} .

Рівновагу «кристал – пара» при цьому можна описати за допомогою системи рівнянь квазіхімічних реакцій, наведених у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах станум телуриду [170]

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см^{-3} , Па)	ΔH , еВ
I	"0" = $V_{\text{Te}}^0 + V_{\text{Sn}}^0$	$K_S = [V_{\text{Sn}}^0] \cdot [V_{\text{Te}}^0]$	$1,1 \cdot 10^{48*}$	2,38*
II	$\frac{1}{2} \text{Te}_2^V = V_{\text{Sn}}^0 + \text{Te}_{\text{Te}}^0$	$K_{\text{Te}_2, V} = [V_{\text{Sn}}^0] \cdot P_{\text{Te}_2}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17*}$	-0,38*
III	$V_{\text{Te}}^0 = V_{\text{Te}}^+ + e^-$	$K_a = [V_{\text{Te}}^+] \cdot n / [V_{\text{Te}}^0]$	$1,21 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2}$	0,01
IIIa	$V_{\text{Te}}^0 = V_{\text{Te}}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{\text{Te}}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{\text{Te}}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02
IV	$V_{\text{Sn}}^0 = V_{\text{Sn}}^- + h^+$	$K_b = [V_{\text{Sn}}^-] \cdot p / [V_{\text{Sn}}^0]$	$1,21 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2}$	0,01
IVa	$V_{\text{Sn}}^0 = V_{\text{Sn}}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{\text{Sn}}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{\text{Sn}}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02
IVб	$V_{\text{Sn}}^0 = V_{\text{Sn}}^{4-} + 4h^+$	$K''_b = [V_{\text{Sn}}^{4-}] \cdot p^4 / [V_{\text{Sn}}^0]$	$2,14 \cdot 10^{64} \cdot T^6$	0,04
V	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$	0,18
VI	$4[V_{\text{Sn}}^{4-}] + 2[V_{\text{Sn}}^{2-}] + n = 2[V_{\text{Te}}^{2+}] + p$			

* – 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_2} – парціальний тиск пари телуру; e^- – електрони; h^+ – дірки; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно, «V» – пара.

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій за механізмом Шоткі, а (II) – нейтральних вакансій стануму при взаємодії з парою халькогену; (III)-(IV) – реакції йонізації утворених вакансій; (V) – реакція збудження власної провідності. Рівняння (VI) – загальна умова електронейтральності кристала. Рівняння (I)-(VI) дають можливість визначити концентрацію дірок p через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} :

$$Ap^6 + Bp^5 - Cp^3 - Dp^2 + Fp = 0. \quad (4.2.1)$$

Тут

$$\begin{aligned}
 A &= 2K'_a \cdot K_s \cdot (K_i^2 \cdot R)^{-1}; \\
 B &= 1; \\
 C &= K_i + R \cdot K_b; \\
 D &= 2K'_b \cdot R; \\
 F &= 4K''_b \cdot R. \\
 (R &= K_{Te_2, V} \cdot P_{Te_2}^{1/2})
 \end{aligned}
 \tag{4.2.2}$$

Рівняння (I)-(VI) та (4.2.1) дають можливість також визначити холлівську концентрацію дірок p_H , концентрацію електронів n , вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$:

$$p_H = p - K_i / p, \quad n = K_i / p; \tag{4.2.3}$$

$$[V_{Sn}^{2-}] = R \cdot K'_b \cdot p^{-2}; \tag{4.2.4}$$

$$[V_{Sn}^{4-}] = R \cdot K''_a \cdot p^{-4}; \tag{4.2.5}$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a \cdot K_s \cdot p^2 \cdot (R \cdot K_i^2)^{-1}. \tag{4.2.6}$$

Запропонована модель квазіхімічних реакцій може бути застосована для чисельних розрахунків рівноважних концентрацій носіїв струму та концентрацій атомних дефектів у кристалах станум телуриду, 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 реакцій наводяться в літературі (наприклад, [172]). Проте розрахована за цими даними холлівська концентрація носіїв заряду дає значне відхилення від експерименту.

Тому нами було уточнено значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів у станум телуриді. Константи розраховували теоретично, використовуючи зонну теорію невідроджених напівпровідників, та на основі апроксимації експериментальних результатів по визначенню границь області гомогенності та двотемпературного відпалу кристалів теоретичними моделями (див. 4.2.2).

Результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури відпалу і парціального тиску пари телуру, зроблені за уточненими значеннями констант, наведено на рис. 4.8–4.10.

Встановлено, що у межах області гомогенності з підвищенням температури відпалу холлівська концентрація дірок зменшується, що узгоджується з експериментом (рис. 4.8). Зростання парціального тиску пари телуру при незмінній температурі відпалу призводить до зростання концентрації дірок (рис. 4.10). При відпалі станум телуриду в умовах, коли матеріал насичується металом чи халькогеном, концентрація дірок визначається границями області гомогенності (рис. 4.8).

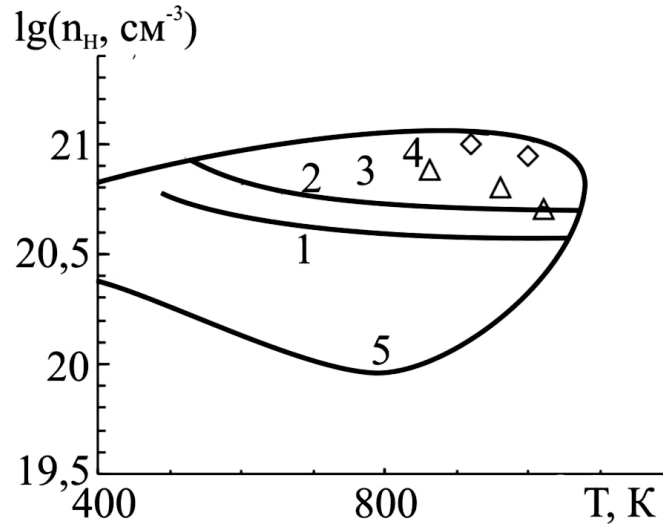


Рис. 4.8. Залежності холлівської концентрації дірок p_H від температури відпалу T_B при парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} [171]: 1,3 – 10 Па; 2,4 – 100 Па; 5 – границі області гомогенності [104]; 3,4 – експеримент [173].

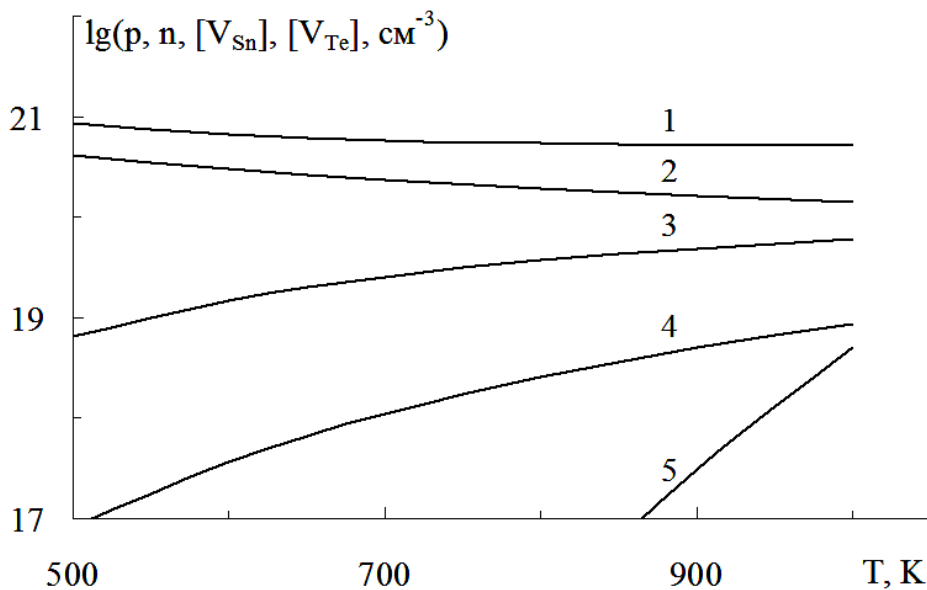


Рис. 4.9 Залежності концентрації дірок p (1), вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2), $[V_{Sn}^{4-}]$ (3), електронів n (4) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (5), від температури відпалу T_B при парціальному тиску пари телуру $P_{Te_2} = 100$ Па [171].

Розрахунок концентрації дефектів показав, що у кристалах SnTe вакансії телуру $[V_{Te}^{2+}]$ утворюються у незначних кількостях, і концентрація носіїв струму визначається в основному вакансіями стануму. Причому, концентрація $[V_{Sn}^{2-}]$ із збільшенням температури спадає, а $[V_{Sn}^{4-}]$ зростає, і

при температурах, близьких до температури плавлення, значення концентрацій обох типів дефектів вирівнюється. При нижчих температурах переважають двократно заряджені вакансії стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (рис. 4.9).

Підвищення парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при незмінній температурі відпалу призводить до зростання концентрації дірок (рис. 4.10).

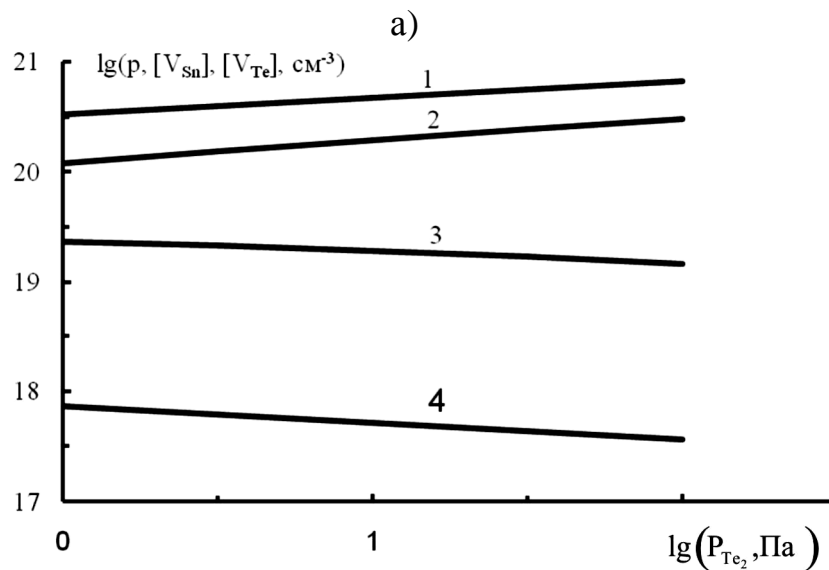
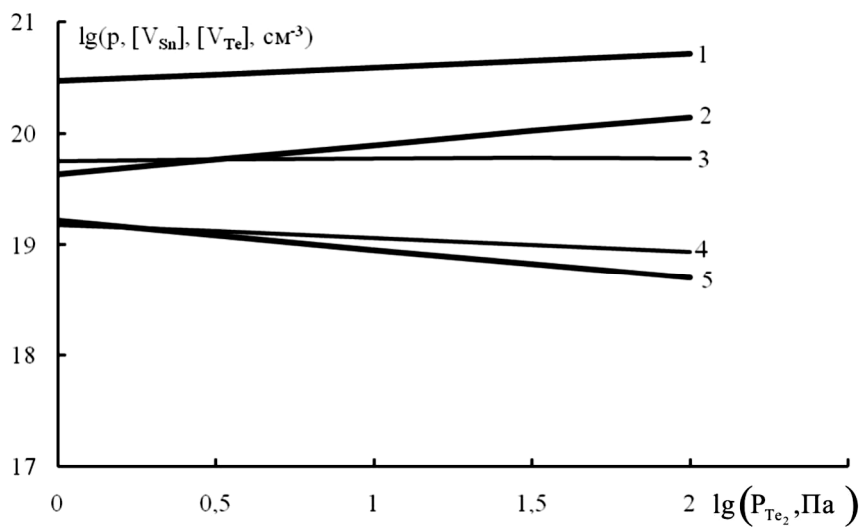


Рис. 4.10 Залежності концентрації дірок p (1), вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2), $[V_{Sn}^{4-}]$ (3), електронів n (4) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (5) від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі відпалу:
а) $T_B = 1000$ К, б) $T_B = 600$ К [171].

При цьому зростає концентрація двократно $[V_{Sn}^{2-}]$ йонізованих вакансій стануму, а концентрація чотирикратно йонізованих вакансій $[V_{Sn}^{4-}]$ спадає.

4.2.2. Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів у SnTe

Значення передекспоненційних множників K_0 і ентальпій реакцій ΔH для констант K_a , K_b , K_i розраховували теоретично, використовуючи зонну теорію невироджених напівпровідників [174]. Константу рівноваги реакції йонізації дефектів визначали з формули:

$$K_b = N_v \exp(-E_a / kT), \quad (4.2.7)$$

де E_a – енергія йонізації акцепторних точкових дефектів; N_v – густина станів у валентній зоні:

$$N_v = 2(2\pi m_{pd}^* kT/h^2)^{3/2}, \quad (4.2.8)$$

тут m_{pd}^* – ефективна маса дірок для густини станів $m_{pd}^* = (g_v^2 m_{p1} m_{p2} m_{p3})^{1/3}$, $g_v = 4$; m_{p1} , m_{p2} , m_{p3} – компоненти тензора ефективної маси дірок.

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

Константу рівноваги реакції збудження власної провідності одержимо з виразу

$$K_i = N_c N_v \cdot \exp(-E_g/kT), \quad (4.2.9)$$

де E_g – ширина забороненої зони.

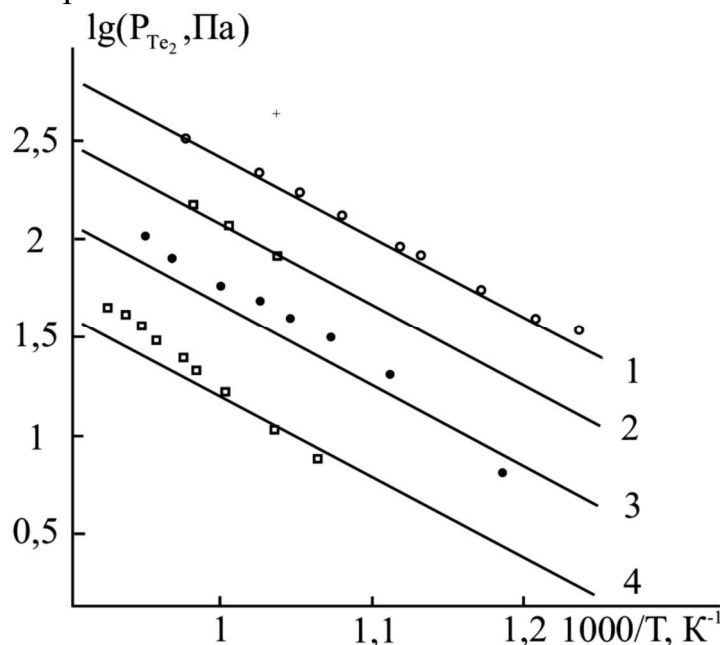


Рис. 4.11. Залежність парціального тиску пари телуру від температури для кристалів SnTe складу p (см^{-3}) [174]: 1 – $1,00 \cdot 10^{21}$; 2 – $8,82 \cdot 10^{20}$; 3 – $7,56 \cdot 10^{20}$; 4 – $6,30 \cdot 10^{20}$ експеримент [173].

Числові значення параметрів, необхідних для розрахунку, взяті з [172].

Константи K_S і $K_{Te_2,V}$ знаходили, апроксимуючи експериментальні залежності логарифма парціального тиску телуру від оберненої температури (рис. 4.11). Знайдені таким чином ефективні значення K_0 і ΔH для констант K_S і $K_{Te_2,V}$ наведені в табл. 4.3.

4.2.3 Просторова p_H - P_{Te_2} - T -діаграма SnTe

Просторова p_H - P_{Te_2} - T -діаграма рівноваги станум телуриду, розрахована на основі теоретичних моделей, наведена на рис. 4.14. Із діаграми видно, що при відпалі кристалів у межах області гомогенності з підвищенням температури відпалу холлівська концентрація дірок зменшується. Зростання парціального тиску пари телуру при незмінній температурі відпалу призводить до зростання концентрації дірок (рис. 4.12).

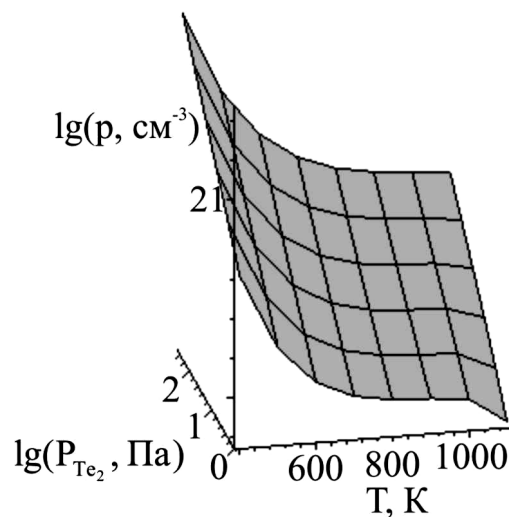


Рис. 4.12. Просторова p_H - P_{Te_2} - T -діаграма рівноваги станум телуриду [175].

4.3. Термодинаміка власних точкових дефектів у станум телуриді

Оскільки станум телурид володіє односторонньою областю гомогенності, зміщеною у бік надлишку халькогену, основними точковими дефектами вважали вакансії стануму V_{Sn} . Згідно даних [105] про енергетичну структуру дефектів SnTe, вакансії металу можуть перебувати у двох зарядових станах: двократно або чотирикратно заряджені. Для знаходження рівноважної концентрації цих дефектів розв'язували систему рівнянь типу (1.3.1), де хімічний потенціал пари визначається рівнянням (1.3.2), а хімічний потенціал вакансії – рівнянням (1.3.11).

Згідно [176], енергію утворення вакансій E_V розраховували за формулою:

$$E_v = E_0 - E_z + E_k + \Delta E_1 + \Delta E_2. \quad (4.3.1)$$

Величину E_0 у [176] визначають як різницю між ентальпіями сублімації та утворення сполуки з елементів при стандартних умовах. Проте ми використовували не вказану різницю, а енергії атомізації сполук E_{at} [97].

E_z – енергія утворення нових зв’язків, яку автори [176] пропонують не обчислювати, а прийняти рівною енергії плавлення для чистих елементів, які оточують вакансію і утворюють нові зв’язки. Таким чином, енергія E_z визначається як:

$$E_z = x \cdot \delta_1, \quad (4.3.2)$$

де x – кількість нових зв’язків Sn-Sn (для V_{Te}) чи Te-Te (для V_{Sn}), δ_1 – енергія одного зв’язку, яка приймається рівною енергії плавлення чистих елементів Sn чи Te.

E_k у (4.3.1) визначає енергію кулонівської взаємодії атомів навколо вакансії:

$$E_k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z_{A,B}^* \cdot z_{A,B}^*}{\epsilon \cdot r}. \quad (4.3.3)$$

Тут z^* – ефективні заряди атомів, ϵ – статична діелектрична проникність [177], r – відстань між атомами одного сорту.

Четвертий та п’ятий доданки у (4.3.1) відповідальні за зміну енергії зв’язку між атомами з першої координаційної сфери навколо вакансії (ΔE_1) та між атомами з першої та другої координаційних сфер (ΔE_2). Проте в першому наближенні цими доданками можна знехтувати [175].

Для стану телуриду необхідні величини були прийняті такими: $E_{at} = 5,76$ eV [149], $\delta_{Sn-Sn} = 0,07$ eV [179], $\delta_{Te-Te} = 0,18$ eV [179], $r_{Sn-Te} = 0,316$ нм [149], $r_{Sn-Sn} = 0,447$ нм [149], $\epsilon = 1170$ [89], $z_{Sn}^* = 0,76$, $z_{Te}^* = 1,24$. Ефективні заряди визначено за даними про йонність з роботи [94] за формулами: $z_{Sn}^* = N - 4 + 4\alpha_p$, $z_{Te}^* = N - 4 - 4\alpha_p$, де N – група елементу у хімічній таблиці елементів, α_p – ступінь йонності. Тоді енергії утворення вакансій металу та халькогену становлять: $H(V_{Sn}) = 3,66$ eV, $H(V_{Te}) = 4,94$ eV відповідно. Зміну частоти коливань атомів в околі вакансій вважали варіаційним параметром моделі.

Результати розрахунку концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у SnTe представлені на рис. 4.13–4.14. При енергії утворення вакансій телуру $H(V_{Te}) = 4,94$ eV їх концентрація буде $\approx 10^8$ см⁻³, через що ці залежності на рисунку не наведено. Оптимальне значення зміни частоти коливань атомів в околі вакансії стану, визначене при розрахунку, становить $\omega/\omega_0 = 0,38$ ($x = 6$). Зауважимо, що теоретично розрахована енергія утворення вакансії стану $H(V_{Sn})$ дозволяє адекватно пояснити експериментальні дані.

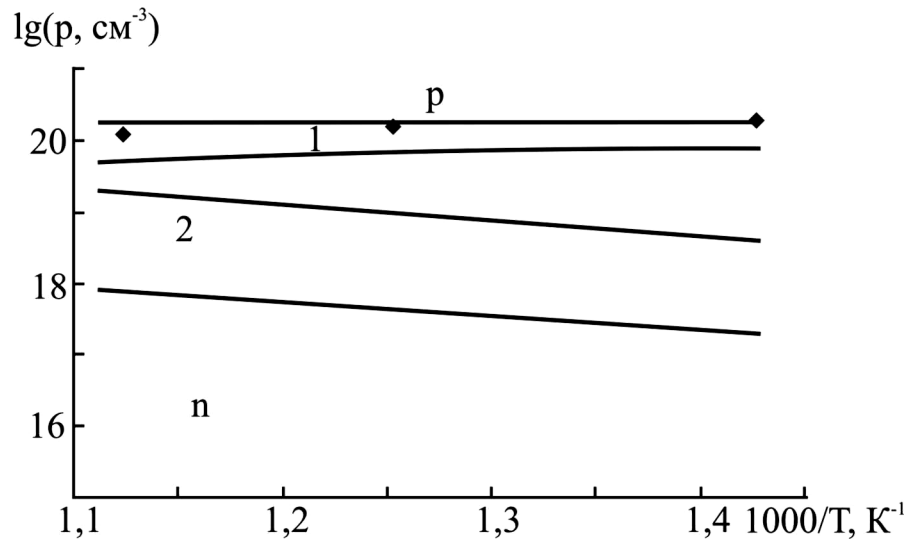


Рис. 4.13. Залежність концентрації електронів n , дірок p і точкових дефектів ($1 - V_{Sn}^{2-}$, $2 - V_{Sn}^{4-}$) у кристалах SnTe при двотемпературному відпалі від температури відпалу T при тиску пари телуру $P_{Te_2} = 1$ Па. Криві – розрахунок [180], точки – експеримент [105].

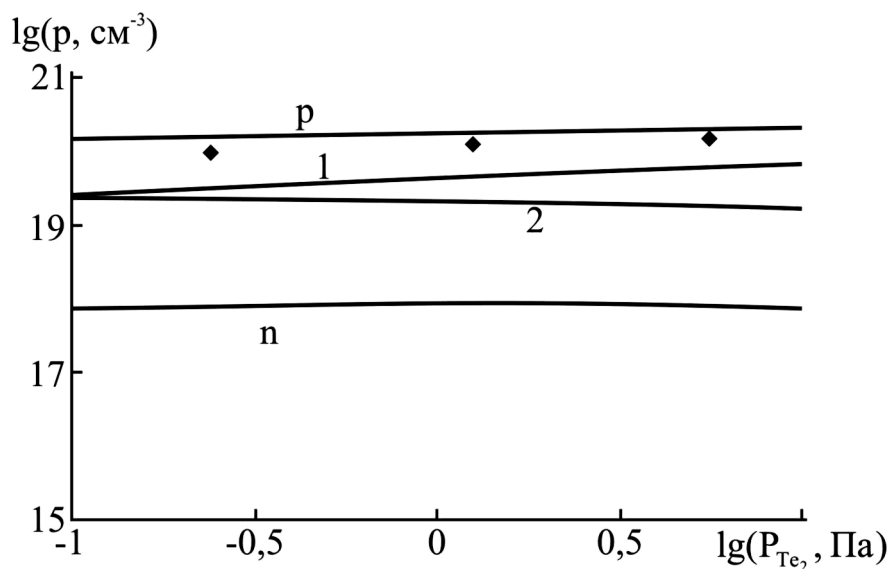
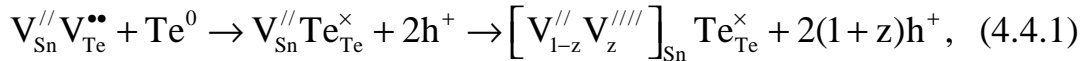


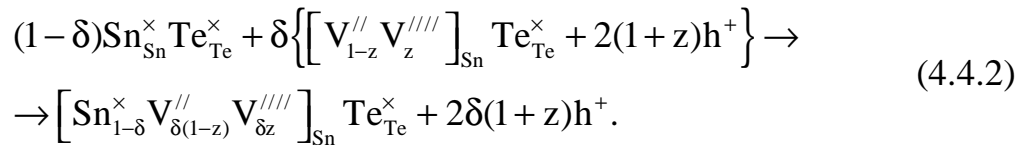
Рис. 4.14. Залежність концентрації електронів n , дірок p і точкових дефектів ($1 - V_{Sn}^{2-}$, $2 - V_{Sn}^{4-}$) у кристалах SnTe при двотемпературному відпалі від тиску пари телуру P_{Te_2} для температури відпалу $T = 909$ К. Криві – розрахунок [180], точки – експеримент [105].

4.4. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного стану телуриду

Кристалоквазіхімічний кластер p-SnTe (надлишок телуру в межах області гомогенності) за умови існування дво- та чотирьохкратно йонізованих вакансій в катіонній підґратці $V_{Sn}^{2-} \rightarrow (V_{1-z}^{2-})_{Sn} + (V_z^{4-})_{Sn} + 2zh^+$ буде представлений як:



а кристалоквазіхімічна формула p-SnTe запишеться наступним чином:



Тут δ – відхилення від стехіометричного складу в основній матриці на боці телуру, z – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій стану (рис. 4.15).

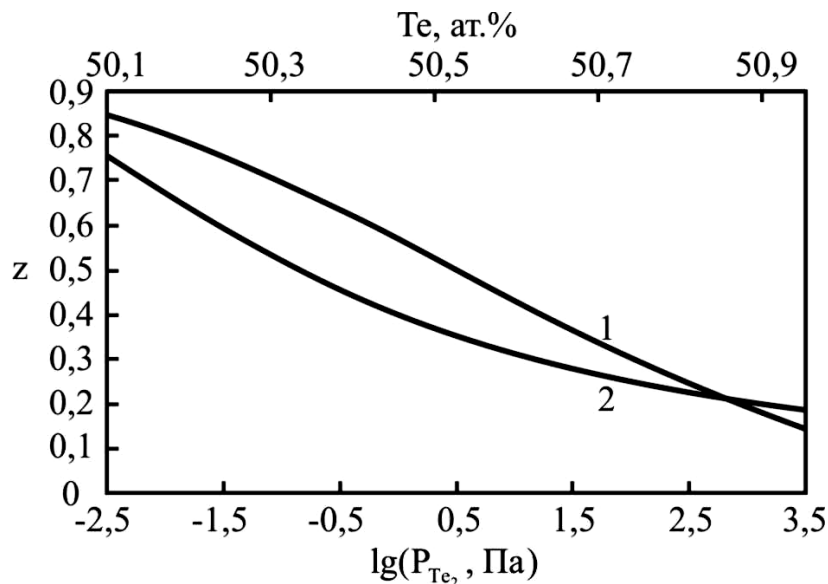


Рис. 4.15. Залежність коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану вакансій стану від парціального тиску пари телуру (1) та вмісту телуру (2) в кристалах SnTe при $T = 1000$ К [181].

На основі кристалоквазіхімічної формули (4.4.2) можна розрахувати концентрацію точкових дефектів і вільних носіїв заряду, а також холлівську концентрацію від величини відхилення від стехіометрії на боці телуру.

Так, рівняння електронейтральності, згідно (4.4.2), буде:

$$q_{V_{Sn}^{//}} [V_{Sn}^{//}] + q_{V_{Sn}^{////}} [V_{Sn}^{////}] = p. \quad (4.4.3)$$

Тут:

$$\begin{aligned} p &= 2A\delta(1+z); \\ [V_{\text{Sn}}^{//}] &= A\delta(1-z); \\ [V_{\text{Sn}}^{////}] &= A\delta z; \\ n_{\text{H}} &= 2A\delta(1+z); \\ q_{V_{\text{Sn}}^{//}} &= 2, \quad q_{V_{\text{Sn}}^{////}} = 4. \end{aligned} \quad (4.4.4)$$

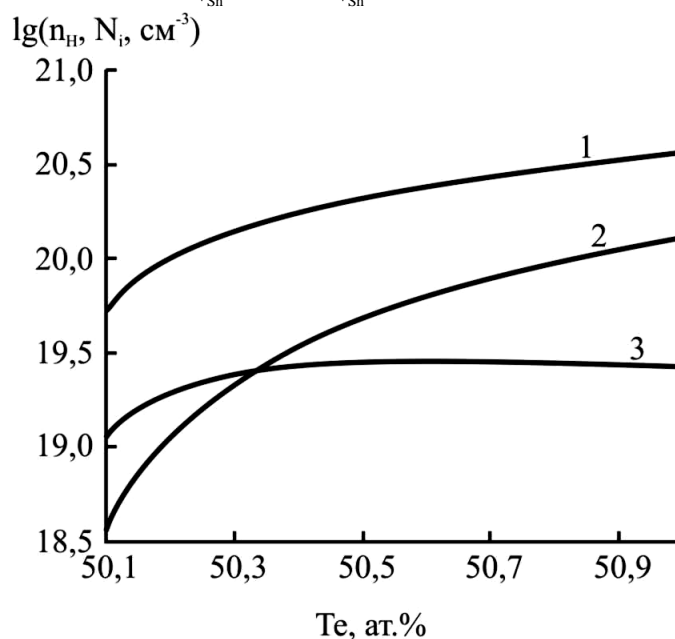


Рис. 4.16. Залежність концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв струму від атомної частки телуру в кристалах SnTe: 1 – n_{H} , 2 – V_{Sn}^{2-} , 3 – V_{Sn}^{4-} [181].

Результати розрахунку наведено на рис. 4.16. Зі збільшенням атомної частки телуру зростає холлівська концентрація носіїв (рис. 4.16 – крива 1) та концентрація двозарядних вакансій стануму V_{Sn}^{2-} (рис. 4.16 – крива 2). Концентрація V_{Sn}^{4-} при збільшенні вмісту Te змінюються незначно (рис. 4.16 – крива 3). З метою уточнення виду переважаючих дефектів, їх зарядового стану та перевірки результатів розрахунку, пов'язаних із відхиленням від стехіометрії, проведено вимірювання рентгенівської та пікнометричної густин, на основі яких обчислено концентрацію вакансій, згідно:

$$N_{\text{V}} = \frac{M_{\text{Ф}} \left(\frac{1}{\rho_{\pi}} - \frac{1}{\rho_{\text{x}}} \right)}{4 / 3\pi R^3 V_{\text{M}}}, \quad (4.4.5)$$

де $M_{\text{Ф}}$ – формульна маса нестехіометричного SnTe, ρ_{π} , ρ_{x} – пікнометрична і рентгенівська густини.

Рентгенівська густина чисельно рівна:

$$\rho_x = \frac{AZ}{N_A} \cdot \frac{1}{V_0} \quad (\text{г/см}^3), \quad (4.4.6)$$

де A – молярна маса; Z – кількість атомів у елементарній комірці; N_A – стала Авогадро; V_0 – об'єм елементарної комірки (см^3); R – октаедричний радіус атома стануму ($1,52 \text{ \AA}$), V_M – молярний об'єм SnTe ($38,093$ – $37,156 \text{ см}^3$ при $50,0$ – $50,9$ ат.% Te відповідно).

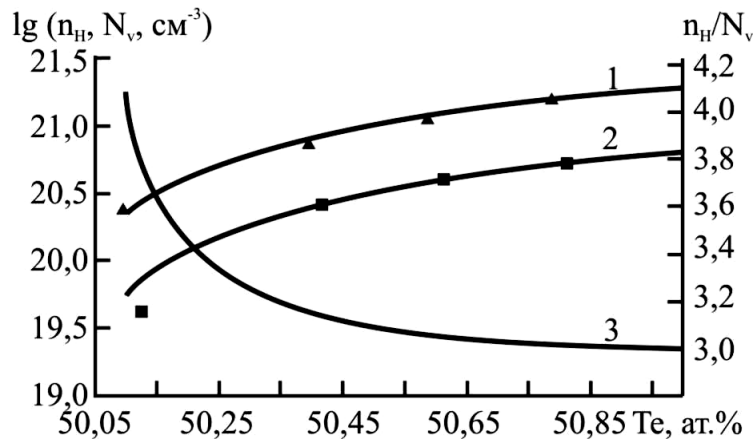


Рис. 4.17. Залежності концентрації носіїв струму (1 – p), концентрації вакансій стануму (2 – $[V_{\text{Sn}}]$) та кількості носіїв на одну вакансію (3 – $n_{\text{H}}/[V_{\text{Sn}}]$) від вмісту телуру [181].

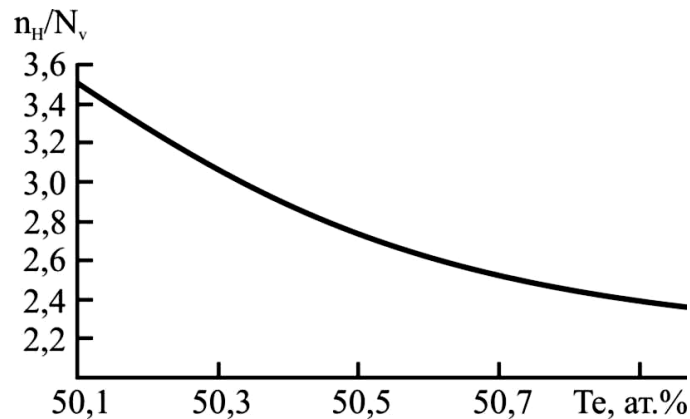


Рис. 4.18. Теоретично розрахована залежність кількості носіїв, що припадають на одну вакансію стануму ($n_{\text{H}}/N_{V_{\text{Sn}}}$) від вмісту телуру [181].

На основі холлівських вимірювань проведено розрахунок кількості носіїв, що припадають на одну вакансію (n_{H}/N_v), із врахуванням відхилення від стехіометрії. Аналогічний розрахунок проведено на основі кристалоквазіхімічних даних, які визначають аналітичні залежності концентрації вакансій V_{Sn}^{2-} і V_{Sn}^{4-} та холлівської концентрації носіїв струму n_{H} від вмісту телуру (рис. 4.18).

Результати експерименту і розрахунків для станум телуриду представлені на рис. 4.17 і 4.18. Із наведених даних видно, що при

лінійному зростанні концентрації дірок (рис. 4.17 – крива 1) зі збільшенням вмісту телуру у межах області гомогенності сполуки SnTe зростає концентрація вакансій (рис. 4.17 – крива 2). При цьому кількість носіїв, які припадають на одну вакансію ($n_H / N_{V_{Sn}}$) суттєво залежить від вмісту телуру (рис. 4.17 – крива 3).

Відмітимо також, що якщо при незначному відхиленні від стехіометричного складу на боці телуру домінують чотиризарядні вакансії стануму V_{Sn}^{4-} , то збільшення вмісту надлишкового телуру обумовлює зростання частки двозарядних вакансій V_{Sn}^{2-} (рис. 4.17 – крива 3). Ці результати підтверджуються кристалохімічними розрахунками (рис. 4.18).

4.5. Квазіхімічний аналіз утворення власних точкових дефектів у тонких плівках станум телуриду

При експериментальному дослідженні епітаксійних плівок станум телуриду встановлено діркову провідність матеріалу для всіх використовуваних температурних режимів вирощування (рис. 4.19). Це пов'язано із повним зміщенням на T-x-діаграмі Sn-Te області гомогенності на бік телуру. Із збільшенням температури осадження зменшується концентрація дірок (рис. 4.19, а).

Епітаксійні плівки, одержані при оптимальних температурах осадження ($T_{II} = 570$ K), мають мінімальне значення концентрації дірок ($\sim 7 \cdot 10^{19}$ см⁻³) і характеризуються значними рухливостями носіїв заряду ($0,1$ м²В⁻¹с⁻¹ при 300 K).

Підвищення температури випаровування наважки $T_V = 710$ – 898 K при постійній температурі осадження ($T_{II} = 610$ K) призводить до збільшення концентрації дірок (рис. 4.19, б).

Тиск стануму при використовуваних температурах випаровування SnTe дуже малий ($P_{Sn} < 10^{-10}$ Па). Тому у процесах осадження плівок SnTe металічна компонента суттєвої ролі відігравати не буде. На формування атомної дефектної структури плівок впливатиме телур, який є у парі поряд із молекулами станум телуриду та їх димерами.

Тиск стануму при використовуваних температурах випаровування SnTe дуже малий ($P_{Sn} < 10^{-10}$ Па). Тому у процесах осадження плівок SnTe металічна компонента суттєвої ролі відігравати не буде. На формування атомної дефектної структури плівок впливатиме телур, який є у парі поряд із молекулами станум телуриду та їх димерами.

Тонкі плівки вирощували із парової фази методом гарячої стінки на монокристалічних підкладках із BaF₂, сколотих по площині (111).

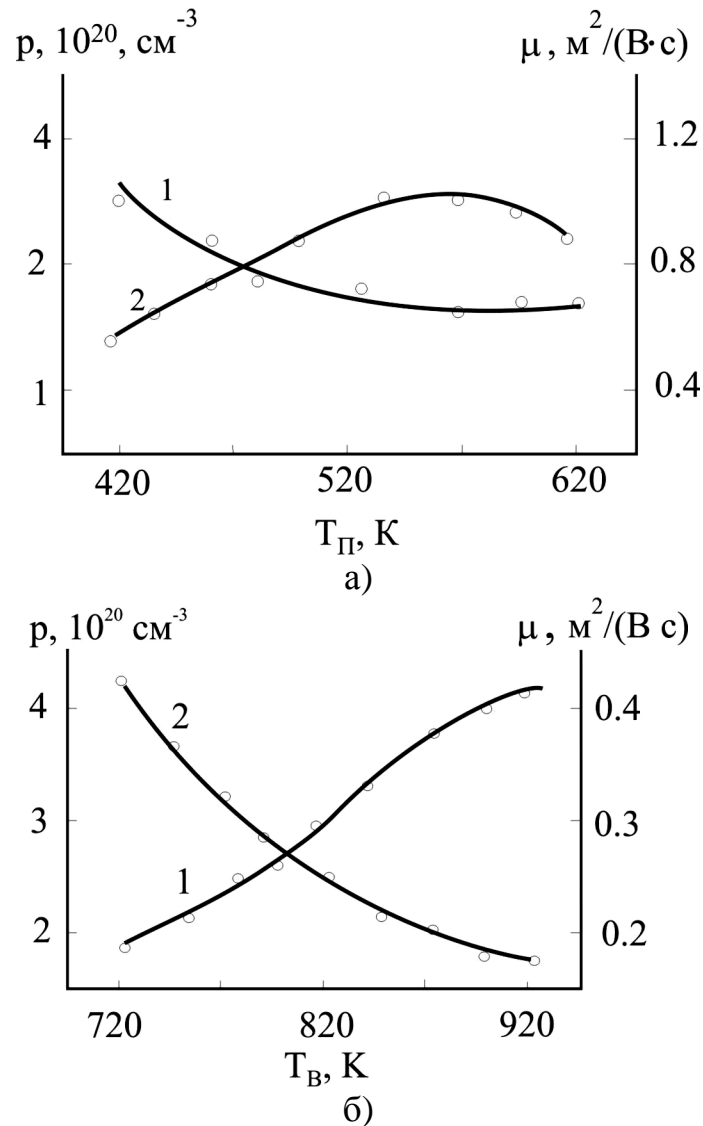


Рис. 4.19. Залежність концентрації дірок p (1) і рухливості μ (2) в плівках станум телуриду від:
 а) температури осадження T_{II} (температура випаровування $T_V = 810 \text{ K}$);
 б) температури випаровування T_V (температура осадження $T_{II} = 610 \text{ K}$) [2].

Процес дефектоутворення можна описати системою квазіхімічних реакцій, наведених у табл. 4.4.

Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$ – константа рівноваги реакції, де K_0 – передекспоненційний множник, що мало залежить від температури, ΔH – ентальпія реакції; P_{Te_2} – парціальний тиск пари телуру; e^- – електрон; h^+ – дірка; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно, «S» – тверде тіло, «V» – пара.

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій за Шоттки, (II) – проникнення атомів телуру з парової фази у плівку з утворенням нейтральної V_{Sn}^0 металічної вакансії, (III)-(V) – йонізацію утворених дефектів. Реакція (VI) описує збудження власної провідності. Реакція (VII) описує сублимацію твердого стану телуриду із розкладом на компоненти. (VIII) – рівняння повної електронейтральності. Слід відмітити, що реакції (I)-(VI) проходять на підкладці і їх константи рівноваги є функціями температури підкладки $T_{\text{п}}$, а реакція (VII) відбувається у випарнику і її константа рівноваги є функцією температури випаровування $T_{\text{в}}$.

Таблиця 4.4

Квazіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у плівках стану телуриду [182]

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см^{-3} , Па)	ΔH , еВ
I	"0" = $V_{\text{Te}}^0 + V_{\text{Sn}}^0$	$K_s = [V_{\text{Sn}}^0] \cdot [V_{\text{Te}}^0]$	$1,1 \cdot 10^{48}$	2,38
II	$\frac{1}{2} \text{Te}_2^{\text{v}} = V_{\text{Sn}}^0 + \text{Te}_{\text{Te}}^0$	$K_{\text{Te}_2, \text{v}} = [V_{\text{Sn}}^0] \cdot P_{\text{Te}_2}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17}$	-0,38
III	$V_{\text{Te}}^0 = V_{\text{Te}}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{\text{Te}}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{\text{Te}}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02
IV	$V_{\text{Sn}}^0 = V_{\text{Sn}}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{\text{Sn}}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{\text{Sn}}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02
V	$V_{\text{Sn}}^0 = V_{\text{Sn}}^{4-} + 4h^+$	$K''_b = [V_{\text{Sn}}^{4-}] \cdot p^4 / [V_{\text{Sn}}^0]$	$2,14 \cdot 10^{64} \cdot T^6$	0,04
VI	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$	0,18
VII	$\text{SnTe}^{\text{s}} = \text{Sn}^{\text{s}} + \frac{1}{2} \text{Te}_2^{\text{v}}$	$K_{\text{SnTe}} = P_{\text{Te}_2}^{1/2}$	$1,75 \cdot 10^7$	1,53
VIIIa	$2[V_{\text{Sn}}^{2-}] + n = 2[V_{\text{Te}}^{2+}] + p$			
VIIIб	$4[V_{\text{Sn}}^{4-}] + 2[V_{\text{Sn}}^{2-}] + n = 2[V_{\text{Te}}^{2+}] + p$			

Система рівнянь (I)-(VIII) (табл. 4.4) дозволяє розрахувати концентрацію вільних носіїв заряду і дефектів. Знайдемо концентрацію дірок, розв'язуючи систему рівнянь (I)-(VIII). Для цього з рівнянь (I)-(VII) знайдемо вирази для вакансій стану $[V_{\text{Sn}}^{2-}]$, $[V_{\text{Sn}}^{4-}]$ і телуру $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ через константи рівноваги K і концентрацію дірок p :

$$[V_{Sn}^{2-}] = K'_b K_{Te_2, V} K_{SnTe} \cdot p^{-2}; \quad (4.5.1)$$

$$[V_{Sn}^{4-}] = K''_a K_{Te_2, V} K_{SnTe} \cdot p^{-4}; \quad (4.5.2)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a K_S (K_i^2 K_{Te_2, V} K_{SnTe})^{-1} \cdot p^2. \quad (4.5.3)$$

Вираз для концентрації електронів знайдемо з (VI):

$$n = K_i / p. \quad (4.5.4)$$

Якщо припустити, що при вирощуванні плівок станум телуриду утворюються двократно йонізовані дефекти за Шотткі (вакансії стануму V_{Sn}^{2-} і телуру V_{Te}^{2+}), концентрацію дірок знайдемо, підставляючи одержані вирази в рівняння електронейтральності (VIIa), при цьому одержимо рівняння четвертого степеня:

$$Ap^4 + Bp^3 - Cp - D = 0. \quad (4.5.5)$$

Тут

$$\begin{aligned} A &= 2K'_a K_S (K_{Te_2, V} K_i^2 K_{SnTe})^{-1}; \\ B &= 1; \quad C = K_i; \\ D &= 2K'_b K_{Te_2, V} K_{SnTe}. \end{aligned} \quad (4.5.6)$$

У випадку переважання у плівках SnTe двозарядних дефектів за Шотткі ($V_{Sn}^{2-} - V_{Te}^{2+}$) і чотиризарядних вакансії стануму V_{Sn}^{4-} концентрацію дірок знайдемо, розв'язуючи рівняння електронейтральності (VIIIб), при цьому одержимо рівняння п'ятого степеня:

$$Ap^5 + Bp^4 - Cp^2 - Dp + F = 0. \quad (4.5.7)$$

Тут

$$\begin{aligned} A &= 2K'_a K_S (K_i^2 K_{Te_2, V} K_{SnTe})^{-1}; \\ B &= 1; \quad C = K_i + K_{Te_2, V} K_{SnTe} K_b; \\ D &= 2K'_b K_{Te_2, V} K_{SnTe}; \quad F = 4K''_b K_{Te_2, V} K_{SnTe}. \end{aligned} \quad (4.5.8)$$

Холлівську концентрацію дірок p_H знайдемо з виразу:

$$p_H = p - K_i / p. \quad (4.5.9)$$

Деякі результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури підкладки T_{II} , температури випаровування T_B і парціального тиску пари телуру P_{Te_2} наведено на рис. 4.20–4.28.

З графіків видно, що з підвищенням температури підкладки T_{II} при постійних температурі випаровування T_B і парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} концентрація дірок p зменшується (рис. 4.20), що якісно узгоджується з експериментом. Розрахунок концентрації дефектів показав, що у плівках SnTe вакансії телуру V_{Te}^{2+} утворюються у незначних кількостях (на графіках не показано) і концентрація носіїв струму визначається в

основному концентрацією вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ та $[V_{Sn}^{4-}]$. При цьому зі збільшенням температури підкладки при постійних температурі випаровування T_B і парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} концентрація двократно йонізованих вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ спадає, а чотирикратно йонізованих $[V_{Sn}^{4-}]$ – зростає (рис. 4.20), тому й їх відношення $k = [V_{Sn}^{2-}]/[V_{Sn}^{4-}]$ зменшується (рис. 4.21).

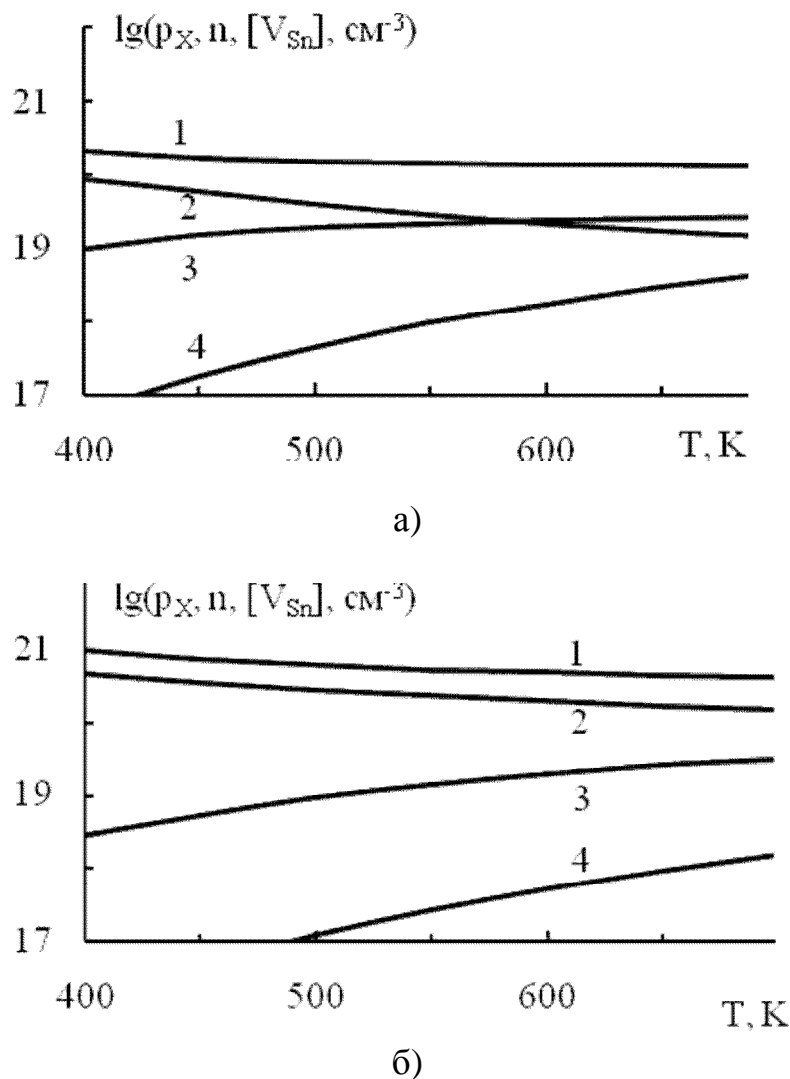


Рис. 4.20. Залежності концентрації дірок p (1), електронів (4), вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) та $[V_{Sn}^{4-}]$ (3) в плівках станум телуриду від температури підкладки T_{II} при температурі випаровування $T_B = 800$ К і парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру: а) 10^{-3} Па, б) 10 Па [183].

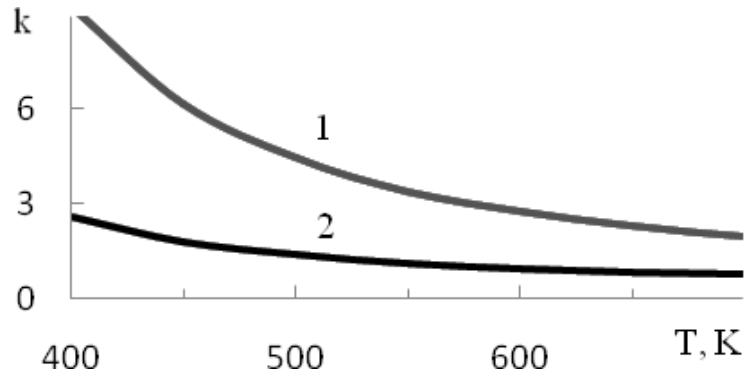


Рис. 4.21. Залежності відношення концентрацій вакансій стануму $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4-}]$ в плівках станум телуриду від температури підкладки T_{Π} при температурі випаровування $T_B = 800$ К і парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} : 1 – 10 Па, 2 – 10^{-3} Па [183].

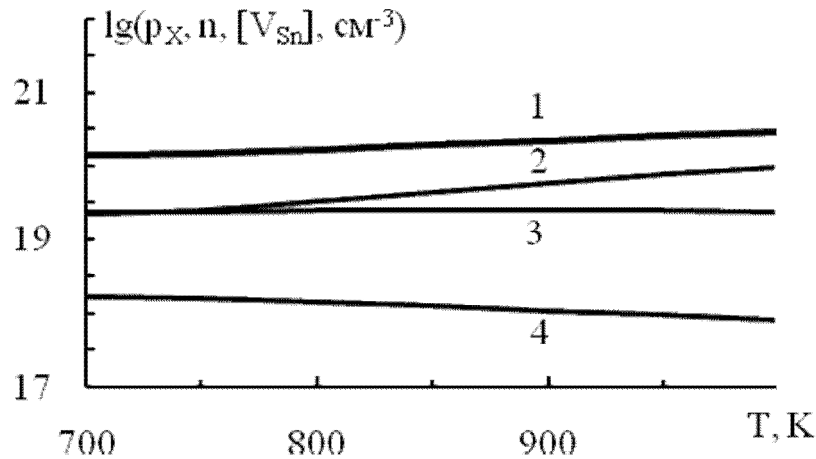


Рис. 4.22. Залежності концентрації дірок p (1), електронів (4), вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) та $[V_{Sn}^{4-}]$ (3) в плівках станум телуриду від температури випаровування T_B при температурі підкладки $T_{\Pi} = 600$ К і парціальному тиску пари телуру $P_{Te_2} = 10^{-3}$ Па [183].

Збільшення температури випаровування T_B при низьких значеннях парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру і незмінній температурі підкладки T_{Π} призводить до незначного зростання концентрації дірок p (рис. 4.22), що також якісно узгоджується з експериментом. Концентрації вакансій стануму при цьому зростають, а концентрації вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ і електронів n спадають (рис. 4.22). Причому, концентрація двократно йонізованих вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$

зростає в більшій мірі, ніж чотирикратно йонізованих $[V_{Sn}^{4-}]$, тому й їх відношення $k = [V_{Sn}^{2-}]/[V_{Sn}^{4-}]$ зростає (рис. 4.24, крива 2).

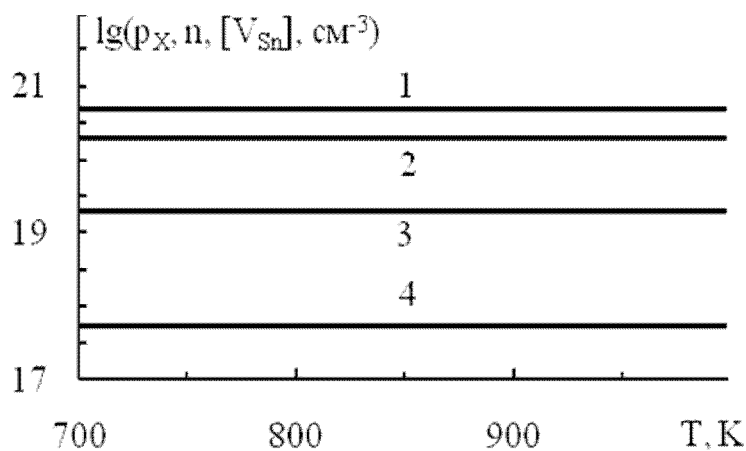


Рис. 4.23. Залежності концентрації дірок p (1), електронів (4), вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) та $[V_{Sn}^{4-}]$ (3) в плівках станум телуриду від температури випаровування T_B при температурі підкладки $T_{II} = 600$ К і парціальному тиску пари телуру $P_{Te_2} = 10$ Па [183].

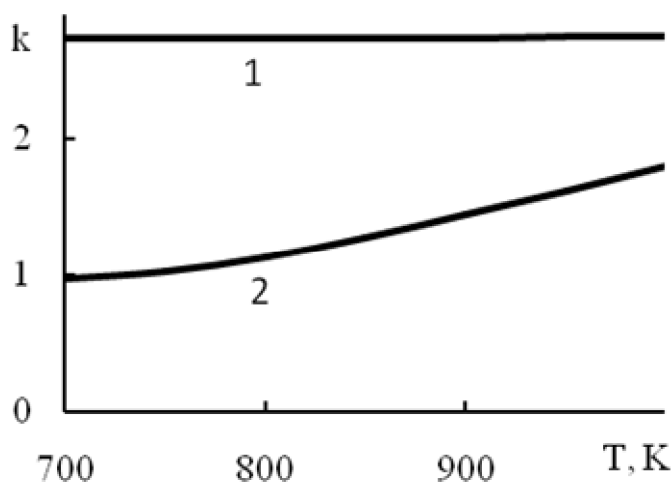


Рис. 4.24. Залежності відношення концентрації вакансій стануму $k = [V_{Sn}^{2-}]/[V_{Sn}^{4-}]$ в плівках станум телуриду від температури випаровування T_B при температурі підкладки $T_{II} = 600$ К і парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} : 1 – 10 Па, 2 – 10^{-3} Па [183].

Зміна температури випаровування T_B при високих значеннях парціального тиску пари телуру P_{Te_2} і сталій температурі підкладки T_{II} істотно не впливає на концентрацію як дефектів (вакансій $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$,

$[V_{Te}^{2+}]$), так і вільних носіїв заряду (дірок p і електронів n) (рис. 4.23). Зрозуміло, що і відношення $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4-}]$ при цьому залишається незмінним (рис. 4.24, крива 1).

Зміна парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при постійній температурі підкладки T_{II} і температурі випаровування T_B та при малих значеннях тиску телуру ($P_{Te_2} < 10^{-3}$ Па) не впливає на концентрацію вільних носіїв заряду і дефектів (рис. 4.25). Подальше ж збільшення парціального тиску пари телуру призводить до зростання концентрації дірок p та двократно йонізованих вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ і спадання концентрації чотирикратно йонізованих вакансій стануму $[V_{Sn}^{4-}]$, вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ та електронів n . Відношення концентрації вакансій стануму $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4-}]$ також залишається незмінним при малих значеннях тиску телуру P_{Te_2} і зростає при подальшому його збільшенні (рис. 4.27). Область, де концентрації вільних носіїв заряду і дефектів не залежать від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру, розширюється із збільшенням температури випаровування T_B (рис. 4.25, 4.26).

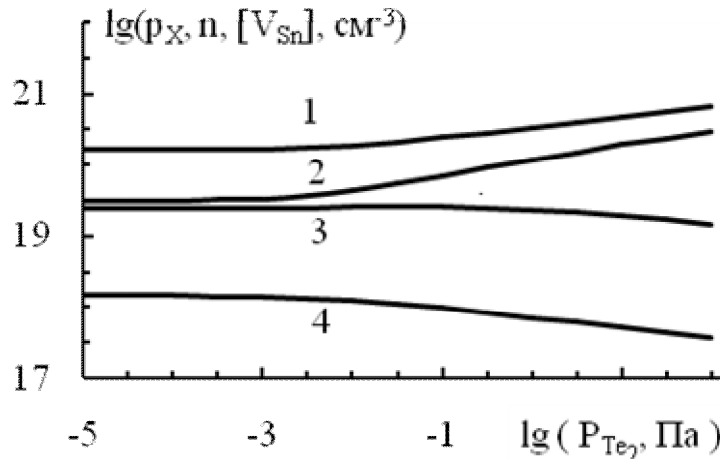


Рис. 4.25. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (4), вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) та $[V_{Sn}^{4-}]$ (3) у плівках станум телуриду від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі підкладки $T_{II} = 600$ К і температурі випаровування $T_B = 800$ К [183].

Такі особливості баричних залежностей для плівок SnTe пояснюються тим, що при низьких тисках телуру P_{Te_2} додаткового джерела

тиск телуру в системі визначається температурою випаровування T_B (рівняння VII, табл. 4.4).

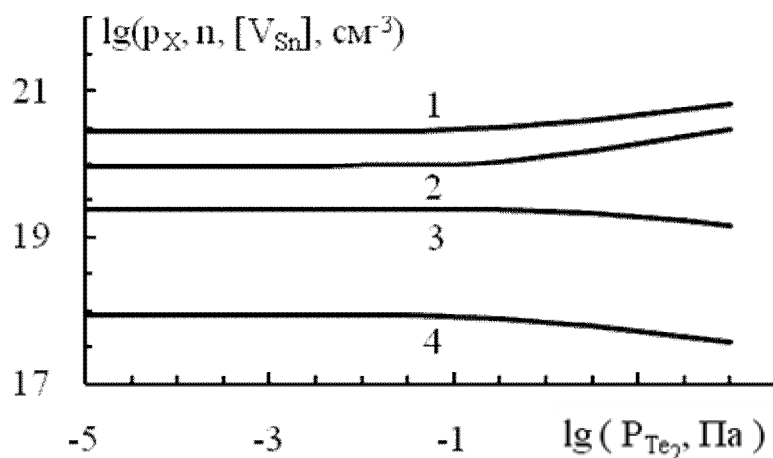


Рис. 4.26. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (4), вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) та $[V_{Sn}^{4-}]$ (3) у плівках станум телуриду від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі підкладки $T_{\Pi} = 600$ К і температурі випаровування $T_B = 1000$ К [183].

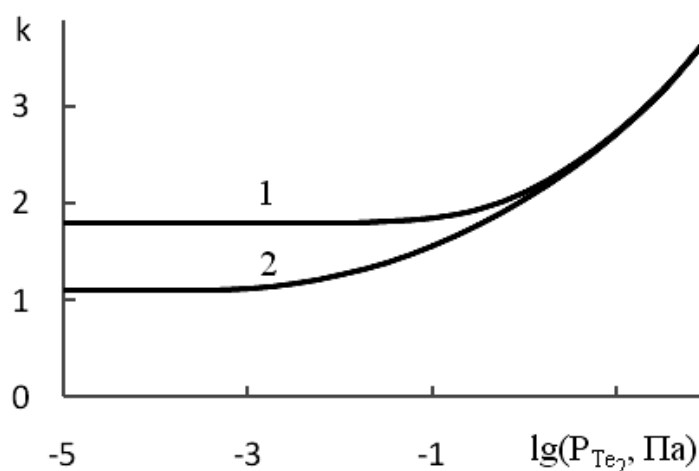


Рис. 4.27. Залежності відношення концентрацій вакансій стануму $k = [V_{Sn}^{2-}]/[V_{Sn}^{4-}]$ у плівках станум телуриду від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі підкладки $T_{\Pi} = 600$ К і температурі випаровування T_B , К: 1 – 1000, 2 – 800 [183].

Таким чином, у плівках станум телуриду, вирощених при низьких значеннях температури підкладки T_{Π} і високих значеннях парціального тиску, будуть переважати двократно йонізовані вакансії стануму $[V_{Sn}^{2-}]$. У плівках, вирощених при високих значеннях температури підкладки T_{Π} і

низьких значеннях парціального тиску пари телуру P_{Te_2} , будуть переважати чотирикратно йонізовані вакансії стануму $[V_{Sn}^{4-}]$. Області переважання чотирикратно $[V_{Sn}^{4-}]$ чи двократно $[V_{Sn}^{2-}]$ йонізованих вакансій стануму при температурі випаровування $T_B = 800$ К показані на рис. 4.28.

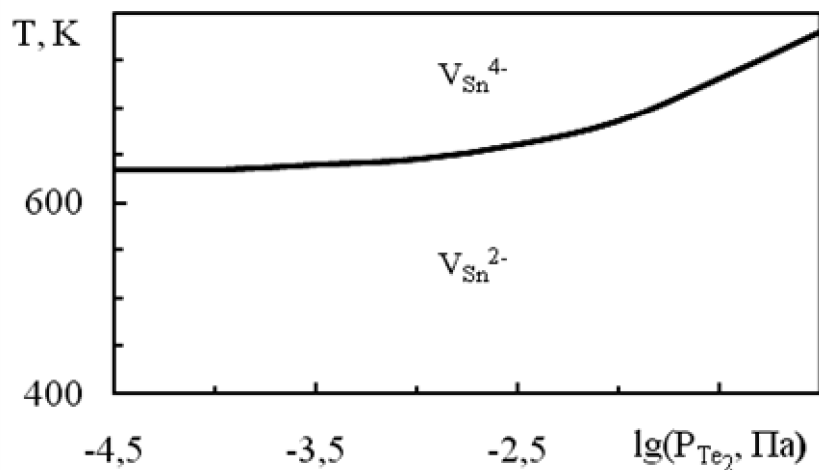


Рис. 4.28. Области переважання чотирикратно $[V_{Sn}^{4-}]$ і двократно $[V_{Sn}^{2-}]$ йонізованих вакансій стануму на $T - P_{Te_2}$ діаграмі. Температура випаровування $T_B = 800$ К [183].

РОЗДІЛ 5. ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У ЛЕГОВАНОМУ СТАНУМ ТЕЛУРИДИ

5.1. Кристалохімічний аналіз можливого розташування легуючих елементів у кристалічній структурі SnTe

При цьому аналізі виходять з кристалохімічної відповідності або невідповідності домішкових атомів і позицій, які вони можуть займати в кристалі основної матриці. Цей принцип передбачає одночасно як розмірну, так і електронну відповідність.

Розмірна відповідність являє собою виконання умов стабільності кристалічної структури, які мають місце тільки при певних співвідношеннях розмірів домішкових атомів і позиції, яку вони заміщають.

Розглянемо можливу локалізацію домішкових і надстехіометричних атомів, що входять у кристалічну структуру типу NaCl, якою володіє SnTe. У бездефектній ґратці структури NaCl всі тетраедричні порожнини вільні, а октаедричні порожнини підґратки телуру зайняті катіонами. Отже, надстехіометричні чи домішкові атоми можуть заміщати атоми кристалічної структури SnTe, в цьому випадку говорять про твердий розчин заміщення, або розміщатися в тетраедричних порожнинах, у цьому випадку утворюється твердий розчин типу вкорінення.

Якщо домішковий йон чи атом буде мати менший радіус у порівнянні з йонами оточення, то кулонівська енергія взаємодії буде слабкою. Якщо ж домішковий атом буде нейонізованим, то зв'язок з оточенням буде визначатися пружними силами, і енергія зв'язку в цьому випадку також буде невеликою. У результаті цього положення домішкового атома малого розміру у вузлі кристалічної ґратки є нестійким.

Якщо радіус домішкового атома чи йона перевищує радіус атома, що заміщається, то заміщення є можливим, особливо при відхиленні від стехіометрії. При цьому розмірна умова заміщення приймає вигляд $r'_d = r$, де r'_d – радіус домішки, r – радіус вузлового атома.

Співставлення радіусів дозволило оцінити можливість розміщення домішок у різних кристалографічних позиціях станум телуриду. Електронна структура та радіуси матричних і домішкових атомів наведені в табл. 5.1.

Внаслідок переважання йонного зв'язку в SnTe для оцінки можливої локалізації домішок в даній сполуці розглядали її як кристал зі стопроцентним йонним зв'язком, а тому значення r_i домішок при аналізі співставляли з йонними радіусами октаедричних і тетраедричних порожнин. Результати такого співставлення представлені на рис. 5.1.

Таблиця 5.1

Електронна структура і радіуси матричних та легуючих атомів

Елементи	Sn $5s^25p^2$	Te $5s^25p^4$	Ga $4s^24p^1$	In $5s^25p^1$	Tl $6s^26p^1$	Sb $5s^25p^3$	Bi $6s^26p^3$
Радіуси, Å							
Атомні	1,62	1,60	1,41	1,66	1,71	1,59	1,70
Ковалентні	1,41	1,36	1,26	1,44	1,48	1,36	1,46
Йонні*	$\frac{1,22(^{2+})}{1,05}$	$\frac{2,21}{1,90}$	$\frac{1,11(^{1+})}{0,81}$	1,30 ($^{1+}$)	$\frac{1,47(^{1+})}{1,30}$	$\frac{0,90(^{3+})}{0,62}$	$\frac{1,03}{0,96}$
	$\frac{0,79(^{4+})}{0,65}$		$\frac{0,62(^{3+})}{0,59}$	$\frac{0,92(^{3+})}{0,80}$	$\frac{1,05(^{3+})}{0,81}$		
Окта-едричний	1,52	1,64	1,16	1,27	1,64	1,67	1,72
Тетра-едричний	1,40	1,46			1,55	1,55	

* – у чисельнику наведені максимальні значення йонних радіусів за Бацановим, у знаменнику – мінімальні значення за Полінгом

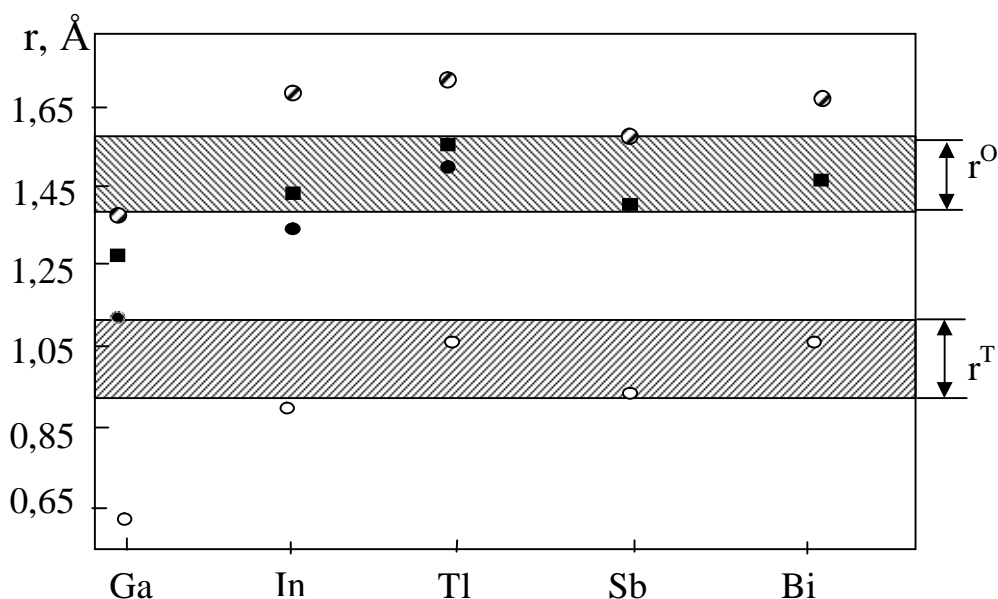


Рис. 5.1. Радіуси легуючих домішок і позицій можливого їх розміщення в кристалічній ґратці SnTe: r^T , r^O – максимальні радіуси тетраедричної і октаедричної порожнин у підґратці телуру, ● – радіус йона в електровалентному стані 1^+ , ○ – радіус йона в електровалентному стані 3^+ , < – ковалентний радіус домішки, ⊙ – атомний радіус домішки.

З даних рис. 5.1 видно, що всі легуючі елементи в зарядовому стані $3+$ за своїми радіусами більше підходять для розміщення в тетрапорожнинах підгратки телуру, тобто їм властиво утворювати тверді розчини типу вкорінення; в атомному та $1+$ зарядовому станах – в октаедричних порожнинах щільної упаковки атомів телуру, за винятком йона галію, тобто йони чи атоми індію, талію, стибію і бісмуту здатні утворювати тверді розчини типу заміщення.

Внаслідок різного електровалентного стану власного катіона в нестехіометричному SnTe можливі різні процеси взаємодії (заміщення) в підгратці стануму при входженні домішкових атомів у структуру матриці. В припущенні стопроцентної йонності співставлення відповідних радіусів для координаційного числа 6 має вигляд, показаний на рис. 5.2.

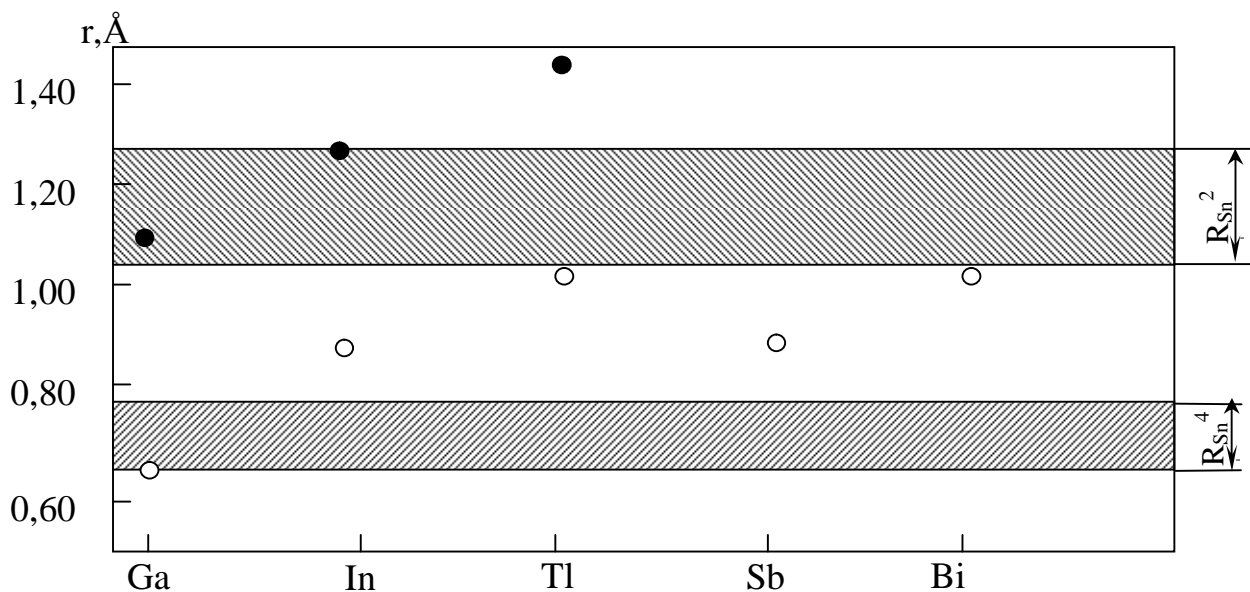


Рис. 5.2. Співвідношення радіусів йонів легуючих домішок з йонізованим катіонним оточенням у структурі монокристала SnTe (радіус йона легуючої домішки в електровалентному стані: ● – $1+$, ○ – $3+$).

Як видно з рис. 5.2, йони Ga^{3+} , In^{3+} , Sb^{3+} можуть заміщати станум у зарядовому стані $4+$, а йони Ga^{1+} , In^{1+} , Tl^{1+} , Tl^{3+} , Bi^{3+} , згідно умови заміщення, можуть заміщати матричний катіон у зарядовому стані $2+$.

5.2. Легування станум телуриду галієм

У відповідності з даними ізотерми розчинності в системі Sn-Ga-Te межа області гомогенності відповідає ~ 1 ат.% Ga [184]. В інтервалі малих концентрацій домішки галію (до 0,1 ат.%) концентрація вільних носіїв р-типу зростає (рис. 5.3 – крива 4), мікротвердість має тенденцію до зростання (рис. 5.3 – крива 1), а коефіцієнт термо-е.р.с., теплопровідність і рухливість спадають (рис. 5.3 – криві 3, 5, 6). Поза межами даної області

концентрація дірок, їх рухливість і коефіцієнт теплопровідності практично не змінюються (рис. 5.3 – криві 4, 5, 6), а коефіцієнт термо-е.р.с. і питома електропровідність спадають (рис. 5.3 – криві 2, 3).

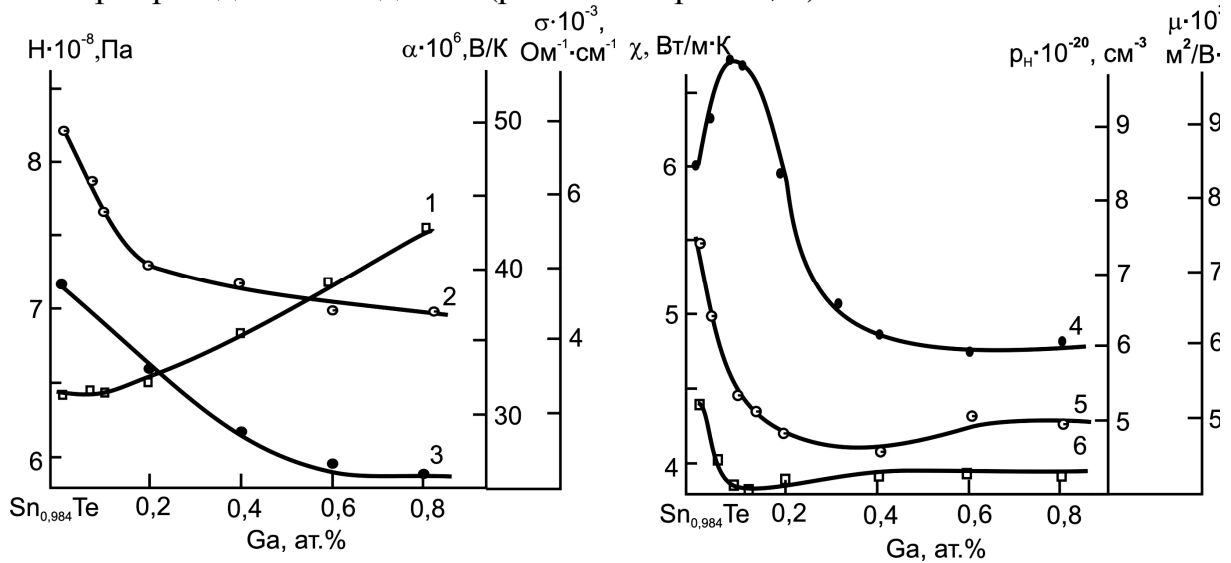


Рис. 5.3. Залежності мікротвердості (H – 1), електропровідності (σ – 2), коефіцієнта термо-е.р.с. (α – 3), холлівської концентрації носіїв заряду (ρ_n – 4), загальної теплопровідності (χ – 5) та рухливості носіїв (μ – 6) від вмісту галію у SnTe .

Зміна рентгенівської та пікнометричної густин, а також розрахована концентрація катіонних вакансій представлені на рис. 5.4.

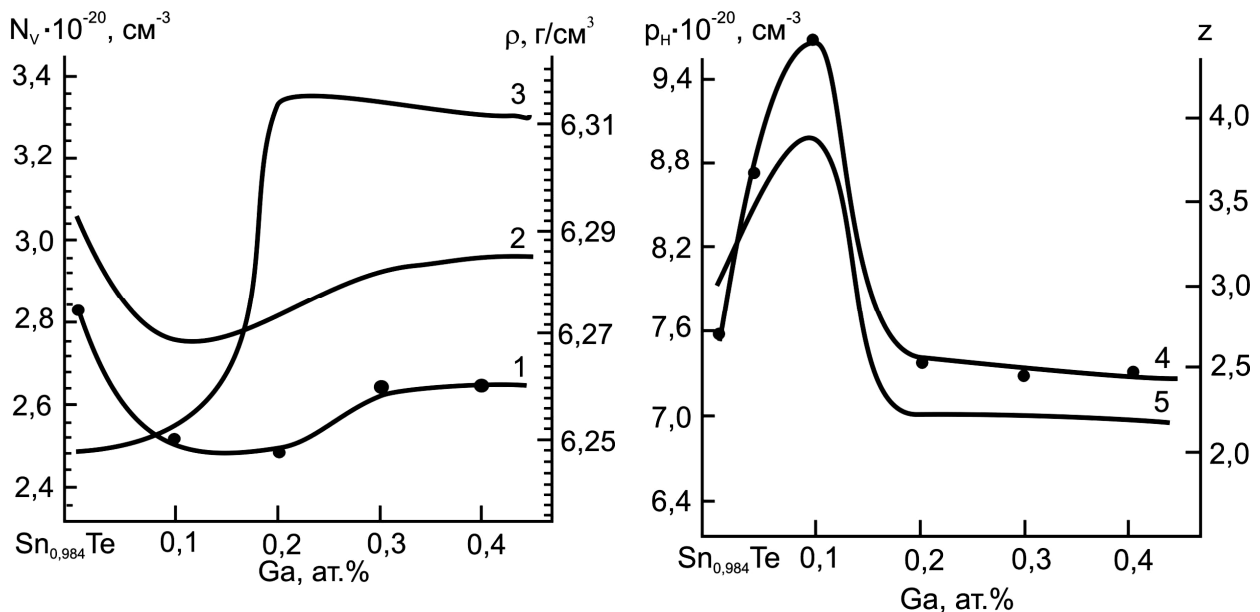
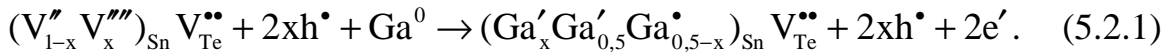
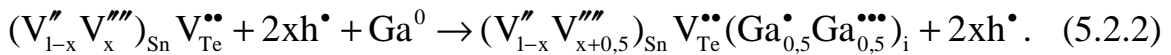


Рис. 5.4. Зміна пікнометричної (ρ_π – 1), рентгенівської (ρ_x – 2) густин, концентрації вакансій (N_V – 3), вільних носіїв заряду (ρ_n – 4) та кількості носіїв заряду на одну вакансію (z – 5) у $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$ від атомного вмісту домішки галію.

Дефектну підсистему легованого станум телуриду можна пояснити за допомогою кристалоквазіхімічного підходу [185]. Суть методу полягає у накладанні кристалохімічної формули легуючої домішки (Ga^0) на антиструктуру основної матриці ($[V_{1-x}'' V_x''']_{Sn} V_{Te}^{2+} + 2xh^\bullet$), що веде до утворення кристалоквазіхімічного кластера. При заміщенні галієм вакансій стануму отримуємо кластер:



Вкорінення галію в кристалічну ґратку SnTe відбувається за реакцією:



Суміщення даних кластерів із основною матрицею нестехіометричного SnTe ($[Sn_{1-\alpha}^\times V_{(1-x)\alpha}'' V_{\alpha x}''']_{Sn} Te_{Te}^\times + 2\alpha(1+x)h^\bullet$) показує можливі варіанти утворення дефектів при легуванні галієм.

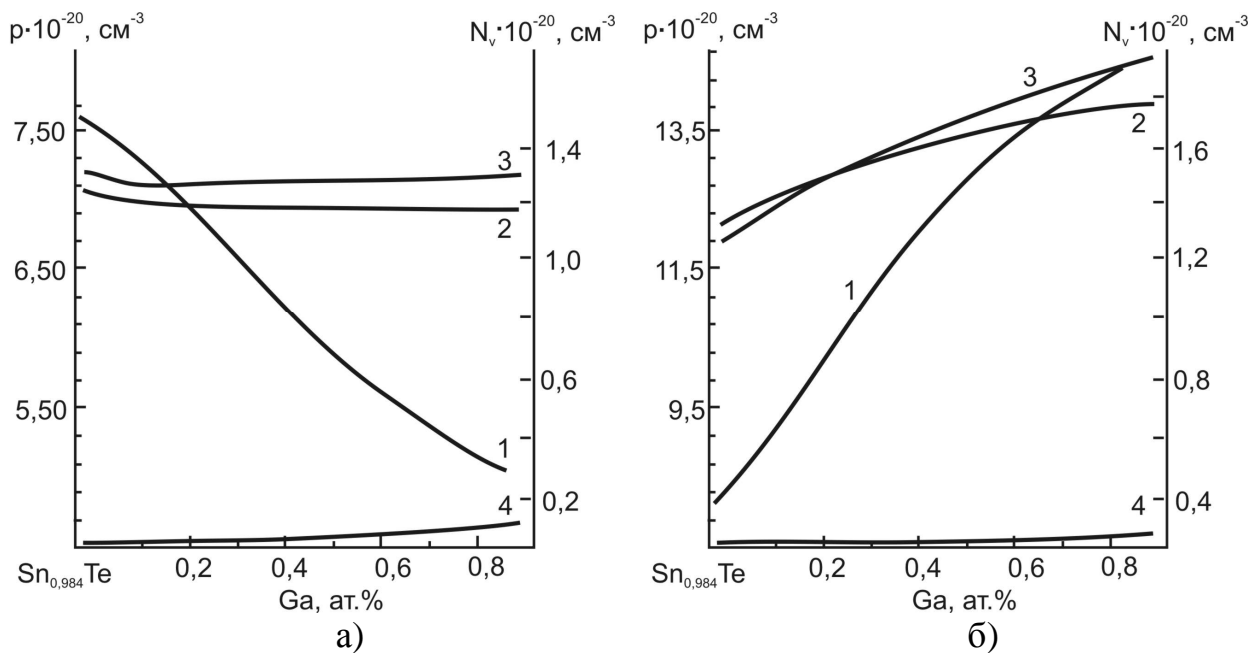


Рис. 5.5. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду $(p - 1)$, двозарядних вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ ($N_v - 2$), чотиризарядних вакансій стануму $[V_{Sn}^{4-}]$ ($N_v - 3$) та аніонних вакансій $[V_{Te}^{2+}]$ ($N_v - 4$) у $Sn_{0,984}Te$ від вмісту галію для механізмів: а) заміщення; б) вкорінення.

Механізм заповнення атомами галію катіонних вакансій описуватиметься таким кристалоквазіхімічним рівнянням:

$$\begin{aligned}
& (1-y) \left[\left[\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times} \text{V}_{(1-x)\alpha}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha x}^{\prime\prime\prime} \right]_{\text{Sn}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2\alpha(1+x)h^{\bullet} \right] + \\
& + y \left[(\text{Ga}'_x \text{Ga}'_{0,5} \text{Ga}^{\bullet}_{0,5-x})_{\text{Sn}} \text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet} + 2xh^{\bullet} + 2e' \right] \rightarrow \\
& (\text{Sn}_{(1-\alpha)(1-y)}^{\times} \text{Ga}'_{y(0,5+x)} \text{Ga}^{\bullet}_{y(0,5-x)} \text{V}_{\alpha(1-x)(1-y)}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha x(1-y)}^{\prime\prime\prime})_{\text{Sn}} (\text{Te}_{1-y}^{\times} \text{V}_y^{\bullet\bullet})_{\text{Te}} + \\
& + (2\alpha(1+x)(1-y) + 2xy)h^{\bullet} + 2ye'.
\end{aligned} \tag{5.2.3}$$

Концентраційні залежності вакансій та вільних носіїв заряду при такому механізмі показані на рис. 5.5, а.

Реакція вкорінення проходить за рівнянням

$$\begin{aligned}
& (1-y) \left[\left[\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times} \text{V}_{(1-x)\alpha}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha x}^{\prime\prime\prime} \right]_{\text{Sn}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2\alpha(1+x)h^{\bullet} \right] + \\
& + y \left[(\text{V}_{1-x}^{\prime\prime} \text{V}_{x+0,5}^{\prime\prime\prime})_{\text{Sn}} \text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet} (\text{Ga}^{\bullet}_{0,5} \text{Ga}^{\bullet\bullet\bullet}_{0,5})_i + 2xh^{\bullet} \right] \rightarrow \\
& (\text{Sn}_{(1-\alpha)(1-y)}^{\times} \text{V}_{(1-x)[\alpha(1-y)+y]}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha x(1-y)+y(0,5+x)}^{\prime\prime\prime})_{\text{Sn}} (\text{Te}_{1-y}^{\times} \text{V}_y^{\bullet\bullet})_{\text{Te}} (\text{Ga}^{\bullet}_{0,5y} \text{Ga}^{\bullet\bullet\bullet}_{0,5y})_i + \\
& + (2\alpha(1+x)(1-y) + 2xy)h^{\bullet}.
\end{aligned} \tag{5.2.4}$$

Розраховані залежності концентрації вакансій і носіїв заряду р-типу від вмісту атомів галію при реакції вкорінення показані на рис. 5.5, б.

Як бачимо з рівнянь (5.2.3) і (5.2.4), дефектність ґратки легованого станум телуриду значно відрізняється від нелегованого (4.4.2), де основними дефектами є дво- та чотиризарядні вакансії стануму. Легування сполуки металічним галієм призводить до перерозподілу концентрацій дво- і чотиризарядних вакансій стануму та утворення двозарядних вакансій телуру $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$.

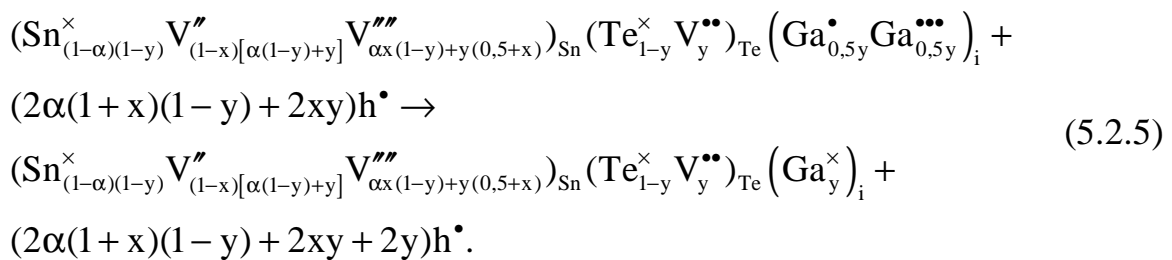
Крім того, заміщення і вкорінення веде до утворення інших видів дефектів – домішкових атомів заміщення і вкорінення відповідно.

Припущення про однакову поведінку металічних вакансій у твердих розчинах різного складу не виправдовує себе. Як правило, при цьому змінюється положення атомів у ґратці, структура найближчого оточення, появляється можливість взаємодії легуючих складових як з вакансіями, так і з атомами основних компонентів матеріалу [186].

Виходячи з рівняння повної електронейтральності для нестехіометричного станум телуриду $\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times} \text{Te}^{2-} \rightarrow \text{Sn}_{1-2\alpha}^{2+} \text{Sn}_{\alpha}^{4+} \text{Te}^{2-}$, на катіонних позиціях знаходяться як дво-, так і чотиризарядні йони стануму (Sn^{2+} , Sn^{4+}). При легуванні SnTe металічним галієм відбувається його взаємодія з атомами і вакансіями основної матриці, внаслідок чого має місце перерозподіл зарядів між компонентами кристала. Йони Sn^{4+} , як більш електронегативні, приєднують електрони від нейтральних атомів галію і відновлюються до основного стану Sn^{2+} , чим зумовлюють появу чотиризарядних вакансій стануму $\text{V}_{\text{Sn}}^{4-}$. Між атомами галію в сполуці SnTe відбувається перерозподіл зарядів, унаслідок якого в основній матриці вони перебувають у двох зарядових станах – Ga^+ і Ga^{3+} (s^2p^- і sp^2-

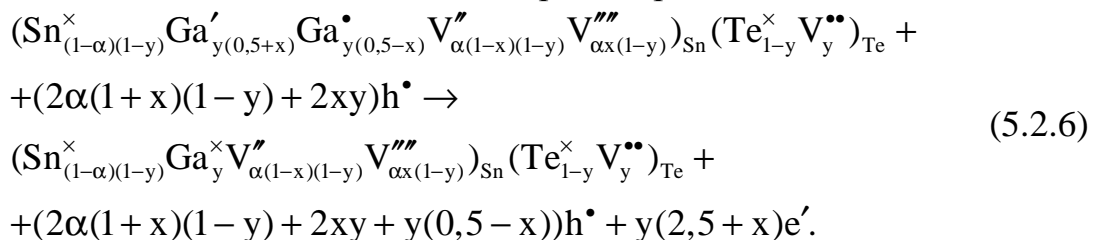
електронна конфігурація). У випадку легування нестехіометричного SnTe галієм основною взаємодією є взаємодія Ga-Te, так як зі станумом цей елемент не утворює хімічних сполук.

Порівняння експериментальних даних і кристалоквазіхімічних рівнянь приводить до висновку, що на початкових стадіях легування переважає механізм вкорінення атомів галію у тетраедричні порожнини кристалічної ґратки станум телуриду, оскільки воно супроводжується збільшенням концентрації акцепторних центрів – аніонних вакансій (V_{Te}^{2+}) і вкоріненого галію $(Ga_{0,5y}^+ Ga_{0,5y}^{3+})_i$, які здатні захоплювати електрони, стаючи електронейтральними (Ga_y^\times) , що і є причиною зростання концентрації вільних носіїв р-типу в даній сполуці:

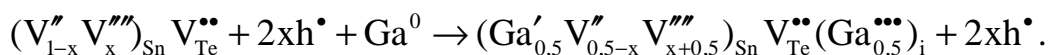


Це підтверджується і даними вимірювання мікротвердості. Малопомітне зростання Н свідчить про вкорінення атомів галію в тетраедричні порожнини, що компенсується утворенням аніонних вакансій (згідно принципу Ле-Шательє). Підтвердженням також є різке зменшення ґраткової теплопровідності і спад холлівської рухливості μ за рахунок розсіювання носіїв заряду на домішкових дефектах (рис. 5.31 – криві 5, 6).

В області концентрацій $> 0,1$ ат.% Ga, очевидно, має місце процес заміщення атомами галію атомів стануму шляхом заповнення катіонних вакансій, що описується рівнянням (5.2.6). Цей процес пояснює спадання концентрації основних носіїв (рис. 5.3 – крива 4) і електропровідності (рис. 5.3 – крива 2), оскільки при цьому відбувається компенсація зарядового стану катіонних вакансій йонами галію, внаслідок чого збільшується кількість домішкових електронів провідності:



Крім цього, розглядався механізм часткового заповнення галієм катіонних вакансій та вкорінення галію у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру, представлений рівнянням:



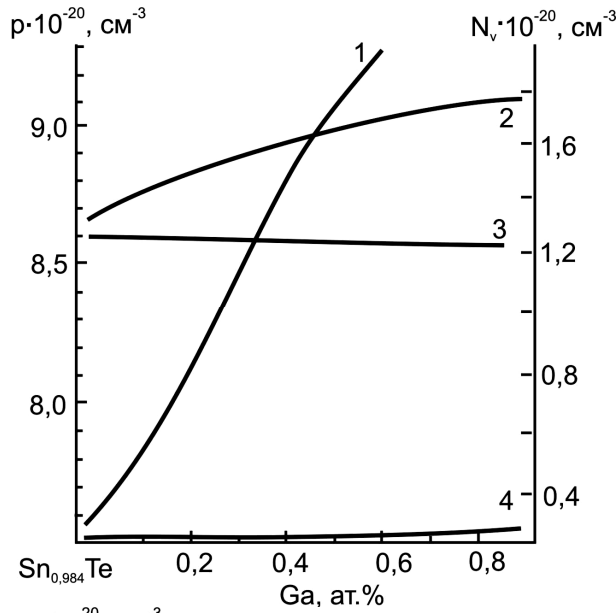


Рис. 5.6. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду $(p - 1)$, двозарядних вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ ($N_V - 2$), чотиризарядних вакансій стануму $[V_{Sn}^{4-}]$ ($N_V - 3$) та аніонних вакансій $[V_{Te}^{2+}]$ ($N_V - 4$) у $Sn_{0,984}Te$ від вмісту галію для механізмів заміщення і вкорінення одночасно.

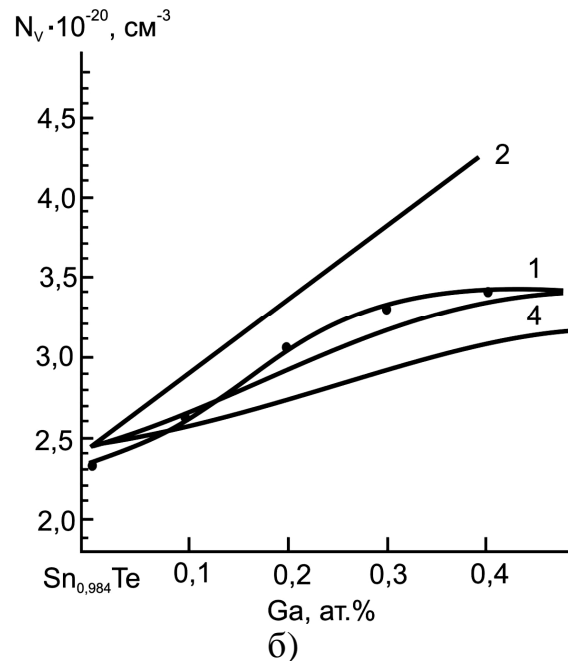
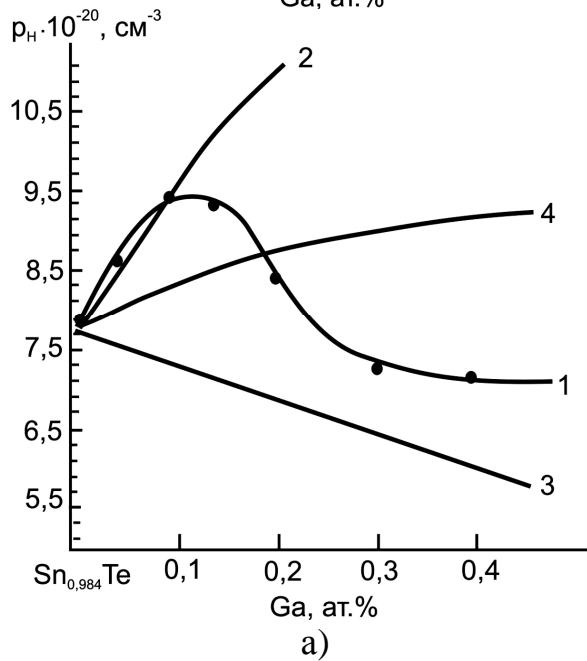


Рис. 5.7. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду (а) і вакансій (б) у легованому монокристалі $Sn_{0,984}Te: Ga$ при різних механізмах входження галію в ґратку: 1 – експеримент, 2 – вкорінення, 3 – заповнення катіонних вакансій, 4 – вкорінення і заміщення вакансій одночасно.

$$\begin{aligned}
 & (1 - y) \left[\left[Sn_{1-\alpha}^{\times} V_{(1-x)\alpha}'' V_{\alpha x}''' \right]_{Sn} Te_{Te}^{\times} + 2\alpha(1 + x)h^{\bullet} \right] + \\
 & + y \left[(Ga'_{0,5} V_{0,5-x}'' V_{x+0,5}''')_{Sn} V_{Te}^{\bullet\bullet} (Ga_{0,5}^{\bullet\bullet\bullet})_i + 2xh^{\bullet} \right] \rightarrow \\
 & (Sn_{(1-\alpha)(1-y)}^{\times} Ga'_{0,5y} V_{\alpha(1-x)(1-y)+y(0,5-x)}'' V_{\alpha x(1-y)+y(0,5+x)}''')_{Sn} (Te_{1-y}^{\times} V_y^{\bullet\bullet})_{Te} (Ga_{0,5y}^{\bullet\bullet\bullet})_i + \\
 & + (2\alpha(1 + x)(1 - y) + 2xy)h^{\bullet}.
 \end{aligned}
 \tag{5.2.7}$$

Концентраційні залежності при цьому носять наступний характер (рис. 5.6).

Процес заліковування ґратки призводить до незначного збільшення загальної теплопровідності і малопомітного зменшення рухливості носіїв заряду (рис. 5.3 – криві 5, 6). Концентраційна залежність α від вмісту Ga в даному інтервалі носить аномальний характер: термо-е.р.с. спадає зі зменшенням концентрації основних носіїв (рис. 5.3 – крива 3), що спостерігалось також в роботі [187].

Проведено співставлення концентрацій вільних носіїв заряду і вакансій, розрахованих за кристалоквазіхімічними рівняннями для різних механізмів входження атомів домішки і визначених експериментально (рис. 5.7).

5.3. Легування станум телуриду індієм

Поведінку In у SnTe досліджували в ряді робіт. У [188] виявлено значну розчинність InTe в SnTe (до 50 мол. % при 630 °C), а в [189] – екстремуми властивостей поблизу 1 мол. % InTe, причому відзначалося, що InTe є добавкою акцепторного типу. Для пояснення спостережуваних властивостей у [190] використана модель двох валентних зон із різною густиною станів. Згідно [189], In_2Te_3 , як і InTe, є акцепторною домішкою, в [191] повідомляється про екстремуми електрофізичних властивостей при ~1 мол. % In_2Te_3 . У [190] показано, що характер зміни властивостей твердих розчинів на основі станум телуриду в системі Sn-In-Te залежить від напряму розрізу в концентраційному трикутнику Гіббса [192].

Розглянемо характер зміни структурних і електрофізичних властивостей SnTe з різним ступенем відхилення від стехіометрії при катіонному заміщенні Sn→In.

Склади синтезованих сплавів відповідали ізоконцентратам із вмістом In 0; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; і 8 ат. % і вмістом Te від 49,9 до 51,1 ат. %. Методика приготування і дослідження сплавів аналогічна, як у роботі [192]. Вимірювання проводили при кімнатній температурі на литих зразках, відпалених при 550°C протягом 250 год. Концентрацію носіїв заряду (ρ) визначали на металокерамічних зразках, підданих аналогічній термообробці, фактор Холла покладали рівним 1 (рис. 5.8).

Орієнтація області гомогенності SnTe близька до напряму на InTe з деяким відхиленням у сторону Te, тобто при заміщенні стануму індієм фаза на основі SnTe залишається односторонньою. У зв'язку з цим можна припустити, що основним типом власних дефектів у SnTe, легуваному In, як і в нелегуваному SnTe, є катіонні вакансії. Переміщення вздовж ізоконцентрат In в сторону Te повинно супроводжуватися збільшенням концентрації вакансій за рахунок зменшення вмісту стануму і індію (в основному Sn) у катіонній підґратці сплавів і, як наслідок, зростанням

концентрації носіїв заряду р-типу. Між іншим, p збільшується тільки вздовж ізоконцентрат 0,25 і 0,5 ат. % In; при 1,0; 2,0 і 3,0 ат. % In залежності p від складу являють собою криві з мінімумом, положення якого відповідає перетину ізоконцентрат з розрізом SnTe-In₂Te₃, а при 4,5 і 8,0 ат. % In p зменшується зі зростанням концентрації Te (рис. 5.8).

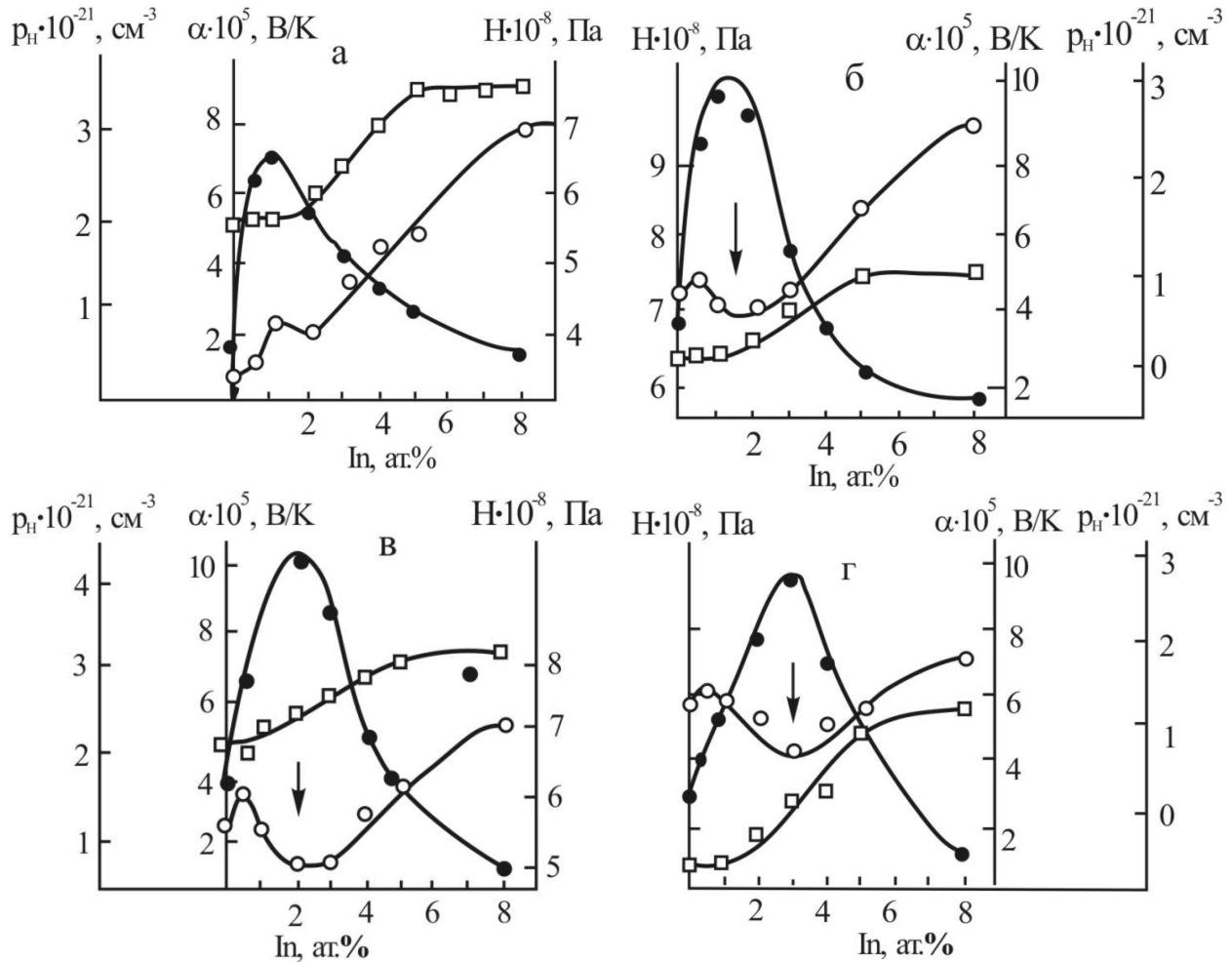


Рис. 5.8. Залежності концентрації носіїв заряду (p – \circ), коефіцієнта термо-е.р.с. (α – \bullet) і мікротвердості (H – \square) для легованого індієм стануму телуриду від вмісту In вздовж ізоконцентрат Te, ат. %: а – 50,2; б – 50,4; в – 50,6; г – 50,8 [192].

Всі досліджені сплави мали провідність р-типу. Вид кривих α – склад вздовж ізоконцентрат In також суттєво залежить від вмісту In (рис. 5.9, а – г): в системі Sn-Te – це крива з максимумом при 50,4 ат. % Te; при 0,25 і 0,5 ат. % In α зменшується в межах області гомогенності; при 1, 2 і 3,0 ат. % In мінімумам p відповідають максимуми α ; при 4,5 і 8 ат. % In α росте із збільшенням концентрації Te.

Значення коефіцієнта термо-е.р.с. (α) для всіх досліджуваних сплавів Sn-In-Te задовільно вкладаються на одну криву, що співпадає з аналогічною кривою для системи Sn-Te при $p > 7,57 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (значення,

що відповідає 50,4 ат. % Te в системі Sn-Te), тобто аномальний (у припущенні простої валентної зони) характер залежності α (ρ) у системі Sn-Te, який у роботі [193] інтерпретувався в рамках двозонної моделі, при легуванні In стає нормальним. Тому можна припустити, що уже при введенні в SnTe 0,25 ат. % In основний внесок у провідність дають «важкі» дірки, ефективна маса яких непомітно змінюється в твердому розчині Sn-In-Te.

Аналіз залежностей H , ρ і α від вмісту In при фіксованому відхиленні від стехіометрії (рис. 5.9) дозволяє виділити в межах області гомогенності SnTe три підобласті: 1) до \sim (0,5–1) ат. % In H практично не змінюється, ρ зростає; 2) в наступній області складів до перетину відповідної ізоконцентрати Te з розрізом SnTe-In₂Te₃ H і α зростають, ρ зменшується; при цьому кожен введений атом індію знижує ρ на 1, відіграючи роль донора; 3) у подальшому α зменшується, ρ зростає, причому кожен атом In дає 1 дірку.

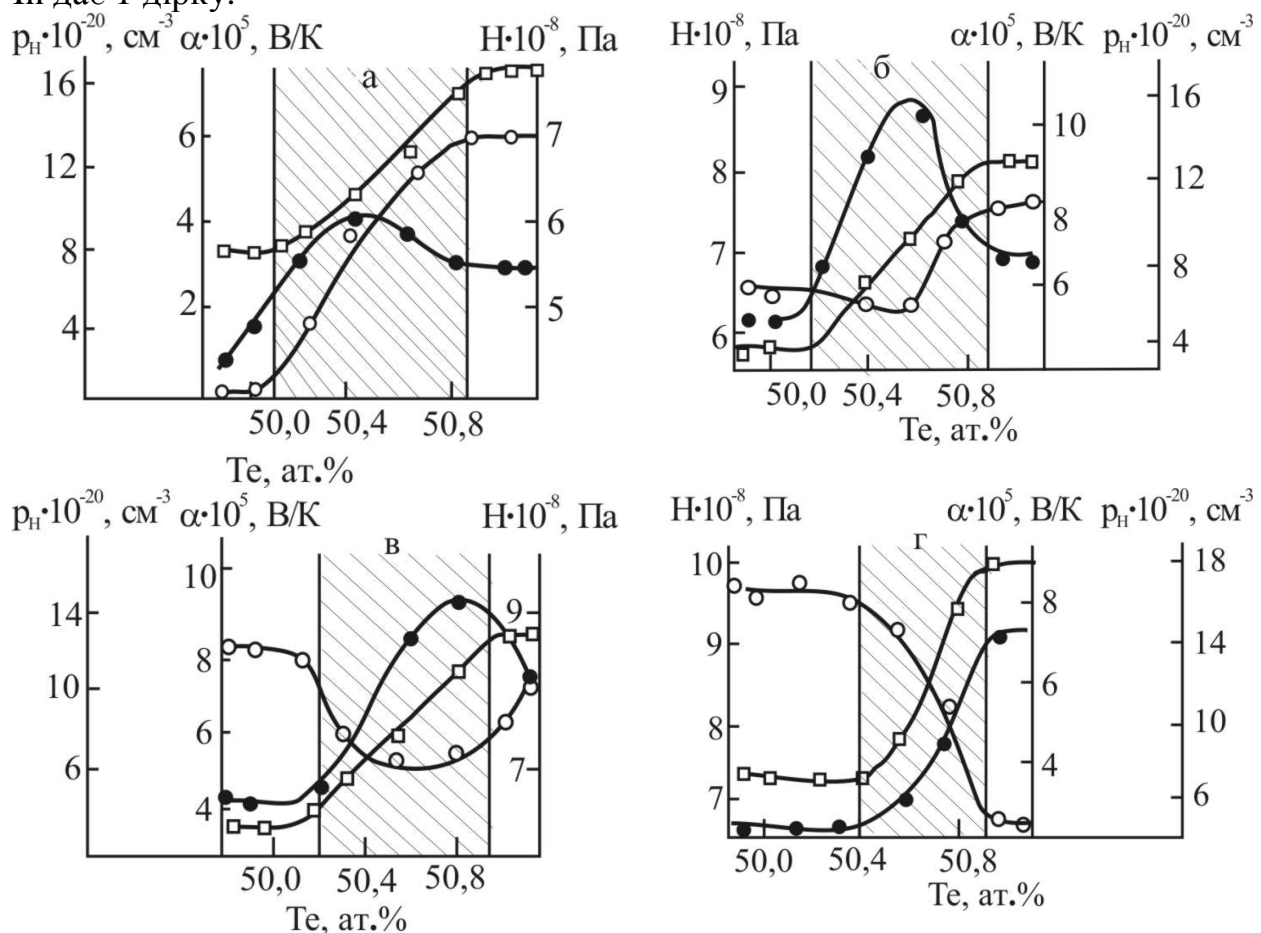


Рис. 5.9. Залежності концентрації носіїв заряду (ρ – \circ), коефіцієнта термо-е.р.с. (α – \bullet) і мікротвердості (H – \square) для p-SnTe від вмісту Te вздовж ізоконцентрат In, ат. %: а – 0; б – 2; в – 3; г – 5 [192].

Таким чином, перетин ізоконцентрати Te з розрізом SnTe-In₂Te₃ супроводжується зміною електричної дії In з донорної на акцепторну, в

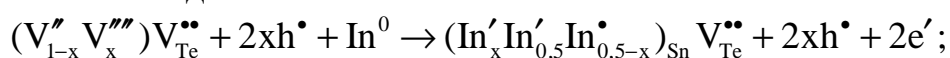
результаті чого на діаграмах склад–властивість (α і p) вказаному розрізу відповідають складки з позитивною (α) і негативною (p) кривизною відповідно. Вздовж розрізів $\text{SnTe-In}_2\text{Te}_3$ і $\text{Sn}_{0,984}\text{Te-In}_2\text{Te}_3$ за межами області малих концентрацій, In (>1 ат.%) p і α практично не змінюється, тобто In_2Te_3 є нейтральною добавкою, в той час як InTe – домішкою акцепторного типу. Сталість H свідчить про часткову компенсацію напруг, які виникають при заміщенні стануму індієм, напругами, що знаходяться в кристалічній ґратці внаслідок наявності катіонних вакансій. Зростання p вказує на акцепторний характер структурних дефектів, що виникають при введенні перших порцій домішки. Природа цих дефектів поки що є незрозумілою.

З аналізу експериментальних даних видно, що перші порції In (до $\sim 0,5$ – 1 ат. %) виявляють акцепторну дію, надалі електрична дія індію, що заміщає станум, а також електровалентність, яку він проявляє, залежать від співвідношення атомів індію в катіонній підґратці сплаву: In веде себе як тривалентний елемент, кожний атом якого постачає один електрон у зону провідності, поки співвідношення кількості атомів індію до кількості структурних вакансій $C_{\text{In}}/C_{\text{V}} > 2$. З подальшим збільшенням концентрації індію ($C_{\text{In}}/C_{\text{V}} < 2$) кожний атом індію постачає одну дірку у валентну зону, відіграючи роль акцептора. Отриманий результат можна інтерпретувати наступним чином. При $C_{\text{In}}/C_{\text{V}} > 2$ у кристалічній ґратці створюються сприятливі умови для утворення молекулярних комплексів In_2Te_3 , у яких, як і в сполуці In_2Te_3 , що кристалізується в структурі типу ZnS , індій заповнює тетрадричні порожнини щільної упаковки атомів телуру, утворюючи sp^3 -гібридні зв'язки і знаходячись у стані In^{3+} . При $C_{\text{In}}/C_{\text{V}} > 2$ поряд з утворенням комплексів In_2Te_3 , атоми індію локалізуються (в стані In^+) у октаедричних пустотах, заміщаючи станум у вузлах кристалічної ґратки. Іншими словами, зміна зарядового стану йонів індію при збільшенні його концентрації пов'язана зі зміною характеру локалізації атомів індію.

Вимірювання рентгенівської і пікнометричної густин у залежності від вмісту легуючої сполуки показує незначну зміну значень даних параметрів (рис. 5.10).

Проведений розрахунок вакансій показує, що на початкових етапах легування концентрація вакансій зростає.

Представлені варіанти взаємодії In зі станум телуридом, згідно кристалоквазіхімічних представлень, описані в роботах [194–197]. Кристалоквазіхімічний опис процесу дефектоутворення при реакції заміщення має вигляд:



$$\begin{aligned}
 & (1-y) \left[\left[\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times} \text{V}_{(1-x)\alpha}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha x}^{\prime\prime\prime} \right]_{\text{Sn}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2\alpha(1+x)h^{\bullet} \right] + \\
 & + y \left[(\text{In}'_{\alpha} \text{In}'_{0,5} \text{In}^{\bullet}_{0,5-x})_{\text{Sn}} \text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet} + 2xh^{\bullet} + 2e' \right] \rightarrow \\
 & (\text{Sn}_{(1-\alpha)(1-y)}^{\times} \text{In}_y^{\times} \text{V}_{\alpha(1-x)(1-y)}^{\prime\prime} \text{V}_{\alpha x(1-y)}^{\prime\prime\prime})_{\text{Sn}} (\text{Te}_{1-y}^{\times} \text{V}_y^{\bullet\bullet})_{\text{Te}} + \\
 & + [2\alpha(1+x)(1-y) + y(0,5+x)]h^{\bullet} + [y(2,5+x)]e'.
 \end{aligned} \tag{5.3.1}$$

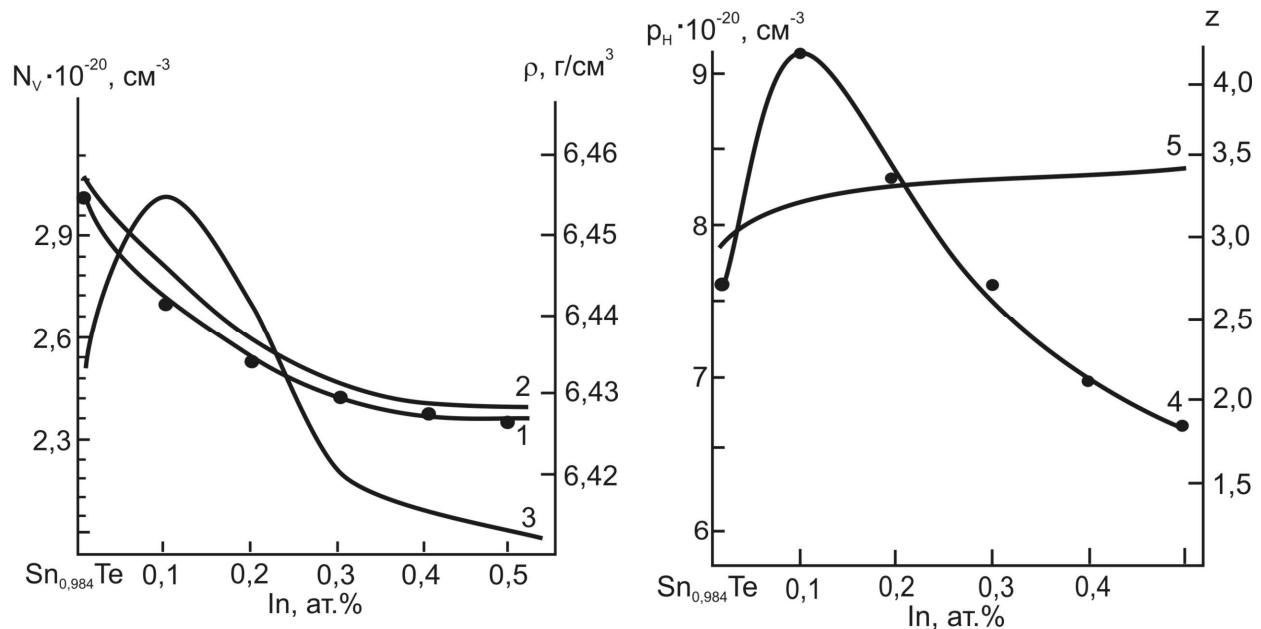
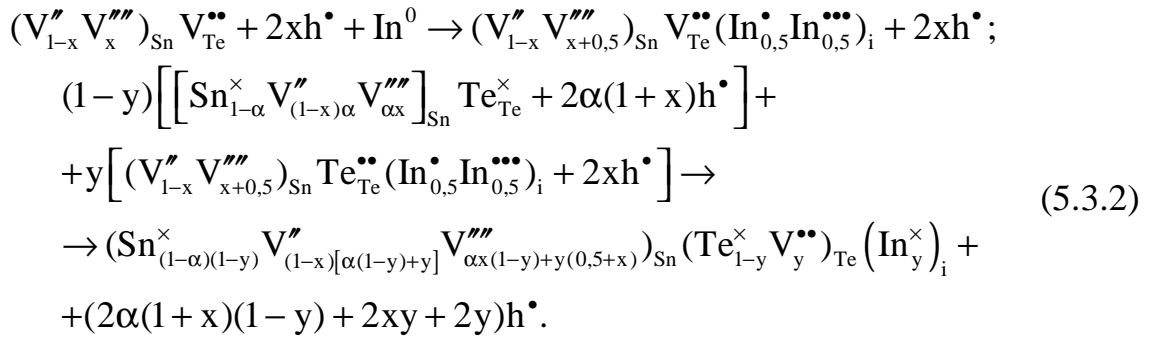


Рис. 5.10. Зміна пікнометричної ($\rho_{\pi} - 1$), рентгенівської ($\rho_x - 2$) густин, концентрації вакансій ($N_V - 3$), вільних носіїв заряду ($\rho_n - 4$) та кількості носіїв заряду на одну вакансію ($z - 5$) для $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}:\text{In}$ від атомного вмісту домішки індію.

Отже, локалізація атомів індію у катіонних вакансіях супроводжується поряд зі зменшенням числа останніх появою і зростанням концентрації аніонних вакансій та дефектів нового типу – домішкових атомів заміщення. Заповнюючи катіонні вакансії, атоми In зменшують концентрацію основних носіїв, проявляючи донорні властивості. Концентраційні залежності дефектів, пов'язаних із механізмом заміщення, подані на рис. 5.39, а. Співставляючи експериментальні і розрахункові, а також дані про октаедричні радіуси атомів Sn, Te, In (табл. 5.5), можна стверджувати, що в області концентрацій $> 0,4$ ат. % In процес заміщення є найбільш ймовірним. Це підтверджується і даними зміни параметра ґратки, зменшення якого дає можливість припустити, що атоми In займають октаедричні порожнини в підґратці Te. Неспівпадання характеру концентраційних залежностей в області малих доз (до $\sim 0,2$ ат. % In) свідчить про інший механізм розчинення домішки в сполуці, а саме – механізм вкорінення. У випадку вкорінення маємо:



Як показує кристалоквазіхімічне рівняння, локалізація атомів індію в тетраедричних порожнинах щільної упаковки атомів телуру супроводжується збільшенням кількості дефектів акцепторного типу в підґратці стануму – чотиризарядних вакансій стануму, що призводить до різкого зростання концентрації носіїв заряду (рис. 5.11, б).

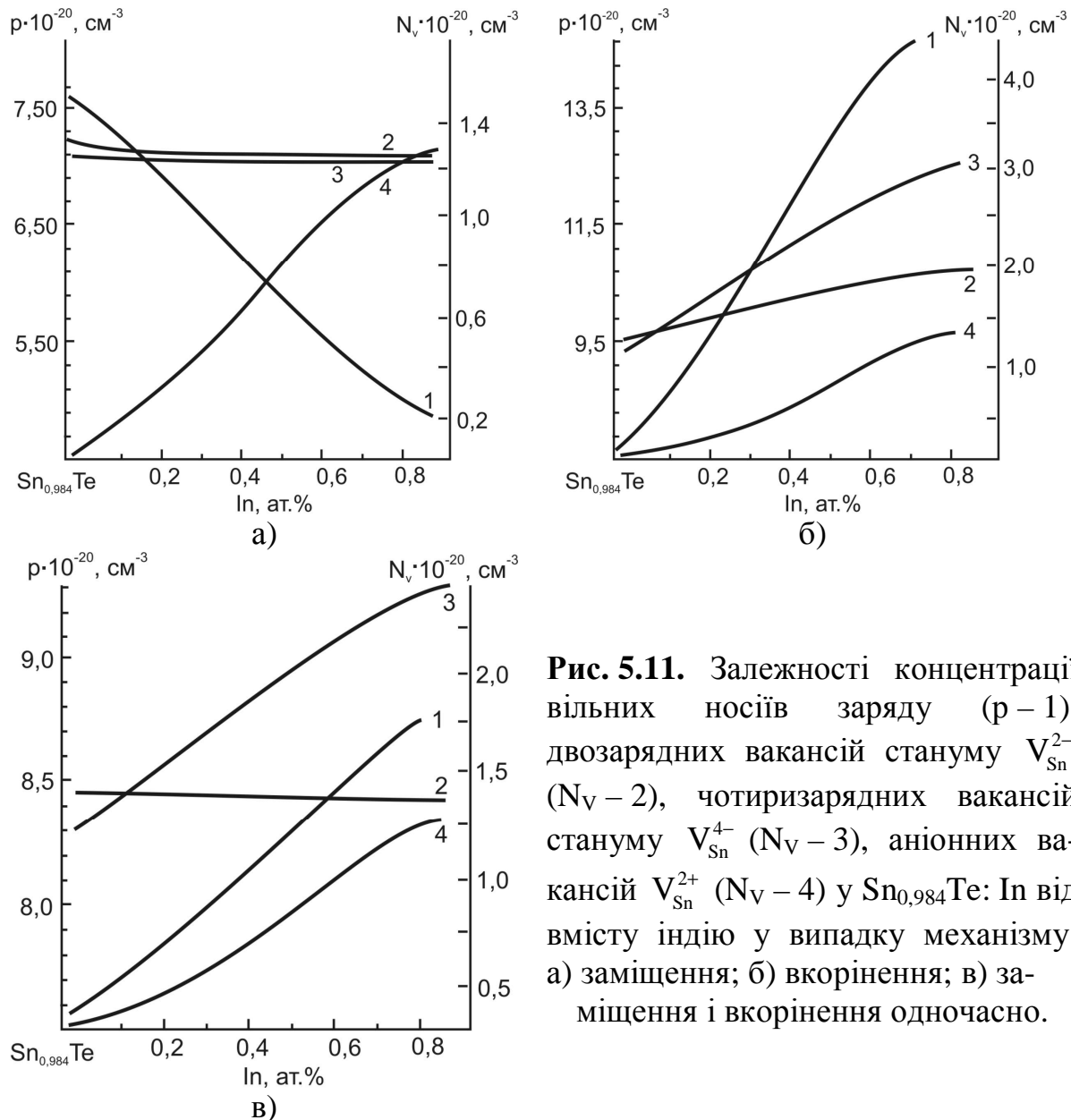
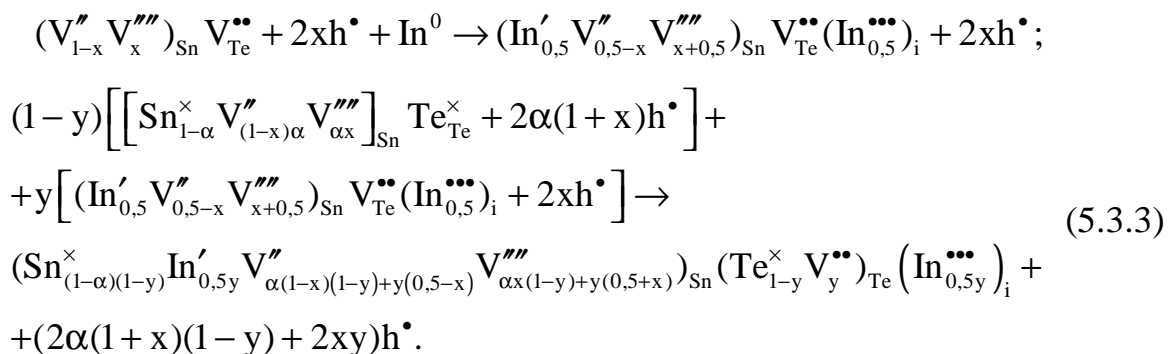


Рис. 5.11. Залежності концентрації вільних носіїв заряду ($p - 1$), двозарядних вакансій стануму V_{Sn}^{2-} ($N_v - 2$), чотиризарядних вакансій стануму V_{Sn}^{4-} ($N_v - 3$), аніонних вакансій V_{Sn}^{2+} ($N_v - 4$) у $\text{Sn}_{0,984}\text{Te} : \text{In}$ від вмісту індію у випадку механізму: а) заміщення; б) вкорінення; в) заміщення і вкорінення одночасно.

Входження атомів In у тетраедричні порожнини є цілком ймовірним, оскільки тетраедричний радіус його дорівнює $0,92 \cdot 10^{-8}$ м. Даний процес переважає на початкових стадіях введення індію (до $\sim 0,2$ ат. % In), про що свідчить різке зростання параметра ґратки.

На даний час немає єдиної думки щодо зарядового стану домішки індію в структурі напівпровідників типу $A^{IV}B^{VI}$. У літературі аналізуються можливості реалізації різних зарядових станів атомарного індію (In^+ , In^{2+} , In^{3+}). Очевидно, входячи в матрицю нестехіометричного SnTe атомарний індію змінює свій зарядовий стан за рахунок наявності в матриці поряд із Sn^{2+} також Sn^{4+} , що підтверджується даними мессбауерівської спектроскопії [198]. Крім цього, використовуючи дані параметра ґратки і октаедричні радіуси стануму і телуру, можна сказати, що сума октаедричних радіусів дещо перевищує міжатомні відстані ($3,18$ і $3,15 \cdot 10^{-8}$ м). Це розходження знаходить пояснення, якщо припустити, що в даній сполуці існують дво- і чотиривалентні йони стануму. Аналізуючи концентраційні залежності на ділянках від $0,2$ ат. % до $0,4$ ат. % In і співставляючи радіуси йонів вкорінення та вакансій ($r_{In^{+3}} = 0,92 \cdot 10^{-8}$ м, $r_{V_{Sn}} = 0,66 \cdot 10^{-8}$ м), можна припустити, що тут мають місце обидва механізми дефектоутворення одночасно (рис. 5.11, в).



З метою проведення більш точного аналізу процесів дефектоутворення на основі експериментальних даних холлівської концентрації носіїв, рентгенівської, пікнометричної густин і теоретичних розрахунків проводилась оцінка процесів дефектоутворення у твердому розчині $Sn_{0,984}Te-In$.

На рис. 5.12 показані концентраційні залежності носіїв заряду р-типу та сумарної кількості вакансій.

У ході проведення експериментальних і теоретичних досліджень процесів дефектоутворення в нестехіометричному станум телуриді показано, що металічний індію, входячи в нестехіометричний SnTe, проявляє змінну валентність, перебуваючи в двох зарядових станах (In^+ , In^{3+}), співвідношення між якими обумовлюється як ступенем відхилення від стехіометрії, так і вмістом самого індію. У випадку $Sn_{0,984}Te$ домішка індію диспропорціонує за рівнянням $2In^0 \rightarrow In^+ + In^{3+}$. Змінний зарядовий

стан йонів індію є причиною різної локалізації даного елемента у кристалічній ґратці.

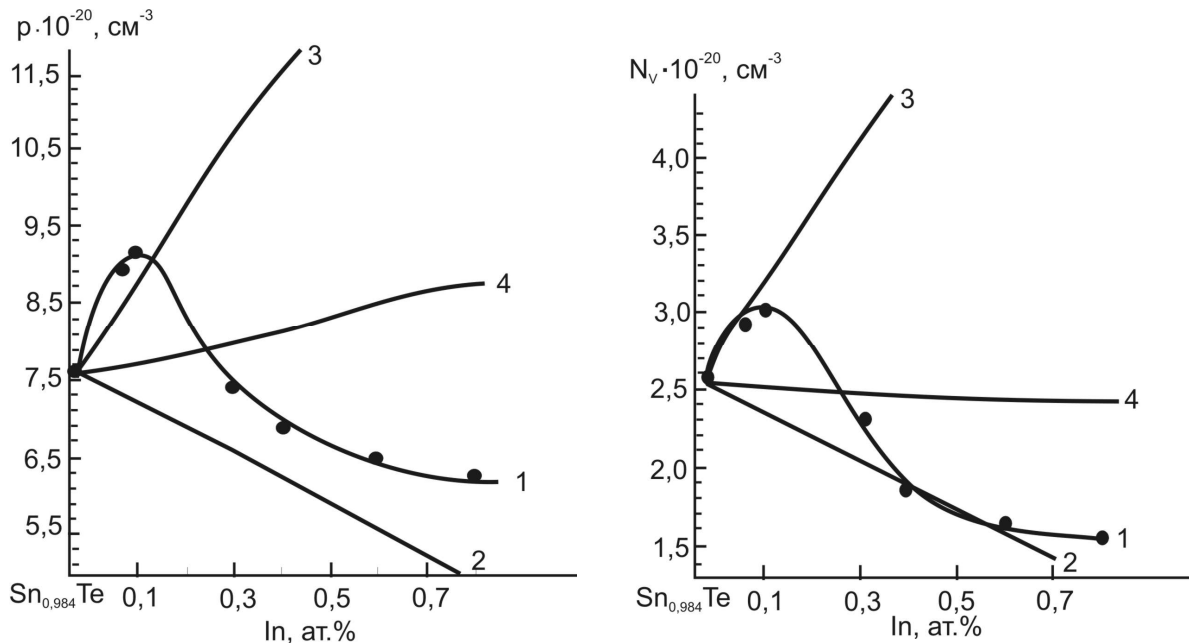


Рис. 5.12. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду p та вакансій N_v для $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}:\text{In}$ від вмісту індію при різних механізмах входження в ґратку: 2 – заповнення катіонних вакансій, 3 – вкорінення, 4 – вкорінення і заміщення вакансій одночасно, 1 – експеримент.

Отже, можна зробити висновок, що індій входить у основну матрицю SnTe за двома механізмами – механізмом вкорінення і механізмом заміщення, тобто в нестехіометричному SnTe він проявляє як акцепторні (на початкових стадіях легування), так і донорні властивості.

5.4. Фізико-хімічні властивості станум телуриду при гетеровалентному легуванні стибієм

За даними термічного і мікроструктурного аналізів [107] діаграма стану системи SnTe-Sb (рис. 5.13) є квазібінарною, евтектичного типу, з обмеженою розчинністю компонентів одного в одному. Евтектика лежить при складі 15 мол. % SnTe і температурі 850 К. Структури доевтектичного і заевтектичного сплавів приведені на рис. 5.14 (а, б). Після травлення в розчині $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1:1$ фаза SnTe звичайно буває білого кольору, Sb – чорного. Розчинність Sb у SnTe при 823 К лежить між 1 і 3 ат. %. Сплав з 1 ат. % Sb до відпалу містив значну кількість другої фази (рис. 5.14, а), після відпалу при 823 К сплав мав поліедричну однофазну структуру (рис. 5.14, б), у сплаві з 3 ат. % Sb на границях зерен містилася друга фаза (рис. 5.14, в).

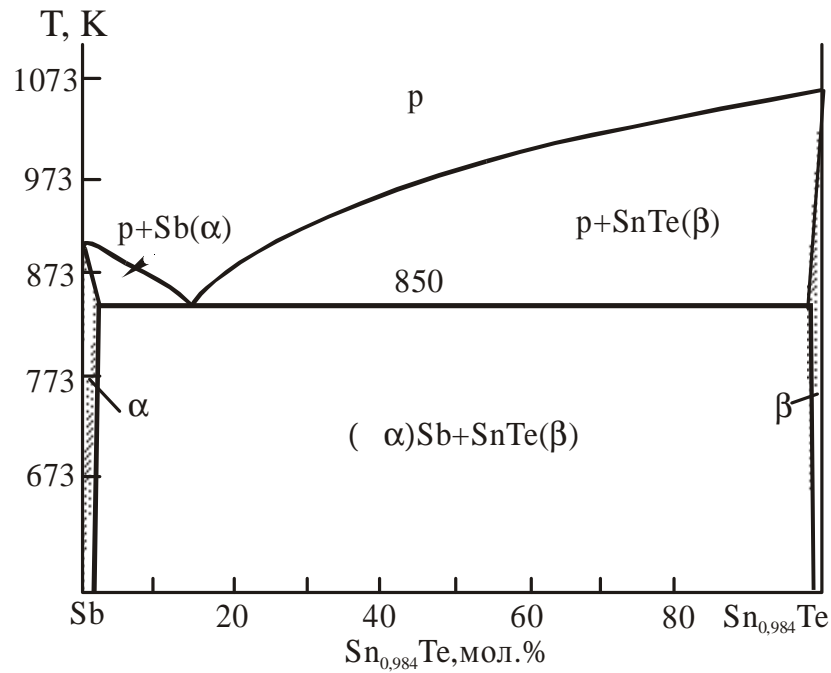


Рис. 5.13. Політермічний розріз $\text{Sn}_{0,984}\text{Te-Sb}$ [199].



Рис. 5.14. Мікроструктура сплавів розрізів $\text{Sn}_{0,984}\text{Te-Sb}$, які містять $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$ (мол. %): а) 99 (x 115, загартовування у воді), б) 98 (x 115, відпал при 823 К), в) 97 (x 200, відпал при 823 К) [199].

Очевидно, причину малої взаємної розчинності компонентів у системі SnTe-Sb можна пояснити значною зміною енергії внаслідок дисоціації сполуки при утворенні твердих розчинів.

Більшу частину поверхні ліквідусу займає область первинної кристалізації сполуки SnTe, яка простягається від бінарної системи Sn-Te далеко вглиб концентраційного трикутника в напрямі стибію. Уздовж квазібінарного розрізу SnTe-Sb утворюється випукла складка. Температура кристалізації сплавів зменшується від розрізу SnTe-Sb у напрямі як стануму, так і телуру.

Експериментальні результати у вигляді концентраційних залежностей властивостей $\text{Sn}_{0,984}\text{Te:Sb}$ представлені на рис. 5.15. Перехід у гетерофазні області достатньо чітко фіксується зламами чи перегинами на концентраційних залежностях властивостей, а також появою другої фази.

Аналіз отриманих даних показує, що при введенні Sb концентраційні криві носять немонотонний характер. В інтервалі малих концентрацій домішки стибію (до 0,1–0,2 ат. %) значення мікротвердості, параметра ґратки і концентрації носіїв р-типу зростають, а рухливості, питомої електропровідності та термо-е.р.с. спадають. За межами вказаної області складів спостерігається падіння H , α і ρ , ріст параметра ґратки а сповільнюється, рухливість μ зростає. Екстремальний характер концентраційних залежностей свідчить про зміну електричної дії домішки при збільшенні її концентрації. Стибій, введений у малих кількостях, збільшує концентрацію основних носіїв р, відіграючи роль акцепторної домішки.

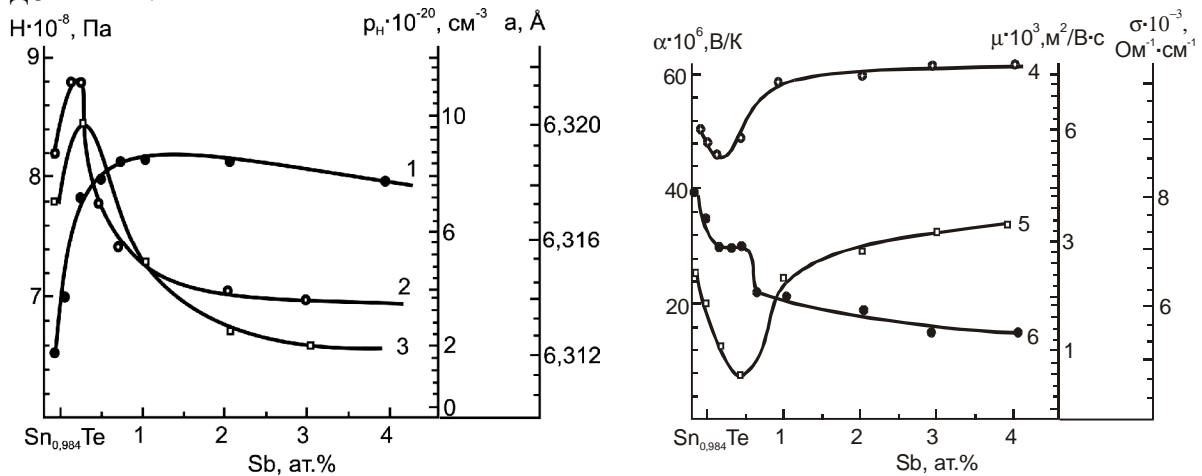


Рис. 5.15. Залежності параметра елементарної ґратки (а – 1), мікротвердості (H – 2), концентрації носіїв (p_n – 3), рухливості (μ – 4), питомої електропровідності (σ – 5), термо-е.р.с. (α – 6) нестехіометричного станум телуриду від вмісту стибію.

Наступне збільшення концентрації домішки приводить до зміни акцепторної дії донорною. При цьому, як видно, акцепторна дія Sb супроводжується різкою деформацією кристалічної ґратки. Характер α -залежності від вмісту домішки якісно відповідає концентраційній α -залежності в системі Sn-Te.

На рис. 5.16 представлений графік залежності граничної розчинності $C_{гр}$ атомів стибію від концентрації вакансій у SnTe.

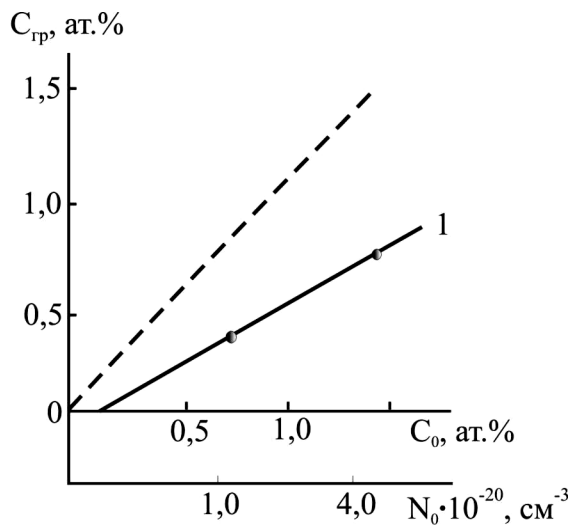


Рис. 5.16. Залежність граничної розчинності Sb (1) від концентрації катіонних вакансій у станум телуриді [200].

Пунктирна пряма, що проходить через початок координат під кутом 45° , відповідає випадку (для SnTe нереалізованому, принаймні для температур вище 570 K), коли в сполучі можна створити будь-яку як завгодно малу концентрацію вакансій, і всі наявні вакансії заповнюються атомами домішки. Концентрація вакансій у кристалічній ґратці в межах області гомогенності змінюється від 0,2 до 1,0 ат. %, при цьому кількість вакансій відповідає кількості відсутніх атомів Sn. Тому залежність $C_{гр}$ стануму від концентрації вакансій у вихідному SnTe представлена прямою, паралельною пунктирній і такою, яка перетинає вісь абсцис у точці, що відповідає 0,2 ат. %.

Аналогічним чином буде виглядати ця залежність для будь-якої домішки, при введенні якої в SnTe з різним ступенем відхилення від стехіометрії мінімальна концентрація вакансій буде відповідати 0,2 ат. %. При розчиненні Sb залежність носить лінійний характер, але пряма йде нижче, тобто при заміщенні Sn на Sb концентрація вакансій у SnTe збільшується.

У роботі [200] проводили мессбауерівські дослідження впливу стибію на фізико-хімічні і структурні властивості SnTe. Спектри ЯГР атомів ^{119}Sn всіх зразків являють собою синглетні лінії, ширина яких ($\Gamma \approx (0,84 \pm 0,04)$ мм/с) характерна для високосиметричного оточення атомів стануму. Значення ізомерного зсуву δ близьке до літературних даних для SnTe [150] і відповідає Sn^{2+} .

Отримані залежності неважко інтерпретувати, враховуючи те, що, згідно [150], збільшення відхилення від стехіометрії SnTe, яке визначає ріст концентрації катіонних вакансій, приводить до зменшення ізомерного зсуву δ . Заповнення вакансій атомами Sb у свою чергу повинно привести до зростання δ , що і спостерігається.

Введення в сплав стибію призводить до зниження мікротвердості H . Це означає, що заповнення вакансій атомами стибію частково знімає поля пружних деформацій і електричні поля, створені вакансіями, що і визначає зниження H .

У роботі [201] досліджено вплив власних і домішкових дефектів на граткову теплопровідність χ_{gr} станум телуриду. Показано, що катіонні вакансії є найбільш ефективними центрами розсіювання фононів, а атоми стибію, з огляду на близькі значення їх розмірів і маси до розмірів і маси атомів стануму, несуттєво впливають на розсіювання фононів. Оцінка вкладу в χ_{gr} розсіювання фононів внаслідок різниці мас для заміщення Sn–Sb дають величину в ~ 40 раз меншу, ніж при заміщенні Sn \rightarrow .

Зміна рентгенівської та пікнометричної густин, а також розрахована концентрація катіонних вакансій представлені на рис. 5.17.

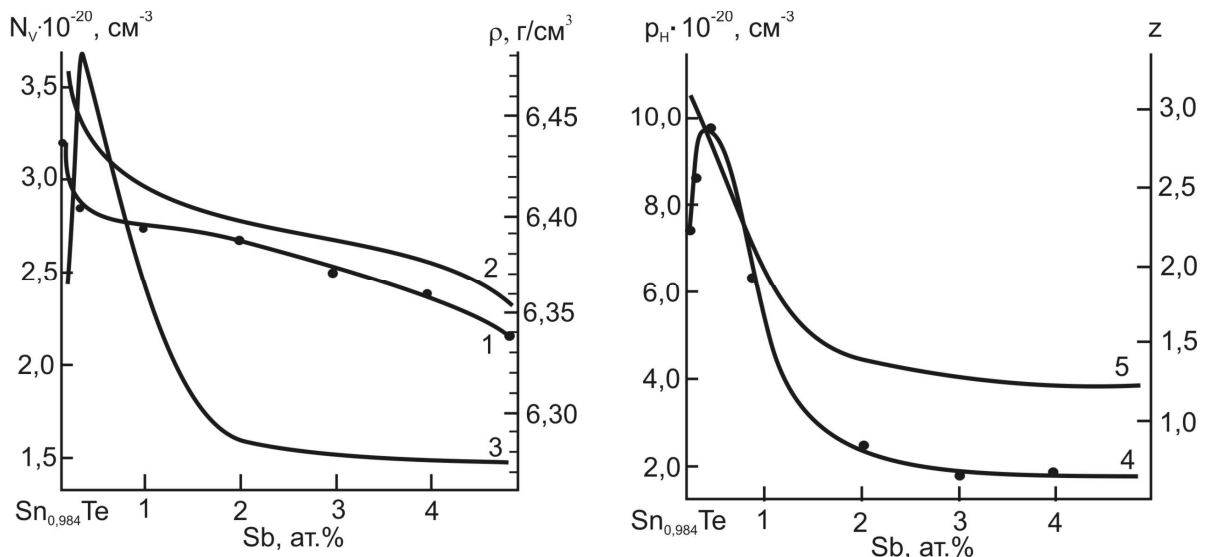
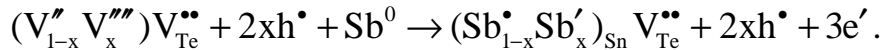


Рис. 5.17. Зміна пікнометричної (1), рентгенівської (2) густин, концентрації вакансій (3), вільних носіїв заряду (4) та кількості носіїв заряду на одну вакансію (5) від атомного вмісту домішки стибію.

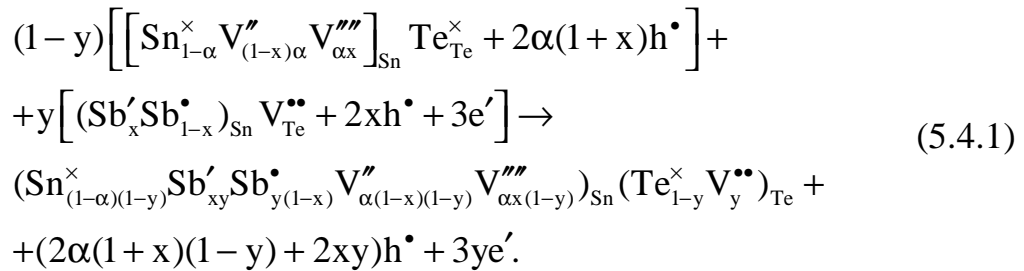
Спільний розгляд усього комплексу досліджуваних властивостей дозволяє висловити деякі міркування відносно природи твердих розчинів, що утворюються. Немонотонний характер зміни як структурних, так і термоелектричних характеристик зі складом системи Sn_{0.984}Te-Sb у межах області гомогенності вказує на зміну механізму розчинення домішки стибію в нестехіометричному станум телуриді. В зв'язку з цим доцільно розглянути обидва механізми входження стибію в кристалічну гратку Sn_{0.984}Te. Різке збільшення H і a , які спостерігаються при малих добавках стибію, свідчать про значну деформацію кристалічної гратки, а зменшення μ і χ_{gr} – про зростання розсіювання носіїв заряду і фононів на йонах домішки.

Дефектну підсистему легованого станум телуриду можна пояснити за допомогою кристалоквазіхімічного підходу [202].

При заміщенні стибієм вакансій стануму отримуємо кластер:



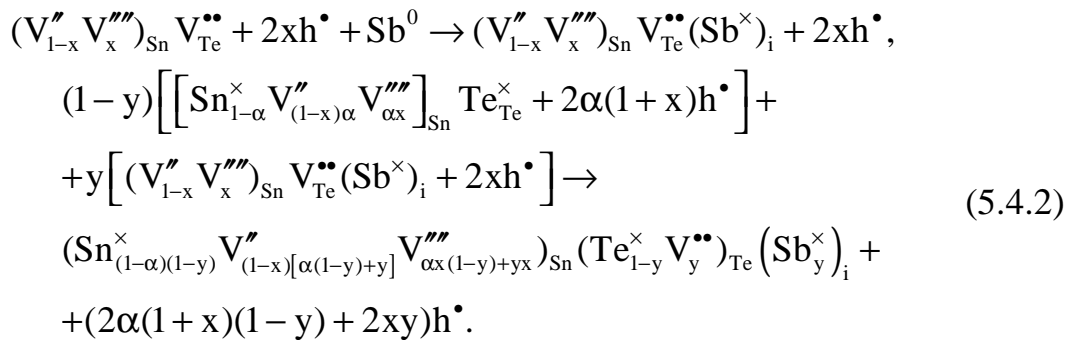
Суміщення даного кластеру із основною матрицею нестехіометричного $SnTe$ ($[Sn_{1-\alpha}^\times V_{(1-x)\alpha}'' V_{\alpha x}''']_{Sn} Te_{Te}^\times + 2\alpha(1+x)h^\bullet$) показує можливі види дефектів при легуванні стибієм. Механізм заповнення атомами стибію катіонних вакансій описуватиметься таким кристалоквазіхімічним рівнянням:



Концентраційні залежності вакансій та вільних носіїв заряду при такому механізмі показані на рис. 5.18, а.

Як видно, механізм заповнення катіонних вакансій супроводжується зменшенням концентрації останніх і появою та зростанням концентрації аніонних вакансій, що призводить до різкого зменшення концентрації вільних носіїв заряду в твердому розчині $Sn_{0,984}Te-Sb$.

Вкорінення стибію в кристалічну ґратку $Sn_{0,984}Te$ відбувається за реакціями:



Локалізація атомів стибію в тетраедричних пустотах кристалічної структури нестехіометричного станум телуриду призводить до різкого зростання концентрації як катіонних, так і аніонних вакансій, а також вільних носіїв заряду р-типу (рис. 5.18, б).

Такий механізм пояснює значну деформацію кристалічної ґратки. Зростання р, яке спостерігається при введенні перших порцій домішок в $Sn_{0,984}Te$, вказує на те, що різка деформація ґратки супроводжується збільшенням кількості дефектів акцепторного типу. Крім того, введення домішки Sb донорного типу призводить до збільшення концентрації як

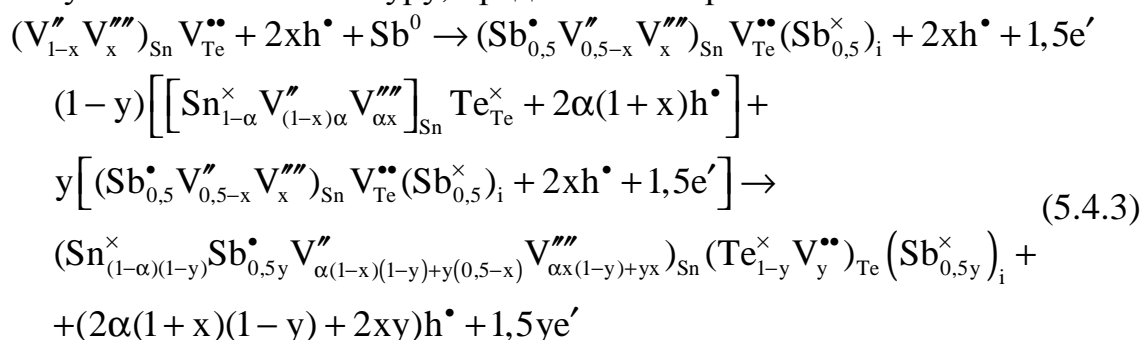
катіонних, так і аніонних вакансій. У свою чергу розупорядкування структури і поява локальних спотворень регулярної кристалічної ґратки призводить до зменшення енергії власних дефектів [201]. Локалізація атомів стибію в тетраедричних пустотах може мати місце тільки в тому випадку, коли ріст енергії пружної деформації ґратки компенсується зменшенням вільної енергії кристалу за рахунок росту ентропійного члена, пов'язаного зі збільшенням числа можливих розміщень структурних елементів кристалу. Очевидно, така ситуація може мати місце, коли концентрація домішкових атомів (~0,1 ат. %) значно менша за концентрацію катіонних вакансій (~1 ат. %) і їх взаємодія є несуттєвою.

Найбільше спотворення ґратки викликають перші порції домішок, оскільки при малих концентраціях атоми домішки розміщені неупорядковано, збільшується ймовірність нерівноважних станів, делокалізації атомів відносно основних структурних позицій. Якщо спотворення значні, можливі ситуації, коли при малих концентраціях домішки заміщення рівноважна концентрація дефектів буде зростати, не дивлячись на протилежну дію електронного фактора [203].

Порівняння експериментальних даних і кристалоквазіхімічних рівнянь приводить до висновку, що на початкових стадіях легування переважає механізм вкорінення атомів стибію у тетраедричні порожнини кристалічної ґратки станум телуриду, оскільки воно супроводжується збільшенням концентрації акцепторних центрів – катіонних вакансій, що і є причиною зростання концентрації вільних носіїв р-типу в даній сполуці.

Характер зміни властивостей в області вмісту домішки більш, ніж 0,1–0,2 ат. % для Sb свідчить про те, що основним механізмом розчинення домішки є заповнення катіонних вакансій, що описується рівнянням (5.4.1).

Крім цього, розглядався механізм часткового заповнення стибієм катіонних вакансій та вкорінення стибію в тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру, представлений рівнянням:



Концентраційні залежності при цьому носять наступний характер (рис. 5.18, в).

Як видно, такий процес супроводжується незначним зростанням концентрації двозарядних вакансій стануму, обумовлених вкоріненням частини атомів стибію в тетраедричні порожнини підґратки телуру.

Утворення аніонних вакансій є причиною зменшення концентрації носіїв заряду р-типу при даному механізмі утворення твердого розчину.

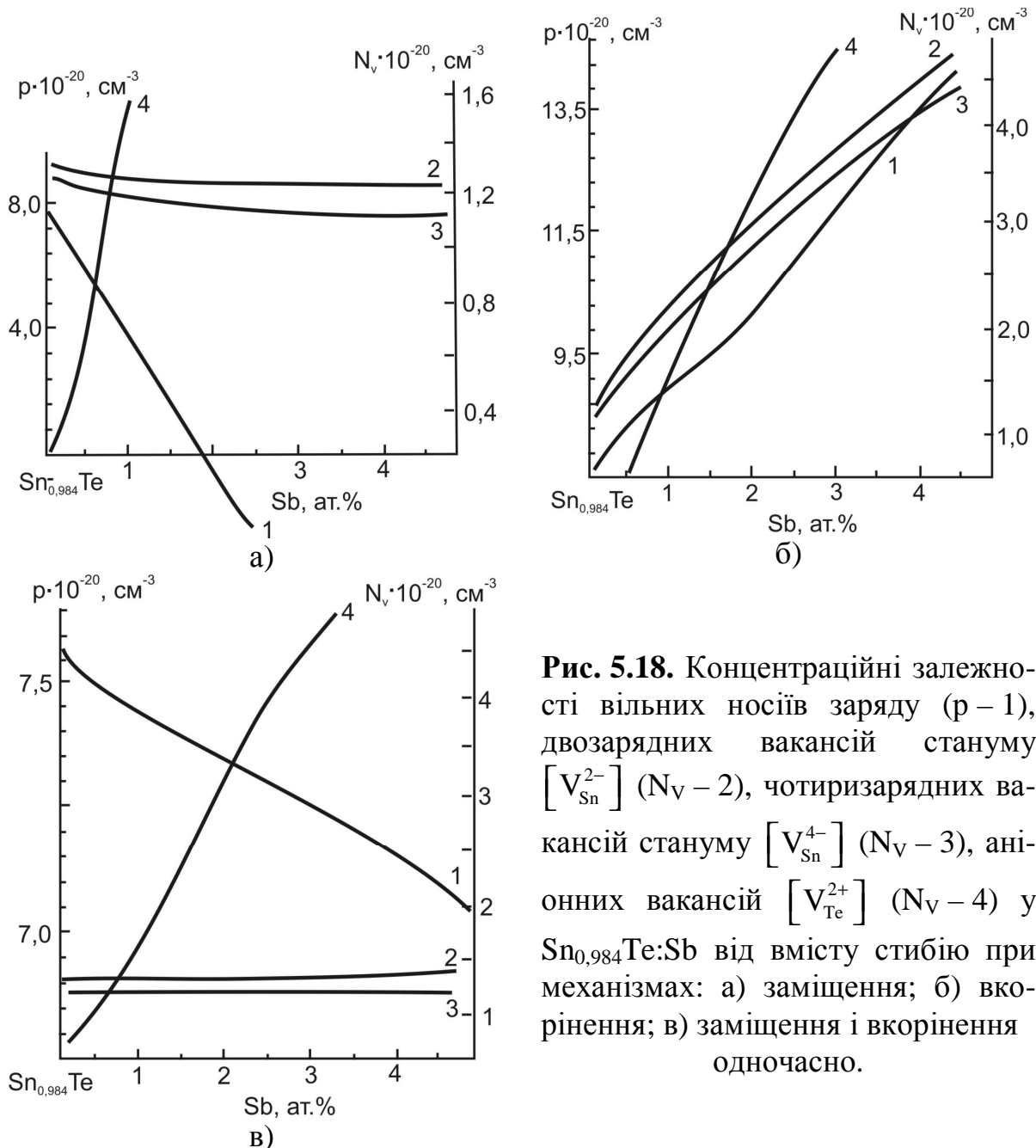


Рис. 5.18. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду (p – 1), двозарядних вакансій стануму $[\text{V}_{\text{Sn}}^{2-}]$ (N_v – 2), чотиризарядних вакансій стануму $[\text{V}_{\text{Sn}}^{4-}]$ (N_v – 3), аніонних вакансій $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$ (N_v – 4) у $\text{Sn}_{0.984}\text{Te}:\text{Sb}$ від вмісту стибію при механізмах: а) заміщення; б) вкорінення; в) заміщення і вкорінення одночасно.

Проведено співставлення концентрацій вільних носіїв заряду і вакансій, розрахованих за кристалоквазіхімічними рівняннями для різних механізмів входження атомів домішки і визначених експериментально (рис. 5.19, а і б).

У зв'язку з цим можна стверджувати, що перші порції атомів стибію (до $\sim 0,25$ ат. %) входять у кристалічну ґратку за механізмом вкорінення, локалізуючись у міжвузлях катіонної підґратки – тетраедричних пустотах щільної упаковки атомів телуру, на що вказує співпадання

експериментальних і розрахованих кривих на рис. 5.19 (криві 1 і 3 відповідно). Такий механізм входження Sb у кристалічну ґратку нестехіометричного стану телуриду пояснюється і з позицій границі стабільності структур із різним координаційним числом [201], яка визначається співвідношенням кристалохімічних радіусів катіона й аніона. Для Sb відношення $r_{\text{кат}}/r_{\text{Te}} = 0,43$, що відповідає граничному значенню утворення октаедричних структур, тобто стибій може локалізуватися як у тетраедричних, так і в октаедричних порожнинах.

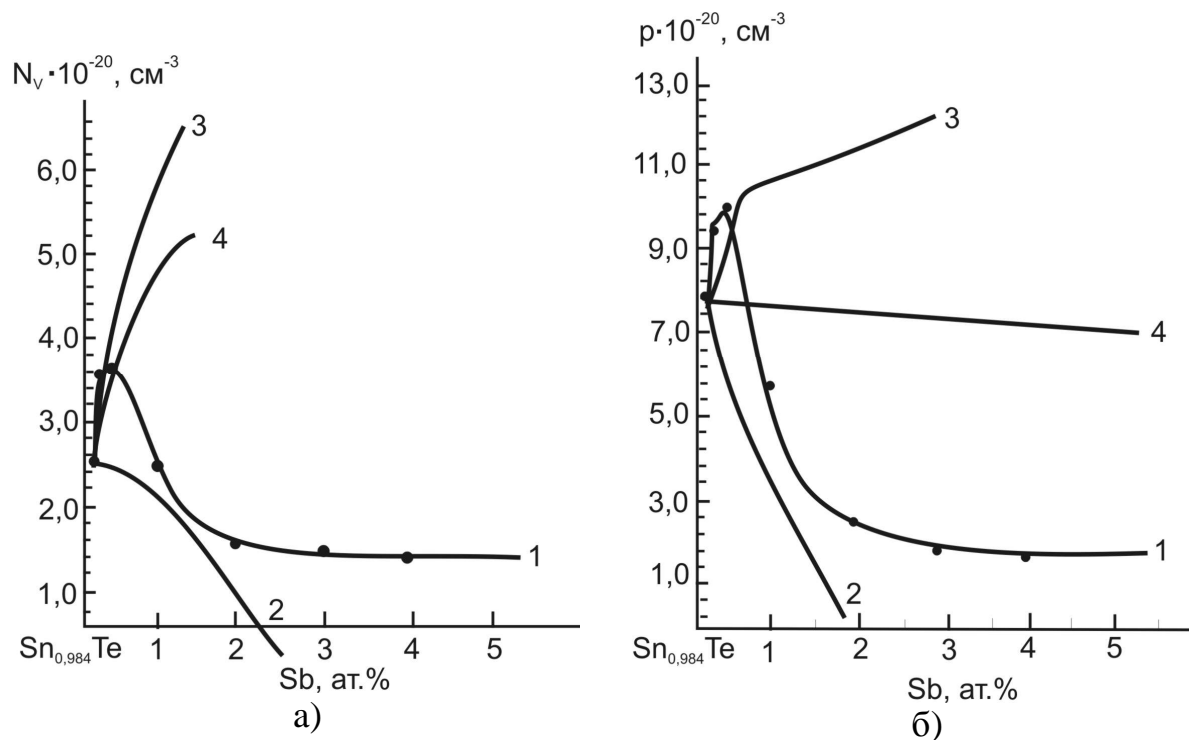


Рис. 5.19. Концентраційні залежності вакансій (а) та вільних носіїв заряду (б) у $\text{Sn}_{0,984}\text{Te:Sb}$ при різних механізмах входження стибію в ґратку: 1 – експеримент, 2 – заповнення катіонних вакансій, 3 – вкорінення в тетраедричні порожнини, 4 – вкорінення і заміщення катіонних вакансій одночасно.

Характер зміни властивостей в області вмісту стибію 0,25–1,5 ат. % свідчить про те, що основним механізмом розчинення домішки є заповнення катіонних вакансій. При локалізації атомів стибію у вакансіях разом зі зменшенням концентрації вакансій зростає концентрація точкових дефектів нового типу – домішкових дефектів заміщення. Спостережуване при цьому зменшення N показує, що загальний рівень напруг у ґратці, не дивлячись на появу дефектів нового типу, зменшується. Цей факт свідчить про те, що дія домішкових дефектів частково компенсує дію власних дефектів. Наявність протилежно заряджених вакансій у кристалічній ґратці і їхня взаємодія призводять до анігіляції нерівноважних катіонних і аніонних вакансій. Зменшення сумарної концентрації вакансій і розміри

йона Sb^{3+} ($r_{Sb} = 1,02 \text{ \AA}$ проти $r_V = 0,65 \text{ \AA}$) обумовлюють зростання параметра кристалічної ґратки.

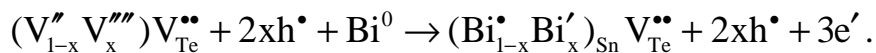
Оцінка числа носіїв, що вносяться кожним атомом Sb при введенні в SnTe (у припущенні холл-фактора рівного 1) дає 2,2 носії заряду, що знаходиться у відповідності з результатами роботи [203].

5.5. Фізико-хімічні властивості і механізми легування станум телуриду вісмутом

При введенні бісмуту всі властивості плавно змінюються в межах області гомогенності: росту параметра ґратки ($a - 1$) і рухливості ($\mu - 6$) відповідає падіння концентрації носіїв заряду ($p - 4$), питомої електропровідності ($\sigma - 3$), коефіцієнта термо-е.р.с. ($\alpha - 5$), ґраткової теплопровідності ($\chi_{gr} - 8$) і мікротвердості ($H - 2$) (рис. 5.20). В області вмісту домішки бісмуту більше 0,4–0,6 ат. % спостерігаються плато на більшості концентраційних залежностей ($a - 1$, $\sigma - 3$, $p - 4$, $\alpha - 5$ та $\mu - 6$). Це може свідчити або про межу області гомогенності, або про початок процесів комплексоутворення.

Зміна пікнометричної, рентгенівської густин та концентрації вакансій (рис. 5.21) показують монотонний характер у всій області існування твердого розчину $Sn_{0,984}Te-Bi$, що свідчить про єдиний механізм утворення даного твердого розчину.

При заміщенні бісмутом вакансій стануму, згідно кристалоквазіхімічних представлень, отримуємо кластер [202]:



Суміщення даного кластеру із основною матрицею нестехіометричного SnTe ($[Sn_{1-\alpha}^\times V_{(1-x)\alpha}'' V_{\alpha x}''']_{Sn} Te_{Te}^\times + 2\alpha(1+x)h^\bullet$) при механізмі заповнення атомами бісмуту катіонних вакансій дає наступне кристалоквазіхімічне рівняння:

$$\begin{aligned} & (1-y) \left[[Sn_{1-\alpha}^\times V_{(1-x)\alpha}'' V_{\alpha x}''']_{Sn} Te_{Te}^\times + 2\alpha(1+x)h^\bullet \right] + \\ & + y \left[(Bi_x' Bi_{1-x}')_{Sn} V_{Te}'' + 2xh^\bullet + 3e' \right] \rightarrow \\ & (Sn_{(1-\alpha)(1-y)}^\times Bi_{xy}' Bi_{y(1-x)}' V_{\alpha(1-x)(1-y)}'' V_{\alpha x(1-y)}''')_{Sn} (Te_{1-y}^\times V_y'')_{Te} + \\ & + (2\alpha(1+x)(1-y) + 2xy)h^\bullet + 3ye'. \end{aligned} \quad (5.5.1)$$

Концентраційні залежності вакансій та вільних носіїв заряду при такому механізмі показані на рис. 5.22, а.

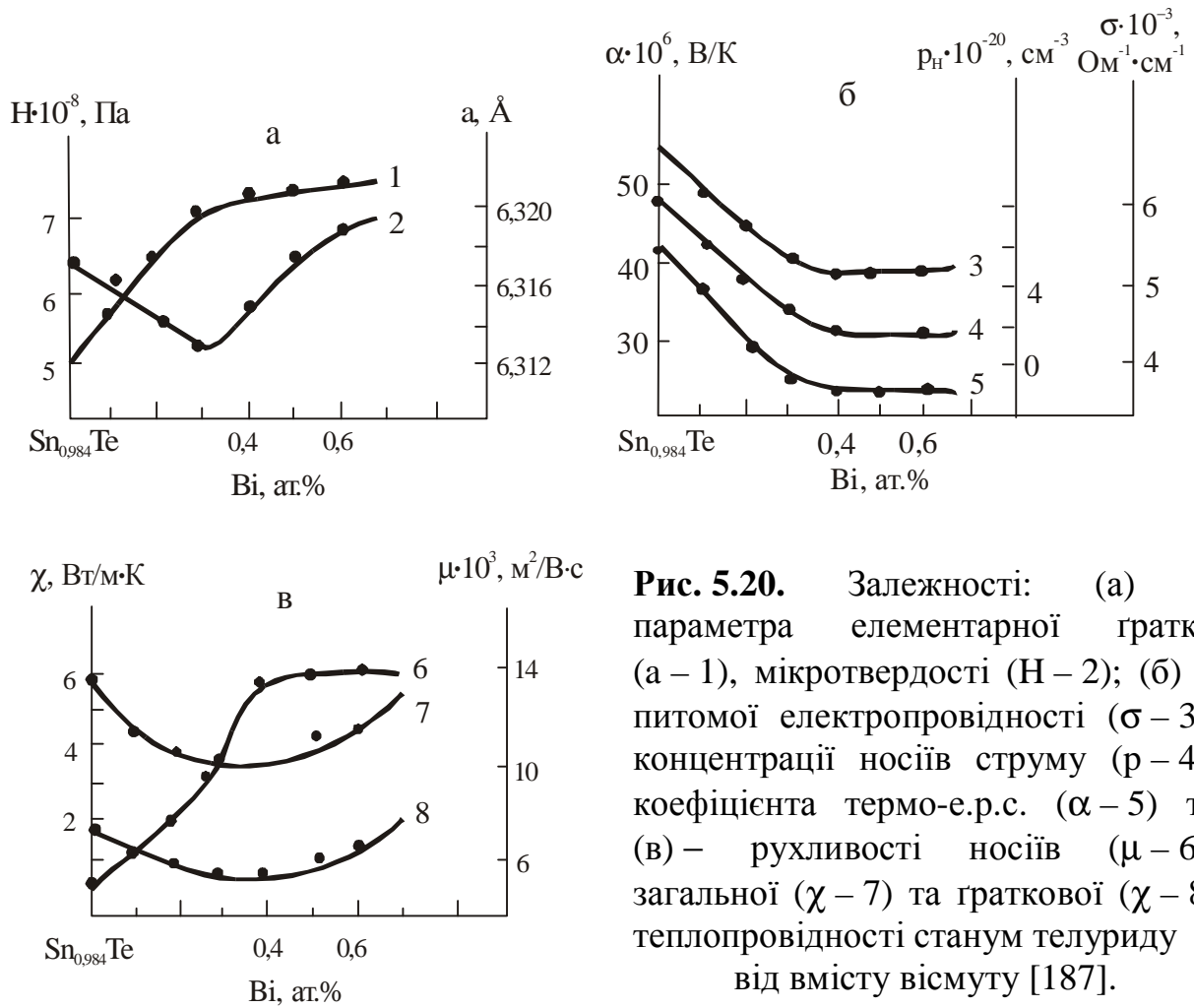


Рис. 5.20. Залежності: (а) – параметра елементарної ґратки (а – 1), мікротвердості (Н – 2); (б) – питомої електропровідності (σ – 3), концентрації носіїв струму (p – 4), коефіцієнта термо-е.р.с. (α – 5) та (в) – рухливості носіїв (μ – 6), загальної (χ – 7) та ґраткової (χ – 8) теплопровідності станум телуриду від вмісту вісмуту [187].

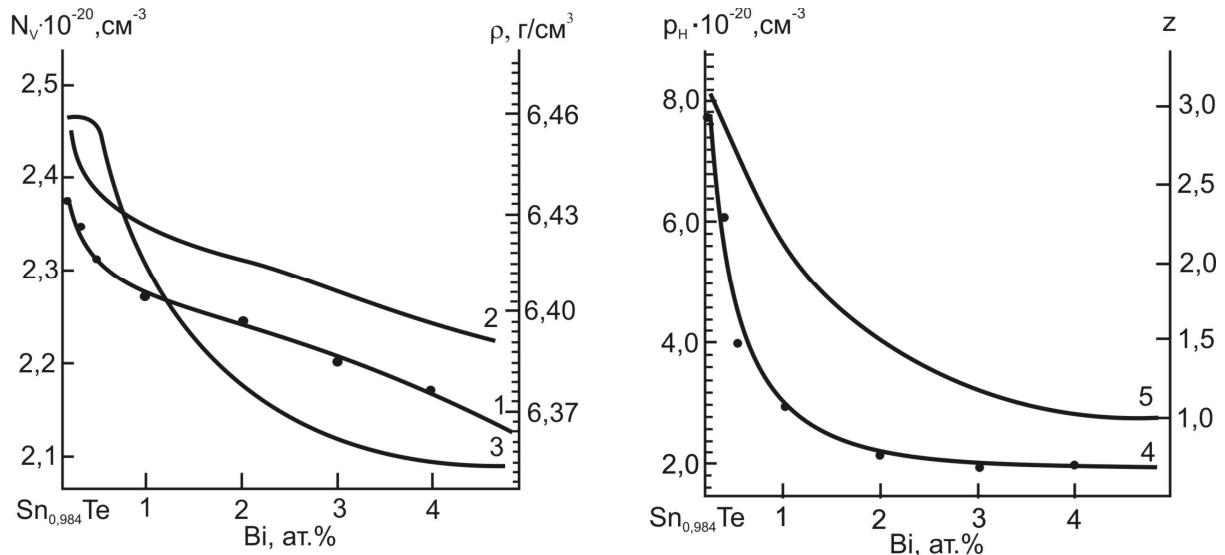


Рис. 5.21. Зміна пікнометричної (ρ_π – 1), рентгенівської (ρ_x – 2) густин, концентрації вакансій (N_V – 3), вільних носіїв заряду (p_H – 4) та кількості носіїв заряду на одну вакансію (z – 5) від вмісту бісмуту в $\text{Sn}_{0.984}\text{Te}:\text{Bi}$.

Як видно, механізм заповнення катіонних вакансій супроводжується появою і зростанням концентрації вакансій телуру, що призводить до

різкого зменшення концентрації вільних носіїв заряду в твердому розчині $\text{Sn}_{0,984}\text{Te-Bi}$.

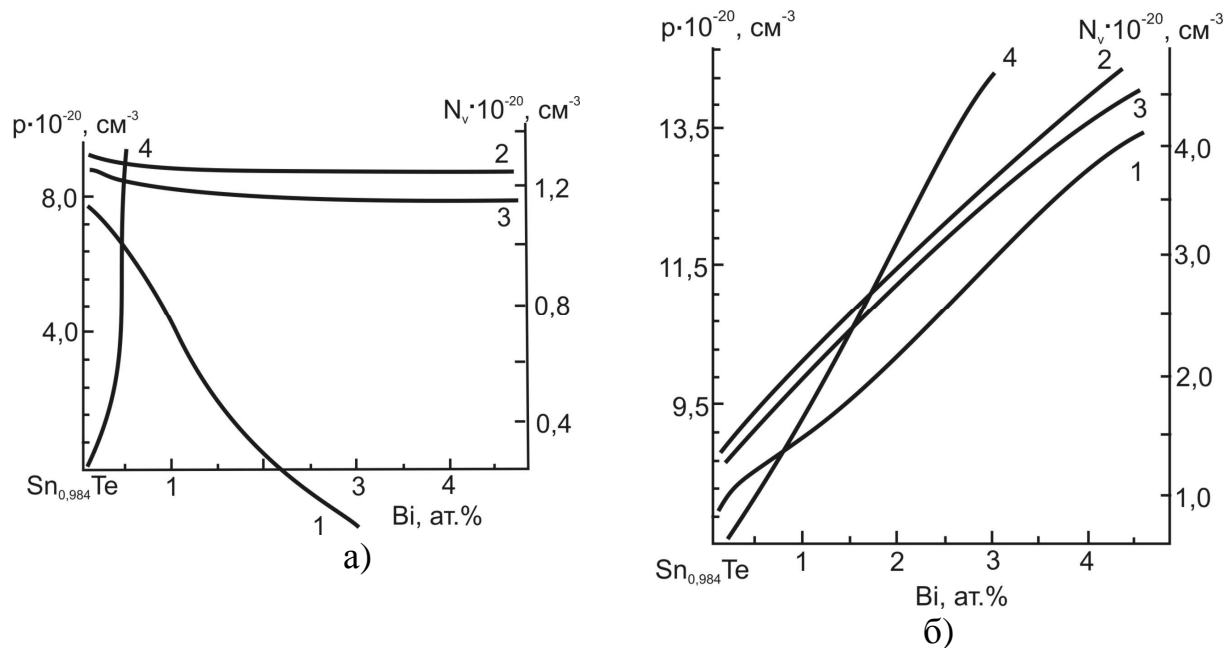
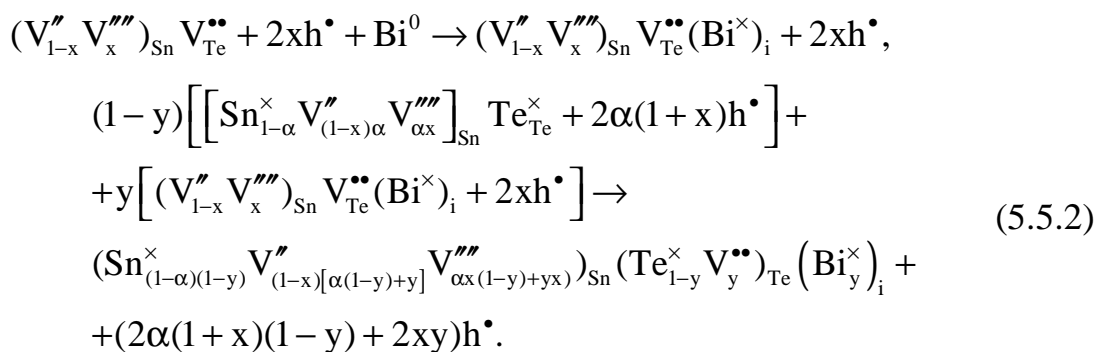


Рис. 5.22. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду ($p - 1$), двозарядних вакансій стануму $[V_{\text{Sn}}^{2-}]$ ($N_V - 2$), чотиризарядних вакансій стануму $[V_{\text{Sn}}^{4-}]$ ($N_V - 3$), аніонних вакансій $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ ($N_V - 4$) у $\text{Sn}_{0,984}\text{Te:Bi}$ від вмісту бісмуту для механізмів: а) заміщення; б) вкорінення бісмуту в тетраедричні порожнини підґратки телуру.

Вкорінення бісмуту в кристалічну ґратку $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$ відбувається за реакціями:



Локалізація атомів бісмуту в тетраедричних порожнинах кристалічної структури нестехіометричного станум телуриду призводить до різкого зростання концентрації нерівноважних катіонних та аніонних вакансій, а також вільних носіїв заряду p -типу (рис. 5.22, б).

Такий механізм пояснює зростання значення мікротвердості (рис. 5.20 – крива 2), але не пояснює причин спадання концентрації вільних носіїв заряду (рис. 5.20 – крива 4).

Крім цього, розглядався механізм часткового заповнення бісмутом катіонних вакансій та вкорінення бісму в тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру, представлений рівняннями:

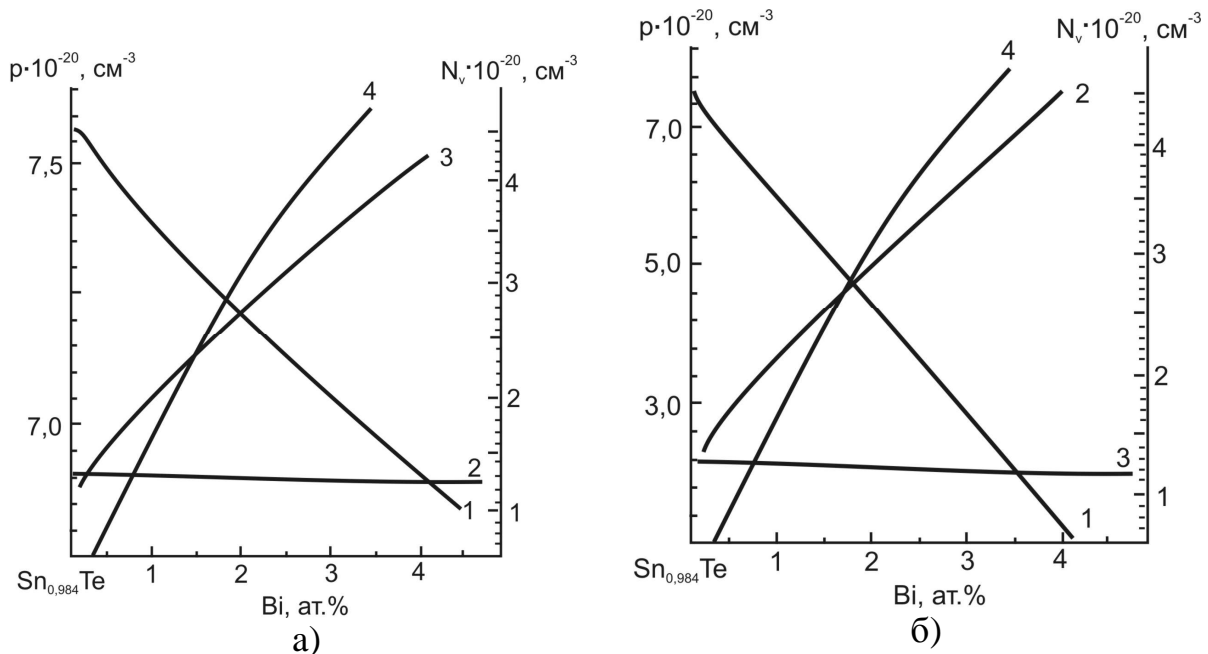
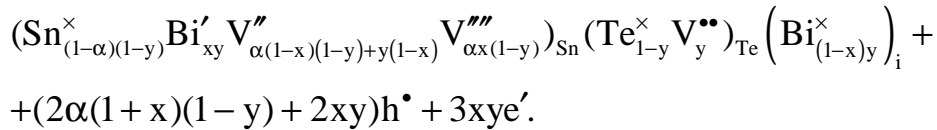
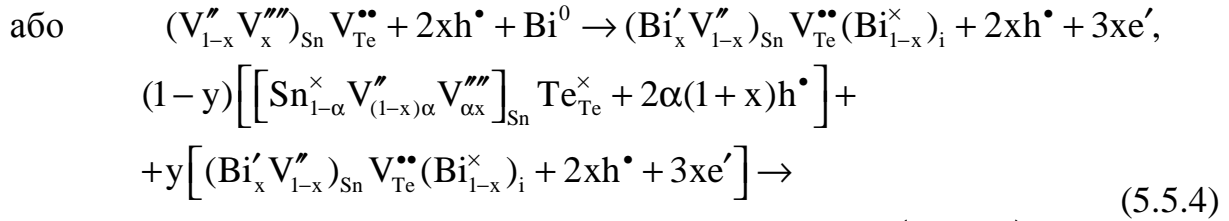
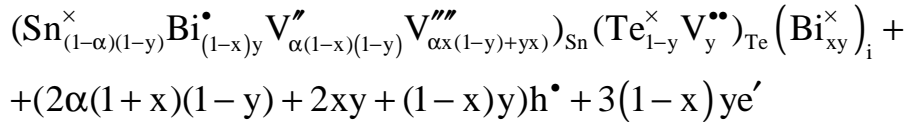
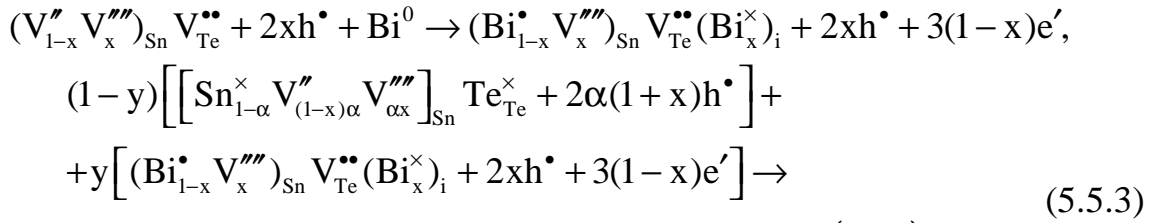


Рис. 5.23. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду $(p-1)$, двозарядних вакансій стануму $[V_{\text{Sn}}^{2-}]$ (N_V-2), чотиризарядних вакансій стануму $[V_{\text{Sn}}^{4-}]$ (N_V-3), аніонних вакансій $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ (N_V-4) у $\text{Sn}_{0.984}\text{Te}:\text{Bi}$ за умов: а) $\text{Bi}^{3+} \rightarrow V_{\text{Sn}}^{2-}$; б) $\text{Bi}^{3+} \rightarrow V_{\text{Sn}}^{4-}$ для механізмів заміщення і вкорінення одночасно.

Концентраційні залежності при цьому мають характер, показаний на рис. 5.23, а, б.

Як видно, процес часткового заповнення двозарядних вакансій супроводжується зростанням концентрації чотиризарядних вакансій стануму, обумовлених вкоріненням частини атомів бісмуту в тетраедричні порожнини підґратки телуру та утворенням аніонних вакансій (рис. 5.23, а). Незначне зменшення концентрації носіїв струму пояснюється процесами анігіляції нерівноважних вакансій за підґратками. При заповненні чотиризарядних вакансій стануму (рис. 5.23, б) отримуємо зростання концентрації двозарядних вакансій стануму та утворення вакансій телуру, як і у першому випадку, проте концентрація носіїв заряду різко спадає. Це вказує на те, що при заповненні чотиризарядних катіонних вакансій атоми бісмуту володіють більшою донорною дією.

Оскільки авторами роботи [109] заперечується механізм вкорінення бісмуту в тетраедричні порожнини із-за розмірного фактора, то нами запропоновано механізм утворення комплексу Bi_2Te_3 при дозах легування $> 1,5$ ат. % Bi:

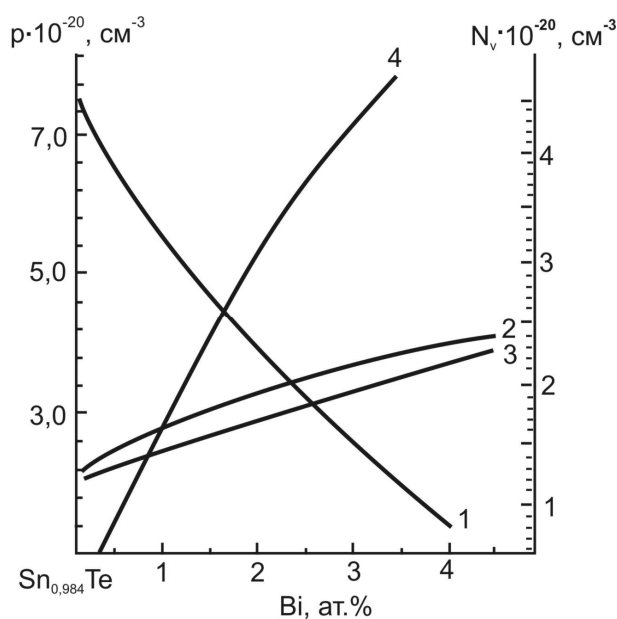
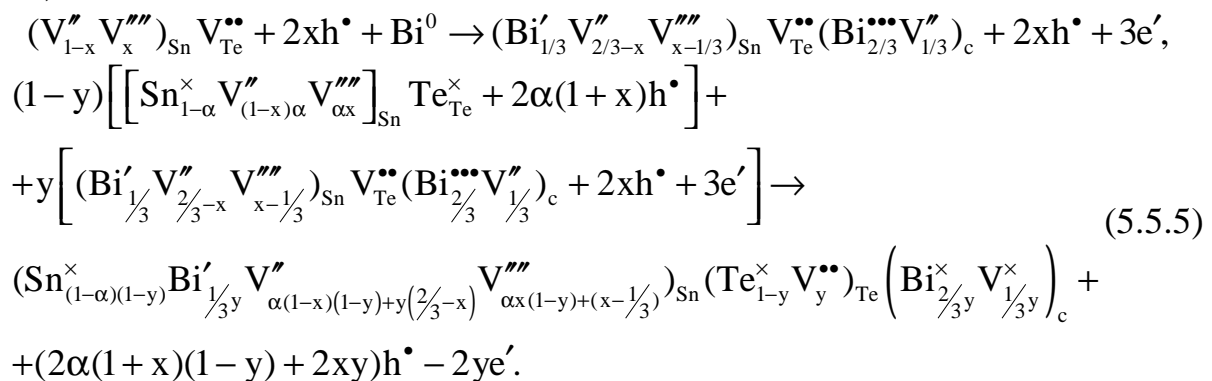


Рис. 5.24. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду ($p - 1$), двозарядних вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ ($N_V - 2$), чотиризарядних вакансій стануму $[V_{Sn}^{4-}]$ ($N_V - 3$), аніонних вакансій $[V_{Te}^{2+}]$ ($N_V - 4$) у $Sn_{0,984}Te: Bi$ при утворення комплексу Bi_2Te_3 .

При даному механізмі комплексоутворення відбувається зв'язування нерівноважних вакансій введеним вісмутом, і як наслідок, зменшення їх сумарної концентрації та кількості вільних носіїв заряду (рис. 5.24).

Проведено співставлення концентрацій вільних носіїв заряду і вакансій, розрахованих за кристалоквазіхімічними рівняннями для різних механізмів входження атомів домішки і визначених експериментально (рис. 5.25, а і б).

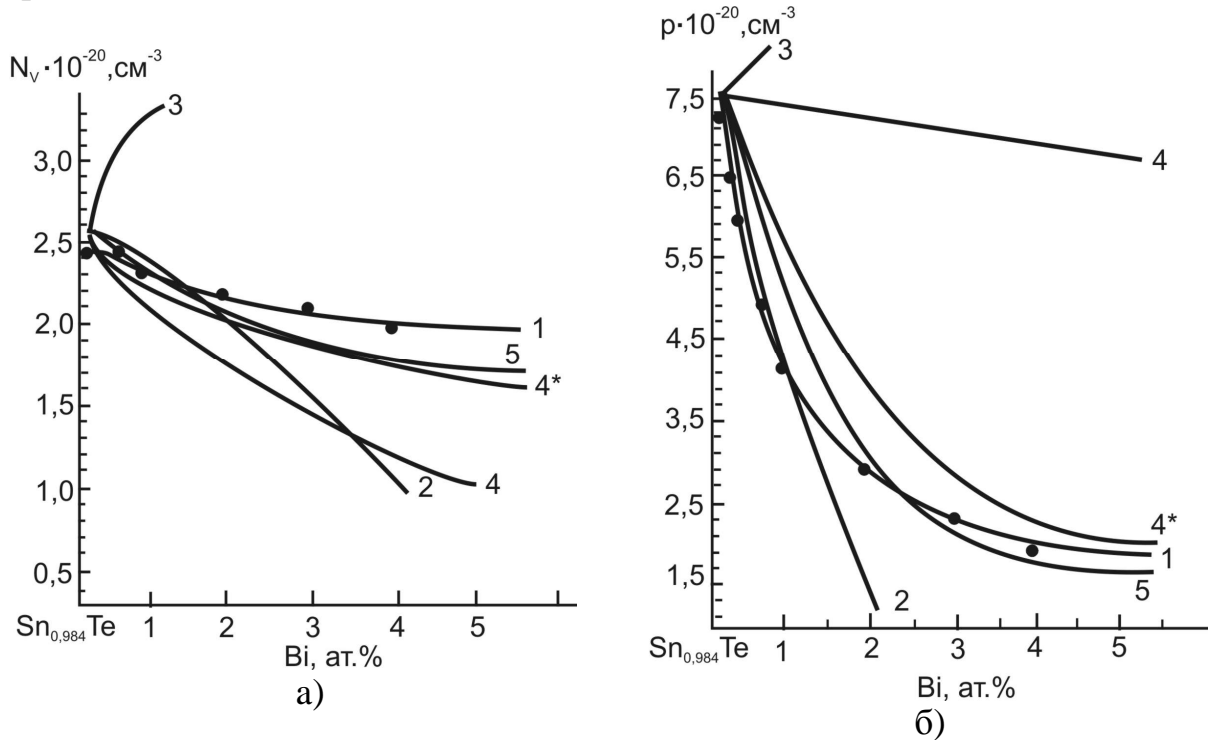


Рис. 5.25. Концентраційні залежності вакансій (а) та вільних носіїв заряду (б) у $\text{Sn}_{0.984}\text{Te}:\text{Bi}$ при різних механізмах входження бісмуту в ґратку: 1 – експеримент, 2 – заповнення катіонних вакансій, 3 – вкорінення в тетраедричні порожнини щільної упаковки телуру, 4 – вкорінення і заміщення катіонних вакансій одночасно, 5 – утворення комплексу Bi_2Te_3 .

Як видно з рис. 5.25, на початкових етапах легування відбувається входження домішки бісмуту за механізмом заповнення катіонних вакансій до вмісту $\sim 1-1,5$ ат. % Bi . При подальшому збільшенні вмісту легуючої домішки до 2 ат. % Bi маємо процеси заповнення вакансій стануму та вкорінення йонів бісмуту в тетраедричні порожнини; при вмісті $\text{Bi} > 2$ ат. % процес легування супроводжується утворенням комплексів Bi_2Te_3 .

РОЗДІЛ 6. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ У БЕЗДОМШКОВОМУ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДІ

6.1. Фазова діаграма рівноваги системи Pb-Te і фізико-хімічні властивості плюмбум телуриду

Особливості фазової діаграми рівноваги двокомпонентної системи Pb-Te присвячені роботи [204–213]. Її аналіз вказує на наявність однієї сполуки PbTe, яка плавиться конгруентно при температурі 1190 K (рис. 6.1).

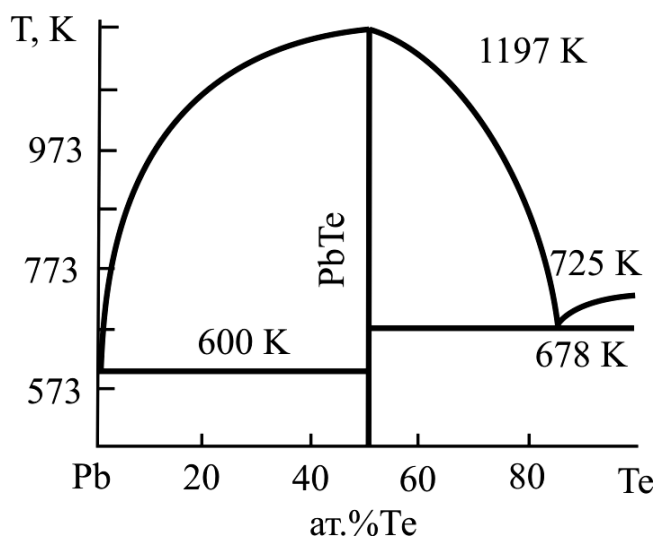


Рис. 6.1. Діаграма фазової рівноваги системи Pb-Te [97].

Максимум на кривій ліквідуса не співпадає із стехіометричним складом і знаходиться при 50,002 % атомного вмісту Te, згідно даних [209], і при 50,012 % атомного вмісту Te, згідно даних [206]. Плюмбум телурид утворює з телуром евтектику при 85,5 % атомного вмісту Te з температурою плавлення 678 K. Склад евтектики зі сторони плюмбуму був встановлений шляхом екстраполяції лінії ліквідусу і відповідає складу 0,08–0,16 % атомного вмісту Te [132]. Температура плавлення евтектики на 0,7 K нижче точки кристалізації чистого плюмбуму.

Плюмбум телурид відноситься до сполук із незначною областю гомогенності. Роботи по уточненню границь області гомогенності виконувались методами мікроструктурного, рентгенівського аналізу, а також шляхом вимірювання густини [132, 206–209]. На рис. 6.2 представлена область гомогенності плюмбум телуриду, визначена методом Бребрика. Максимальна протяжність області відмічена при 1048 K від 49,994 до 50,013 % атомного вмісту Te.

У роботах [213] величина відхилення від стехіометрії в плюмбум телуриді розраховувалась із значень констант квазіхімічних реакцій з

участю точкових дефектів. Встановлено, що максимальна величина області гомогенності плюмбум телуриду спостерігається при температурі 1133 К і складає $1,3 \cdot 10^{19}$ і $6,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для надстехіометричних атомів телуру і плюмбуму відповідно. Максимальна концентрація вакансій відповідає температурі плавлення ($N_{V_{Pb}} = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_{V_{Te}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Границя області гомогенності, насичена плюмбумом, перетинає стехіометричний склад при 1133 К. При загартуванні від температур вище 873 К спостерігалось явище мікроосадження надстехіометричного телуру в середині кристала.

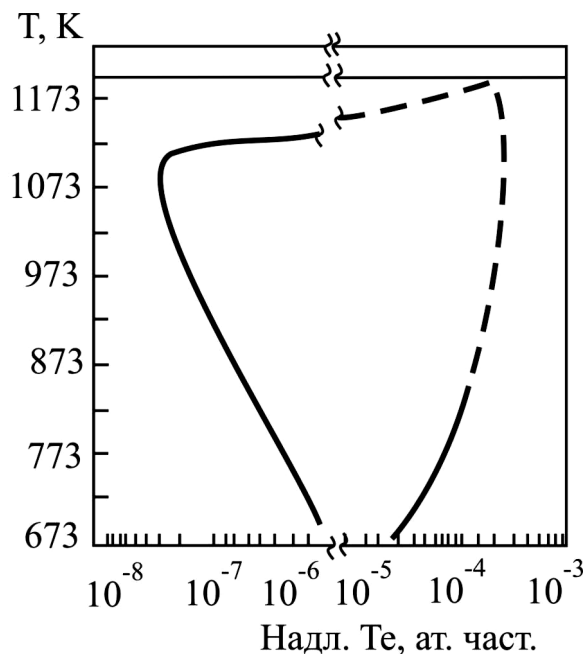


Рис. 6.2. Т-х-проекція системи Pb-Te поблизу сполуки PbTe [206].

P-T-проекція P-T-x-діаграми системи Pb-Te досліджувалась в роботах [132, 209–212]. Залежність парціального тиску пари телуру від температури для складів, що лежать в межах області гомогенності плюмбум телуриду систематизовано у монографії [4] (рис. 6.3). Криві однакового відхилення від стехіометрії у бік телуру і плюмбуму одержані шляхом інтерполяції із ізотерм залежності концентрації носіїв струму від парціального тиску пари телуру. Характерним для P-T-діаграм (рис. 6.3) є те, що в області високих температур має місце різка залежність складу кристалу від парціального тиску пари халькогену. При низьких температурах різниця між рівноважними тисками, які відповідають різним складам, більш суттєва. Цей факт широко використовують для одержання кристалів із заданими властивостями шляхом ізотермічного відпалу при заданому тиску пари халькогену (металу).

Парціальні тиски P_{Pb} і P_{Te_2} , що відповідають конгруентній сублімації плюмбум телуриду, задаються рівняннями [1]

$$\lg(P_{\text{Te}_2}, \text{ Па})_{\min} = -\frac{10940 \pm 350}{T} + 10,26 \pm 0,38,$$

$$\lg(P_{\text{Pb}}, \text{ Па})_{\min} = -\frac{10940 \pm 350}{T} + 10,56 \pm 0,38.$$

Парціальний тиск P_{Te_2} , що відповідає стехіометричному складу плумбум телуриду, описується рівнянням [1].

$$\lg(P_{\text{Te}_2}, \text{ Па}) = -\frac{11360 \pm 880}{T} + 10,61 \pm 0,9.$$

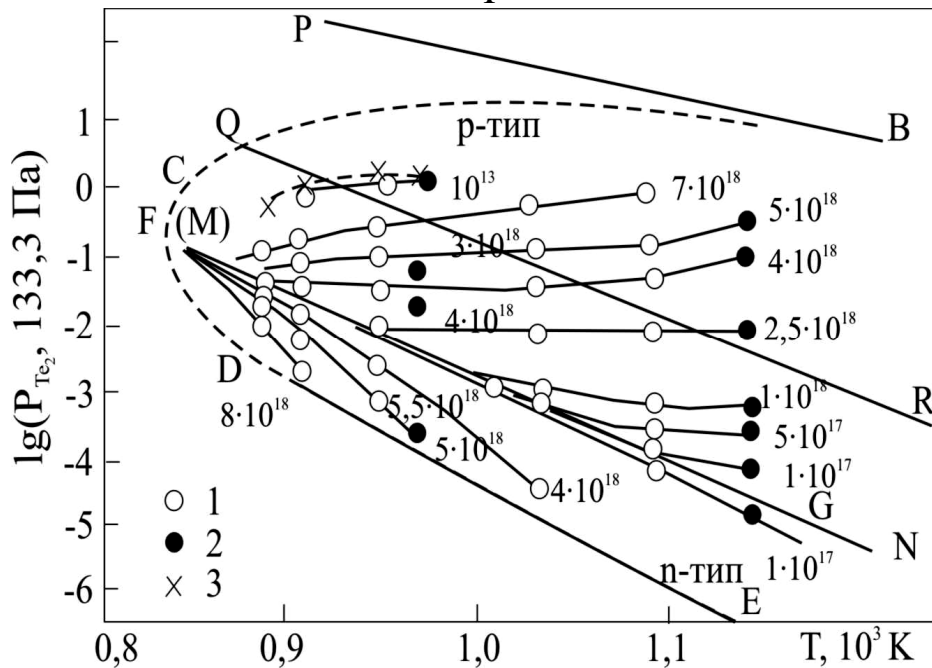


Рис. 6.3. P-T-проекція системи Pb-Te [4].

Електричним властивостям монокристалів плумбум телуриду присвячені роботи [214–236]. У табл. 6.1 наведено основні характеристики і властивості сполук CdTe, SnTe, PbTe.

Таблица 6.1

Найменування параметра	Символ, розмірність	Сполука		
		CdTe	SnTe	PbTe
Тип ґратки		сфалерит	NaCl(B1)	NaCl(B1)
Просторова група		$T_d^2 - F\bar{4}3m$	$Fm\bar{3}m - O_h^5$	$Fm\bar{3}m - O_h^5$
Стала ґратки	$a, 10^{-10} \text{ м}$	6,481 6,478	6,3272- 6,3017	6,452
Густина	$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$	5,86	6,45±0,01	8,16
Коефіцієнт термічного розширення	$\alpha, 10^{-6} \text{ К}^{-1}$	1,30 ($T = 300 \text{ К}$)	21,0	19,8

Температура плавлення	$T_{пл}, K$	1365	1063 1078,9±0,3	1190 1196,9±10,5
Питома теплоємність	$C_{p298},$ Дж/моль·К	50,2	45,42	50,62±0,29
Енергія атомізації	$D_0, 10^3$ Дж/моль·К		556,4	439,1
Температура Дебая	T_θ, K	200 ($T = 80 K$)	140	125
Теплопровідність	$\chi, 10^{-2}$ (Вт/м·К)	7,5	669,9–837,4	200,9
Теплота утворення	$\Delta H_{f298}^0,$ 10^3 Дж/моль	100,5	-60,6±0,8 -61,0±1,3	-68,51±0,59 -69,7±2,1
Вільна енергія утворення	$\Delta G,$ 10^3 Дж/моль		–	-67,239 -68,1
Ентропія утворення	$\Delta S_{f298}^0,$ 10^3 Дж/моль·К	361,74 ($T = 874 K$)	–	-4,6
Енергія дисоціації	$D_0(OK),$ 10^3 Дж/моль		–	455,351±7,1
Ентропія	$S_{298}^0,$ Дж/моль·К	98,61	101,2±4,2	109,9±2,1
Теплота плавлення	$L,$ 10^3 Дж/моль	44,4	45,1	31,4
Ширина забороненої зони	E_g, eV	1,606 ($T = 4,2 K$),	0,18	0,32
Температурний коефіцієнт ширини заборон. зони	$dE/dT,$ 10^{-4} eV/K (77–300 K)	4,9	-4	4
Власна концентрація вільних носіїв	n, cm^{-3} (300 K)	$2,0 \cdot 10^6 -$ $1,5 \cdot 10^{14}$ ($T = 300 -$ 700 K)	$10^{20} \dots 10^{21}$	$1,6 \cdot 10^{16}$
Ефективна маса носіїв заряду	$m^*(0 K)$ в одиницях m_0			
Поздовжня компонента (p)	$m_{p }^*$		≈ 1	0,022±0,003
Поперечна компонента (p)	$m_{p\perp}^*$		0,4* (p)	0,31±0,05
Поздовжня компонента (n)	$m_{n }^*$		–	0,24±0,003
Поперечна компонента (n)	$m_{n\perp}^*$		–	0,24±0,05

Холлівська рухливість	$\mu, \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	105(n) 7(p)	0,35* (p) (100 K) 0,17 (p) (100 K) 0,005 (p) (100 K)	25 (p) (4.2 K) 2,16 (p) (77 K) 840 (p) (300 K) 80 (n) (4.2 K) 3,16 (n) (77 K) 0,173 (n) (300 K)
Діелектрична проникність статична	ϵ_0	10,9 11,0	1170	400
Високочастотна	ϵ_ω	2,67 2,75	–	33
Показник заломлення	n	2,67 2,75	–	5,35 ($\lambda=3 \cdot 10^{-6}$)
Температурна залежність ґраткової рухливості			$T^{-5/2}$	$T^{-5/2}$

6.2. Енергетичні рівні точкових дефектів у плюмбум телуриді

Складність дослідження енергетичних станів дефектів у плюмбум халькогенідах зумовлена тим, що більшість дефектів створюють резонансні рівні у дозволених зонах, що значно утруднює їх експериментальне дослідження.

Для пояснення електричної активності вакансій металу та халькогену основними є дві моделі, представлені у роботах [237] та [238].

Згідно аналітичного розрахунку, проведеного у [237], вакансія телуру створює у зоні провідності спін-орбітально розщеплений триплет, який є практично квазівиродженим через малість розщеплення (≈ 10 мВ), а синглетний рівень лежить вище дублетного. Перекриття рівнів локальних станів з неперервним спектром призводить до їх розширення. Згідно з оцінками, його величина такого ж порядку, як розщеплення між синглетом і дублетом [237]. Вакансія металу, згідно [237], рівнів не створює, а видалення катіона зі свого вузла зумовлює появу двох дірок у валентній зоні.

У зв'язку з наявністю виродженого дублетного рівня вакансії халькогену авторами [239] було запропоновано модель Ян-Тейлерівської нестійкості кристалічного оточення вакансії, яка пояснює, зокрема, спостережувану у PbTe від'ємну фотопровідність [240]. Захоплення електрона на вироджений дублетний рівень вакансії халькогену супроводжується пониженням симетрії кристалічного оточення вакансії і зняттям виродження. Енергетичний рівень електрона при цьому понижується і система стабілізується. Енергетичну діаграму Ян-Тейлерівського центру представлено на рис. 6.4. Крива E_0 відповідає порожньому центру, E_1 , E_2 – центрам, занятим одним і двома електронами відповідно.

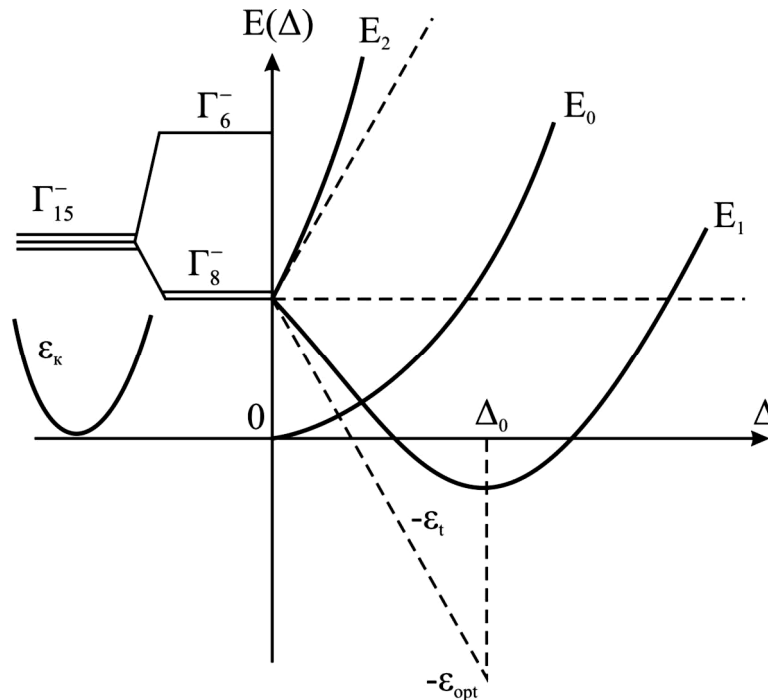


Рис. 6.4. Схема ЯТ-трансформації вакансії халькогену [239].

Якісно інший результат було отримано при розрахунках у [238]. Якщо у роботі [237] використовувалось одноелектронне наближення, то в роботі [238] розрахунок проводився в рамках обмеженого наближення Хартрі-Фока. Таким чином, було встановлено, що положення одноелектронних рівнів істотно залежать від чисел їх заповнення і по суті визначаються міжелектронною взаємодією. Основний результат розрахунку, проведеного без підгоночних параметрів, полягає в тому, що він передбачає існування рівнів перезарядки вакансій в IV-VI поблизу країв дозволених зон. Енергетичну діаграму рівнів заселеності PbTe, PbSe, PbS наведено на рис. 6.5.

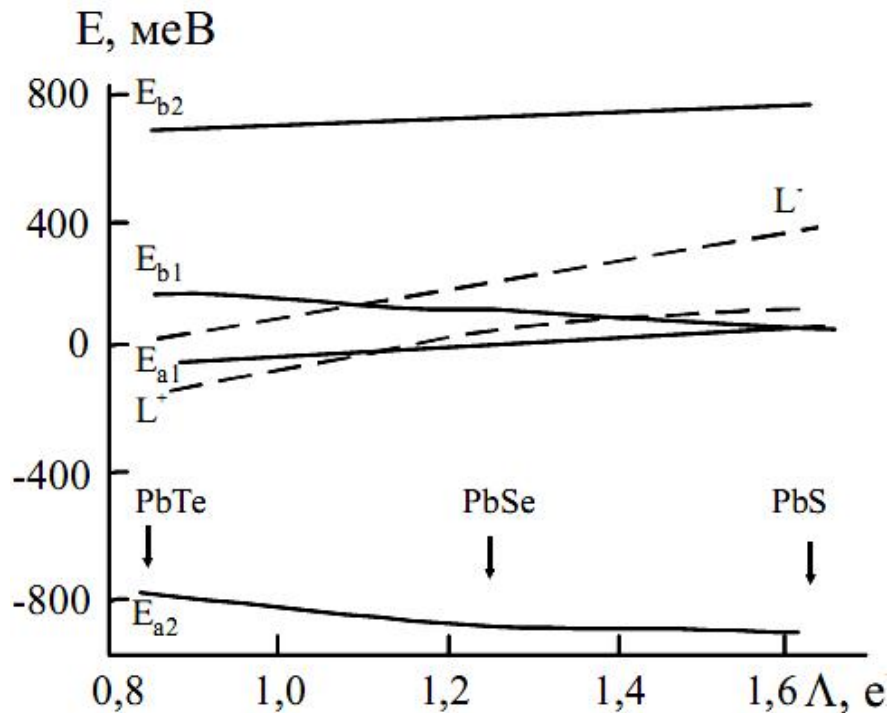


Рис. 6.5. Енергетична діаграма рівнів заселеності PbTe, PbSe і PbS (Λ – параметр йонності, штрихові лінії – краї забороненої зони) [240].

Рівень E_{a1} , відповідає переходу вакансії металу V_{Pb} з однократного у двократний акцепторний стан, E_{b1} – переходу вакансії халькогену V_X з однократного у двократний донорний стан. Рівні E_{a2} і E_{b2} розташовані далеко (0,6–0,8 eV) від країв забороненої зони. Якщо рівень Фермі E_F лежить вище E_{a1} , вакансія V_{Pb} дає дві дірки. Коли $E_{a2} < E_F < E_{a1}$, маємо однозарядний акцептор. При перетині E_F рівня E_{a2} вакансія переходить у нейтральний стан V_{Pb} . Аналогічну ситуацію маємо для вакансії халькогену V_X , яка послідовно проходить стан дво-, однозарядного донора і проходить у нейтральний стан, коли рівень Фермі E_F , рухаючись вгору за енергією, перетинає рівні E_{b1} і E_{b2} .

Незначною варіацією параметрів моделі [238] можна досягти точного співпадання рівня заселеності вакансії п्लюмбуму з експериментальним значенням на 75 меВ нижче зони провідності п्लюмбум телуриду [238].

У огляді [240] зазначено про існування ще кількох рівнів, енергія йонізації яких є близькою ($E_c - 0,085$, $E_c - 0,081$, $E_c - (0,06 - 0,08)$) до енергії йонізації вакансії п्लюмбуму. Зокрема, згадується про рівень захоплення, що при 0 K лежить нижче дна зони провідності на 0,075 eV і енергія його активації зменшується з ростом температури зі швидкістю $0,38 \cdot 10^{-3}$ eV/K [240].

Акцепторний рівень з енергією активації $\sim 0,1$ eV спостерігали також у роботах [241–242]. Після відпалу кристалів у атмосфері спектрально чистого аргону при $T = 500 - 700$ K даний рівень не спостерігався.

Вимірювання проводили при $T = 77\text{--}300\text{ K}$. Авторами зроблено висновок про те, що даний рівень пов'язаний з дефектами, викликаними макронапруженнями і неоднорідним розподілом атомів надстехіометричного телуру вздовж злитку, які виникають при вирощуванні кристалів і зникають при їх відпалі [241–242]. Проте такий рівень може бути зумовлений і вакансіями плумбуму, які також заліковуються під час відпалу [243].

Вакансії телуру, згідно розрахунків [237–238], створюють рівні вище дна зони провідності. Проте модель [238] передбачає більш глибоке їх розташування, аніж модель [237]. Варто зазначити, що експериментальні дані, які вважаються підтвердженням моделі [237], піддані критиці у [240].

У [244] методом низькотемпературної калориметричної спектроскопії в полікристалічних зразках $n\text{-PbTe}$ з незначним ($\sim 0,1\%$) надлишком плумбуму виявлена δ -подібна особливість у густині станів зони провідності, інтерпретована як вузька ($\sim 0,01\text{ eV}$) смуга резонансних станів, подібних за властивостями до резонансних станів, створюваних елементами третьої групи [245], пов'язаних з вакансійними дефектами у аніонній підгратці досліджуваних зразків. Оцінка енергетичного положення вакансійного рівня над краєм зони провідності на основі даних про залежність E_F для PbTe при $T = 77\text{ K}$ дає величину енергії активації для вакансії телуру $E_a = (0,165 \pm 0,0015)\text{ eV}$ [244].

Також у роботі [243] із досліджень спектрів оптичного поглинання у PbTe:O , окрім інших, було ідентифіковано рівень вакансії телуру $E_{v-}(0,245 \pm 0,010)\text{ eV}$ при $T = 300\text{ K}$, який при зменшенні температури до $T = 96\text{ K}$ знижується до $E_{v-}(0,175 \pm 0,020)\text{ eV}$. Згідно [246], вакансія телуру може створювати рівні у валентній зоні при наявності сильних деформацій.

Значно меншою є енергія йонізації вакансії телуру, згідно [247]. Так, при йонній імплантації плівок було помічено стабілізацію концентрації електронів, зумовлену квазілокальним рівнем у зоні провідності, ймовірно, вакансією телуру, з енергією йонізації $0,055\text{ eV}$ при 0 K та $0,005\text{ eV}$ при 300 K . Також цікавим є припущення про те, що у кристалах PbTe:In пінінг рівня Фермі зумовлюють не атоми індію, а вакансії телуру, що безперечно потребує додаткових доказів [247].

Міжвузловий плумбум у PbTe вважають двозарядним донором [240], що створює рівень з енергією $E_c + 0,055\text{ eV}$ при 300 K . Близький за значенням рівень, який автори також приписують міжвузловому плумбуму, виявлено при дослідженні електрофізичних властивостей плівок PbTe/KCl(KBr) [248]. Зокрема, встановлено, що температурна залежність сталої Холла визначається донорними рівнями, один з яких знаходиться у зоні провідності $E_{d1} = E_c + 0,075\text{ eV}$, а другий $E_{d2} = E_c - 0,055\text{ eV}$ – у забороненій зоні. Зміна положення рівнів зі зміною температури визначається залежністю $E_{d1}/dT = (4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}\text{ K eV}$ і

$E_{d2}/dT = (3,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-4} \text{ Т еВ}$. Енергетичне положення рівня E_1 залежить також від густини станів на рівні (рис. 6.6), яка в свою чергу зростає з ростом густини потужності лазерного випромінювання, яким опромінювали кристал. На думку авторів [248], перший рівень належить міжвузловому п्लюмбуму, а другий – вакансії телуру. Складна поведінка рівня E_1 пояснюється авторами ростом деформацій в околі міжвузлових атомів при зростанні концентрації самих міжвузлових атомів, викликаною ростом густини потужності лазерного випромінювання. Міжвузловий п्लюмбум, на думку авторів [248], перебуває у двократно йонізованому стані.

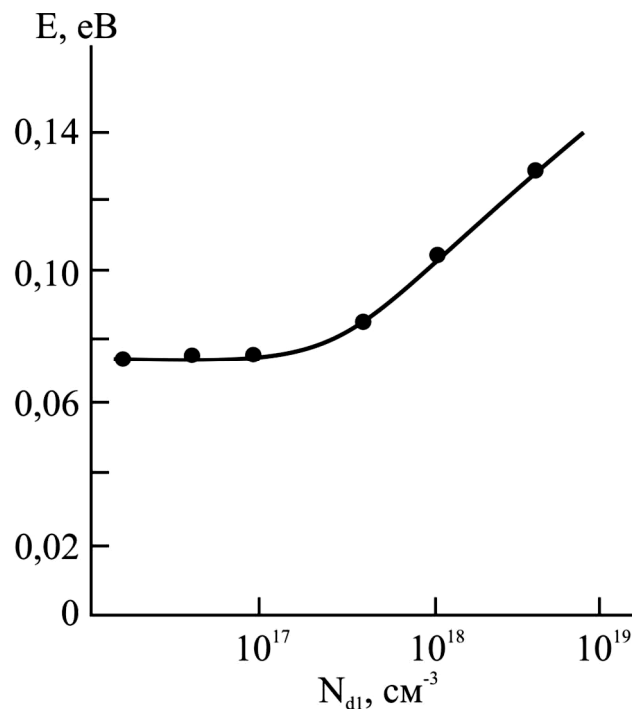


Рис. 6.6. Залежність положення енергетичного рівня E_1 від густини станів N_{d1} при 0 К [248].

Надійної інформації про інші дефекти у сполуках IV-VI є небагато. Зокрема, згідно [240], міжвузловий телур – нейтральний дефект, п्लюмбум на місці халькогену – двократно заряджений акцептор, а телур на місці Pb – двократно заряджений донор.

У огляді [240] описано ряд неідентифікованих енергетичних рівнів. Зокрема при дослідженні фотолюмінісценції, фотопровідності та ефекту Холла проявляються три рівні – один акцепторний і два донорних. В інтервалі $T = (80-200) \text{ К}$ енергетичне положення рівнів може бути описане як $E_v + 0,147 + 3,5 \cdot 10^{-4} T \text{ еВ}$; $E_v + 0,11 + 2,5 \cdot 10^{-4} T \text{ еВ}$; $E_v + 0,095 + 2,5 \cdot 10^{-4} T \text{ еВ}$ [240]. Положення першого рівня пізніше було уточнено [240]: $E_v + 0,095 + 5,5 \cdot 10^{-4} T \text{ еВ}$ при $T < 200 \text{ К}$ і $E_v + 0,208 + 1,4 \cdot 10^{-4} T \text{ еВ}$ при $T > 200 \text{ К}$. Виявлені рівні пов'язуються з існуванням V_{Te} і V_{Pb} або асоціатив на їх основі. Ще один рівень, який дає додатковий пік у спектрах фотолюмінісценції, має енергію йонізації $E_c - 0,009 \text{ еВ}$ при 6,1 К [240].

Енергетичне розташування рівнів точкових дефектів у PbTe, визначене різними методами, представлено в табл. 6.2

Таблиця 6.2

Розташування енергетичних рівнів власних дефектів у PbTe

Тип дефекту	Енергетичне розташування рівня, eV	Метод визначення	Література
V_{Pb}	$E_c - 0,075$	–	[238]
V_{Te}	$E_c + (0,165 \pm 0,015)$, T=77 K	низькотемпературна калориметрична спектроскопія	[244]
	$E_v - (0,245 \pm 0,01)$, T=300 K	оптичне поглинання	[243]
	$E_v - 0,175 \pm 0,020$, T=96 K	оптичне поглинання	[243]
	$E_c - 0,055$, T=0 K	–	[247]
Pb_i	$E_c - 0,005$, T=300 K	–	[247]
	$E_c - 0,055$, T=300 K	–	[240]
	$E_c + 0,075$	температурна залежність ефекту Холла	[248]

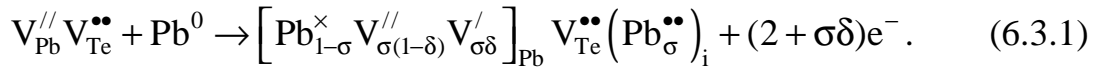
Зауважимо, що електрофізичні параметри кристалів формуються не тільки електроактивними точковими дефектами кристалічної ґратки, а й пасивними в електричному відношенні дефектами типу преципітатів власних компонент, які практично завжди містяться у кристалах IV-VI. Здатність до утворення атомних скупчень більш характерна для телуру, ніж для плюмбуму, що підтверджується експериментально [240]. Проте, не зважаючи на нерівномірність їх розподілу по кристалах, концентрація вільних носіїв заряду є сталою по всьому об'єму [240]. Наявність преципітатів у кристалах погіршує більшість властивостей, які мають значення для практичного використання плюмбум телуриду, а їх зменшенню може сприяти легування кадмієм чи рідкісноземельними елементами [240].

6.3. Кристалоквазіхімічний аналіз чистого плюмбум телуриду

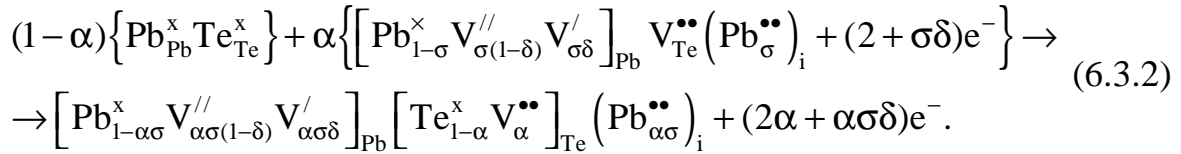
6.3.1. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного n- і p-PbTe

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.

Кристалоквазіхімічний кластер n-PbTe (надлишок плюмбуму в границях області гомогенності) з врахуванням диспропорціювання вакансій у катіонній підґратці буде:

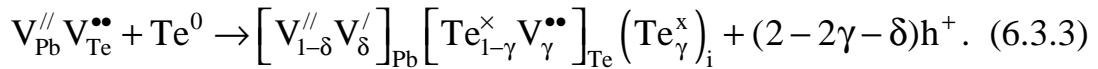


Тоді кристалоквазіхімічна формула n-PbTe:

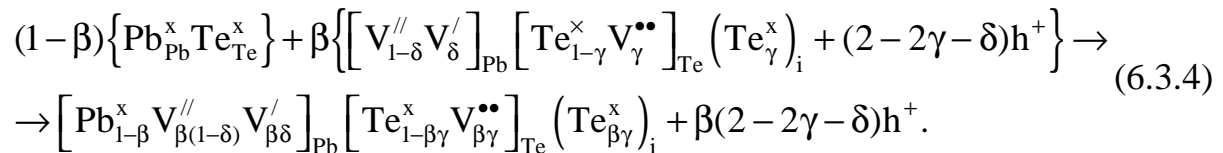


Тут Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x – п्लомбум і телур у вузлах кристалічної ґратки PbTe, α – величина відхилення від стехіометрії на боці Pb, δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій п्लомбуму: $[V_{\alpha\sigma}^{//}]_{Pb} \rightarrow [V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//}]_{Pb} + [V_{\alpha\sigma\delta}']_{Pb} + \alpha\sigma\delta e^{-}$, „x” – нейтральний заряд, σ – частка міжвузлового п्लомбуму, e^{-} – електрон.

Аналогічно кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-PbTe (надлишок телуру у границях області гомогенності) описується як:



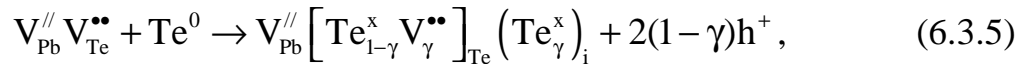
Кристалоквазіхімічна формула p-PbTe:



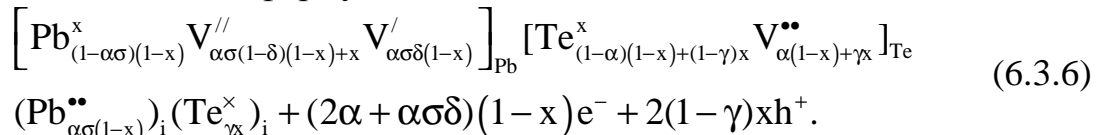
Тут $[V_{\beta}^{//}]_{Pb} \rightarrow [V_{\beta(1-\delta)}^{//}]_{Pb} + [V_{\beta\delta}']_{Pb} + \beta\delta e^{-}$, β – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Te, γ – частка міжвузлового телуру, h^{+} – дірка.

6.3.2. Кристалоквазіхімічні формули самолегованого n-PbTe:Te та p-PbTe:Pb.

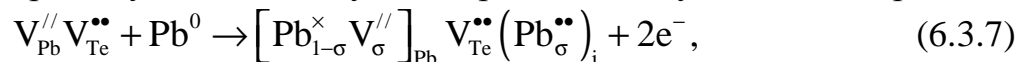
Розглянемо процеси самолегкування п्लомбум телуриду. Для n-PbTe процес самолегкування телуром опишеться наступним чином. Легуючий кластер буде мати вигляд:



а кристалоквазіхімічна формула n-PbTe:Te:



Для випадку п्लомбум телуриду з переважаючою дірковою провідністю при легуванні п्लомбумом отримуємо легуючий кластер:



а кристалоквазіхімічна формула p-PbTe:Pb:

$$[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)+(1-\sigma)x}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)+\sigma x}^{//} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime}]_{\text{Pb}} [\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)+x}^{\bullet\bullet}]_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i (\text{Pb}_{\sigma x}^{\bullet\bullet})_i + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ + 2xe^- \quad (6.3.8)$$

6.3.3. Розрахунок концентрації точкових дефектів.

Одержані кристалоквазіхімічні формули (6.3.2)–(6.3.8) дають можливість розрахувати концентрацію точкових дефектів та вільних носіїв заряду (n, p) в n- і p-PbTe та в самолегованих кристалах n-PbTe:Te і p-PbTe:Pb.

В хімії вигідно використовувати мольні частки – кількість дефектів, які припадають на один моль речовини. Але у зонній моделі концентрацію електронів і дірок природно виражати числом частинок в одиниці об'єму, тобто у вигляді дійсних концентрацій. Враховуючи цю обставину, виразимо концентрацію дефектів (N) через їхні мольні частки α (β).

Концентрація частинок бінарної сполуки в 1 см^3 визначається як $N = \frac{2\rho N_A}{M} \alpha$, де ρ – густина ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$), $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, M – молярна маса ($\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$). Враховуючи, що густину можна визначити через параметр елементарної комірки (a) як: $\rho = \frac{MZ}{N_A a^3}$, де Z – число структурних одиниць в елементарній комірці ($Z = 4$), для N остаточно отримаємо: $N = A\alpha$, де $A = \frac{2Z}{a^3}$.

Рівняння електронейтральності для n-PbTe, згідно (6.3.2):

$$n + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| [\text{V}_{\text{Pb}}^{//}] + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\bullet\bullet}}| [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}}| [\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] + |q_{\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}}| [\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}], \quad (6.3.9)$$

де $n = A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{//}] = A\alpha\sigma(1-\delta)$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\alpha\sigma\delta$, $[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] = A\alpha$, $[\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}] = A\alpha\sigma$, $|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| = 1$; $|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\bullet\bullet}}| = |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}}| = |q_{\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}}| = 2$.

Тоді холлівська концентрація вільних носіїв заряду буде:

$$n_H = A(2\alpha + \alpha\sigma\delta).$$

Для надстехіометрії телуру p-PbTe рівняння електронейтральності, згідно (6.3.4), матиме вигляд:

$$|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{//}}| [\text{V}_{\text{Pb}}^{//}] + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = p + |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}}| [\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}], \quad (6.3.10)$$

де $p = A\beta(2-2\gamma-\delta)$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{//}] = A\beta(1-\delta)$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\beta\delta$, $[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] = A\beta\gamma$, $|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}}| = 1$; $|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{//}}| = |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}}| = 2$.

Холлівська концентрація в цьому випадку буде:

$$n_H = A\beta(2 - 2\gamma - \delta).$$

Для процесів самолегування n-PbTe:Te рівняння електронейтральності запишеться:

$$n + |q_{V_{Pb}''}|[V_{Pb}''] + |q_{V_{Pb}'}|[V_{Pb}'] = p + |q_{V_{Te}''}|[V_{Te}''] + |q_{Pb_i''}|[Pb_i''], \quad (6.3.11)$$

де $p = 2Ax(1 - \gamma)$, $n = A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1 - x)$, $[V_{Pb}''] = A(\alpha\sigma(1 - \delta)(1 - x) + x)$,
 $[V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta(1 - x)$, $[V_{Te}''] = A(\alpha(1 - x) + \gamma x)$, $[Pb_i''] = A\alpha\sigma(1 - x)$,
 $|q_{V_{Pb}'}| = 1$; $|q_{V_{Pb}''}| = |q_{V_{Te}''}| = |q_{Pb_i''}| = 2$.

Холлівська концентрація у випадку n-PbTe:Te:

$$n_H = A|(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1 - x) - 2x(1 - \gamma)|.$$

Рівняння електронейтральності для самолегованого p-PbTe:Pb буде мати вигляд:

$$n + |q_{V_{Pb}''}|[V_{Pb}''] + |q_{V_{Pb}'}|[V_{Pb}'] = p + |q_{V_{Te}''}|[V_{Te}''] + |q_{Pb_i''}|[Pb_i''], \quad (6.3.12)$$

де $n = 2Ax$, $p = A\beta(2 - 2\gamma - \delta)(1 - x)$, $[V_{Pb}''] = A(\beta(1 - \delta)(1 - x) + \sigma x)$,
 $[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1 - x)$, $[V_{Te}''] = A(\beta\gamma(1 - x) + x)$, $[Pb_i''] = A\sigma x$,
 $|q_{V_{Pb}'}| = 1$; $|q_{V_{Pb}''}| = |q_{V_{Te}''}| = |q_{Pb_i''}| = 2$.

Холлівська концентрація в даному випадку запишеться:

$$n_H = A|\beta(2 - 2\gamma - \delta)(1 - x) - 2x|.$$

Результати розрахунку холлівської концентрації вільних носіїв заряду та концентрації точкових дефектів представлені на рис. 6.7–6.9.

У випадку n-PbTe, згідно рис. 6.7, а, зі збільшенням вмісту надстехіометричного п्लомбуму (α) зростають значення холлівської концентрації n_H (рис. 6.7, а – крива 1) та концентрації таких точкових дефектів як двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} , одно- і двозарядні катіонні вакансії V_{Pb}^{1-} , V_{Pb}^{2-} , міжвузлові атоми п्लомбуму Pb_i^{2+} (рис. 6.7, а – криві 2, 3, 4, 5); при цьому концентрація двозарядних вакансій телуру V_{Te}^{2+} значно вища (рис. 6.7, а – крива 2).

Відповідно для p-PbTe, як видно з рис. 6.7, б, зі зростанням вмісту надстехіометричного телуру зростають холлівська концентрація носіїв заряду (рис. 6.7, б – крива 1) та концентрації одно-, двозарядних вакансій п्लомбуму V_{Pb}^{1-} , V_{Pb}^{2-} , аніонних вакансій V_{Te}^{2+} та телуру в міжвузлі Te_i^0 (рис. 6.7, б – криві 2, 3, 5, 6 відповідно). Двозарядні катіонні вакансії V_{Pb}^{2-} дають найбільший вклад в провідність (рис. 6.7, б – крива 3).

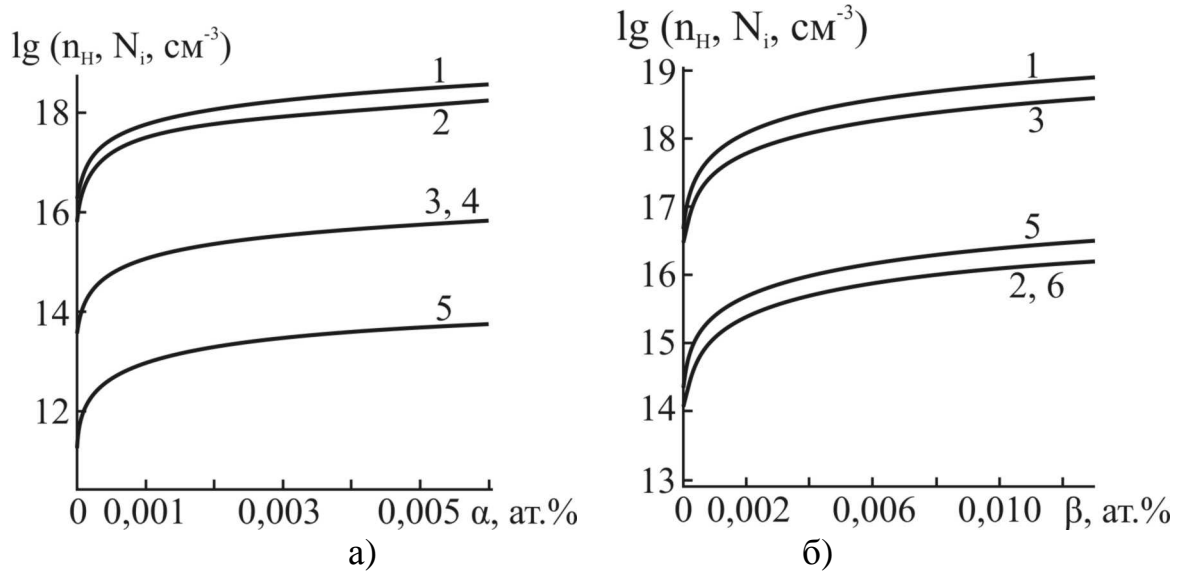


Рис. 6.7. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду (1 – n_H) та концентрації точкових дефектів N_i (2 – V_{Te}^{2+} , 3 – V_{Pb}^{2-} , 4 – Pb_i^{2+} , 5 – V_{Pb}^{1-} , 6 – Te_i^0) у кристалах n-PbTe (ат. %: $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (а) та p-PbTe (ат. %: $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (б) від вмісту надстехіометричного компонента (Pb (α), Te (β) відповідно) [249, 250].

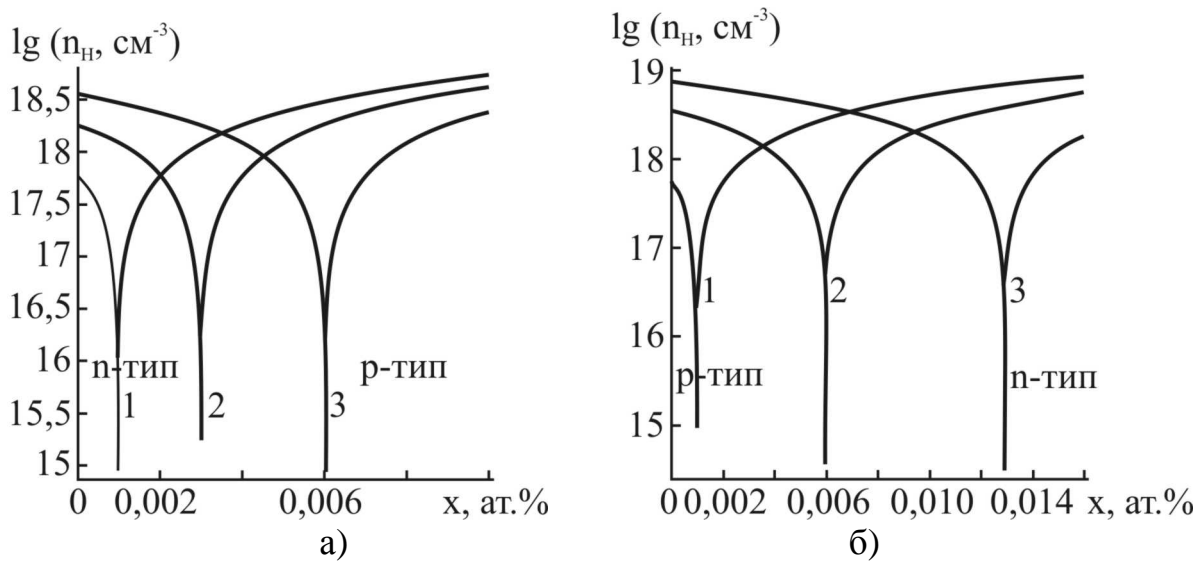


Рис. 6.8. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) у самолегованих кристалах n-PbTe:Te (а) і p-PbTe:Pb (б) (ат. %: $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$, $\sigma = 0,4$) від вмісту надстехіометричного компонента x (Te, Pb) для різних значень початкового відхилення від стехіометрії – α , ат. % Pb: 0,001 (1), 0,003 (2), 0,006 (3) (а); β , ат. % Te: 0,001 (1), 0,006 (2), 0,013 (3) (б) [249].

У випадку самолегування n-PbTe телуром відбувається зменшення концентрації електронів, зміна типу провідності і подальше зростання концентрації дірок (рис. 6.8, а), при чому при збільшенні величини відхилення від стехіометрії на боці плюмбуму крива термодинамічного

n-p-переходу зміщується на бік більших значень концентрації легуючого компонента (x). Протилежна ситуація спостерігається при самолегуванні p-PbTe п्लомбумом (рис. 6.8, б): зменшення концентрації основних носіїв, зміна типу провідності, зростання концентрації електронів. При цьому крива термодинамічного p-n-переходу зміщується на бік більших значень вмісту легуючої домішки (x) при зростанні величини початкового відхилення від стехіометрії на боці телуру. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду самолегованого п्लомбум телуриду від хімічного складу представлена на просторовій діаграмі (рис. 6.9).

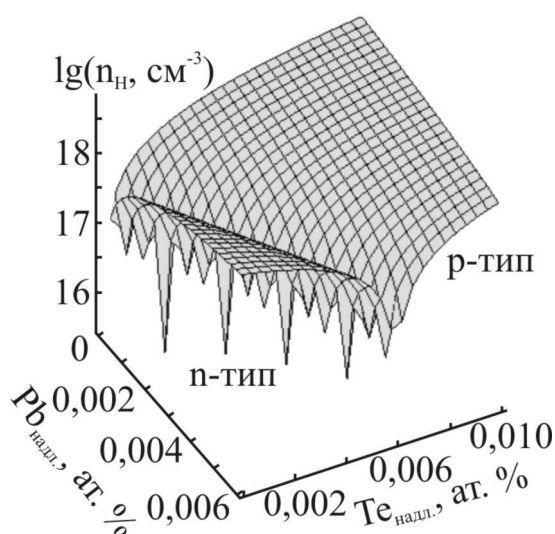


Рис. 6.9. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) від хімічного складу (Pb, Te) кристалів п्लомбум телуриду [249].

Спостережувана поведінка холлівської концентрації пов'язана зі зміною у співвідношенні точкових дефектів (рис. 6.10).

У випадку n-PbTe:Te (рис. 6.10, а) найбільший вклад в провідність дають двозарядні вакансії п्लомбуму V_{Pb}^{2-} і телуру V_{Te}^{2+} (рис. 6.10, а – криві 2, 3; рис. 6.10, в), при чому концентрація V_{Pb}^{2-} значно зростає (рис. 6.10, а – крива 2; рис. 6.10, в – крива 1). Зміна у співвідношенні катіонних і аніонних вакансій найбільше впливає на зміну типу провідності в самолегованих кристалах п्लомбум телуриду. Концентрація точкових дефектів Pb_i^{2+} , Te_i^0 і V_{Pb}^{1-} значно менша (рис. 6.10, а – криві 4, 5, 6), при чому концентрація міжвузлового телуру Te_i^0 зростає з ростом вмісту надстехіометричного телуру (рис. 6.10, а – крива 5). У випадку p-PbTe:Pb (рис. 6.10, б, г) найбільший внесок в провідність дають вакансії п्लомбуму V_{Pb}^{2-} і телуру V_{Te}^{2+} (рис. 6.10, б – криві 2, 3; рис. 6.10, г), концентрація останніх зростає зі збільшенням вмісту легуючої домішки (рис. 6.10, б – крива 3; рис. 6.10, г – крива 2). Концентрації $[Te_i^0]$ і $[V_{Pb}^{1-}]$

значно менші (рис. 6.10, б – криві 5, 6) і практично не змінюються; концентрація міжвузлового плюмбуму $[Pb_i^{2+}]$ незначна і зростає з ростом вмісту легуючого компонента (рис. 6.10, б – крива 4).

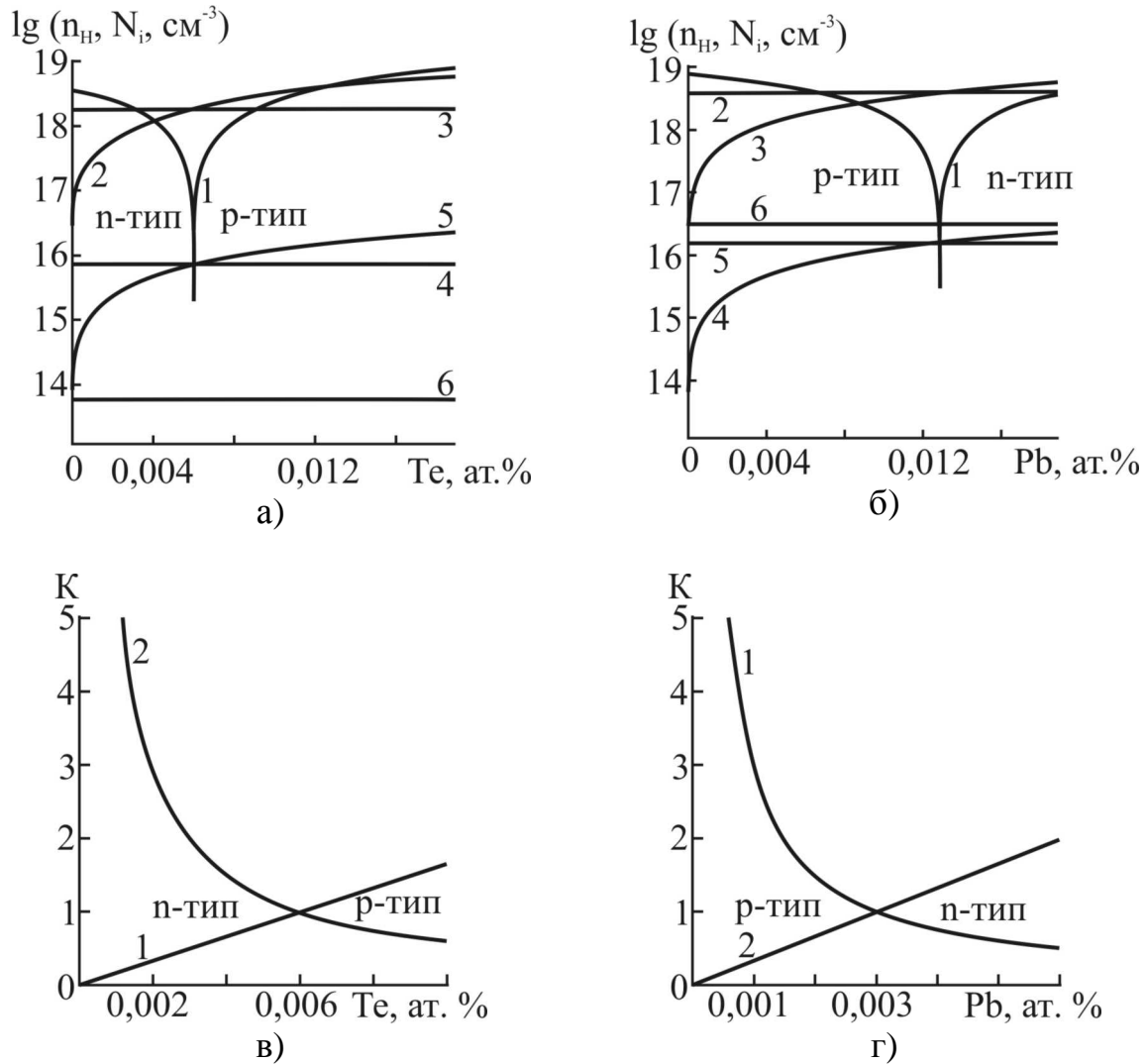


Рис. 6.10. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду (1 – n_H), концентрації точкових дефектів N_i (2 – V_{Pb}^{2-} , 3 – V_{Te}^{2+} , 4 – Pb_i^{2+} , 5 – Te_i^0 , 6 – V_{Pb}^{1-}) (а, б) та парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів

(1 – $K_n = \frac{[V_{Pb}^{2-}]}{[V_{Te}^{2+}] + [Pb_i^{2+}]}$, 2 – $-K_p = \frac{2[V_{Te}^{2+}]}{2[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^{1-}]}$) (в, г) у самолегованих кристалах $n\text{-PbTe:Te}$ (а, в) та $p\text{-PbTe:Pb}$ (б, г) від вмісту легуючого компонента (ат. %: $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$, $\sigma = 0,4$) [249].

6.4. Квазіхімічне моделювання дефектної підсистеми плюмбум телуриду

6.4.1. Квазіхімічні реакції утворення точкових дефектів.

Стехіометричний склад плюмбум телуриду можна змінювати, задавши парціальний тиск складових компонентів (свинець, телур) над твердою фазою чи температуру в методі двотемпературного відпалу.

Рівновагу «кристал-пара» в цьому випадку можна описати за допомогою системи рівнянь квазіхімічних реакцій, наведених у табл. 6.3.

Таблиця 6.3.

Квазіхімічні реакції утворення точкових дефектів
при двотемпературному відпалі [250]

№	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см ⁻³ , Па)	ΔH , еВ
I	"0" = $V_{Pb}^0 + V_{Te}^0$	$K_S = [V_{Pb}^0] \cdot [V_{Te}^0]$	$4,8 \cdot 10^{48}$	2,96
II	$\frac{1}{2} Te_2^v = V_{Pb}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2^v} = [V_{Pb}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$2,5 \cdot 10^{18}$	0,28
III	$V_{Te}^0 = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{Te}^0]$	$1,56 \cdot 10^{30} \cdot T^3$	0,02
IV	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + h^+$	$K_b = [V_{Pb}^-] \cdot p / [V_{Pb}^0]$	$1,83 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,01
V	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Pb}^0]$	$3,35 \cdot 10^{30} \cdot T^3$	0,02
VI	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$7,42 \cdot 10^{29} \cdot T^3$	0,38
VII	$2[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^-] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$			

Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ – константа рівноваги; P_{Te_2} – парціальний тиск пари телуру; e^- – електрон; h^+ – дірка; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно; „v” – пара.

Реакція (I) описує утворення нейтральних катіонних та аніонних вакансій, а (II) – нейтральних вакансій плюмбуму при взаємодії з парою телуру; (III)-(V) – реакції йонізації утворених дефектів; (VI) – реакція збудження власної провідності. Рівняння (VII) – загальна умова електронейтральності кристала.

Рівняння (I)-(VII) дають можливість визначити концентрацію електронів n через константи рівноваги K та парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} . Знаючи концентрацію електронів, користуючись співвідношеннями (I)-(VII), можна знайти холлівську концентрацію вільних носіїв заряду n_H ,

концентрацію дірок p , одно- та двозарядних вакансій плюмбуму $[V_{Pb}^{1-}]$, $[V_{Pb}^{2-}]$, двозарядних вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$:

$$\begin{aligned}n_H &= |n - K_i n^{-1}|; \quad p = K_i n^{-1}; \\[V_{Pb}^{-}] &= K_b K_{Te_2, V} K_i^{-1} P_{Te_2}^{1/2} n; \\[V_{Pb}^{2-}] &= K'_b K_{Te_2, V} K_i^{-2} P_{Te_2}^{1/2} n^2; \\[V_{Te}^{2+}] &= K'_a K_S K_{Te_2, V}^{-1} P_{Te_2}^{-1/2} n^{-2}.\end{aligned}$$

Константи K'_a, K_b, K'_b, K_i розраховували теоретично. Константу рівноваги реакції йонізації акцепторних дефектів визначали за формулою: $K_b = N_v \exp(-E_a/kT)$, де E_a – енергія йонізації акцепторних точкових дефектів; N_v – густина станів у валентній зоні $N_v = 2(2\pi m_{pd}^* kT/h^2)^{3/2}$, m_{pd}^* – ефективна маса дірок для густини станів екстремумів енергії. Приймали, що $K'_b = K_b^2$. Аналогічно знайдено константу рівноваги реакції йонізації донорних дефектів: $K'_a = (N_c \exp(-E_d/kT))^2$, тут E_d – енергія йонізації донорних точкових дефектів; N_c – густина станів у зоні провідності. Константу рівноваги реакції збудження власної провідності одержимо з виразу $K_i = N_c N_v \exp(-E_g/kT)$, де E_g – ширина забороненої зони. На відміну від більшості напівпровідників, в плюмбум телуридів ширина забороненої зони в області низьких температур лінійно зростає, а при температурах вищих 500 К лінійність температурної залежності порушується, і ширина забороненої зони прямує до сталого значення (0,38 еВ).

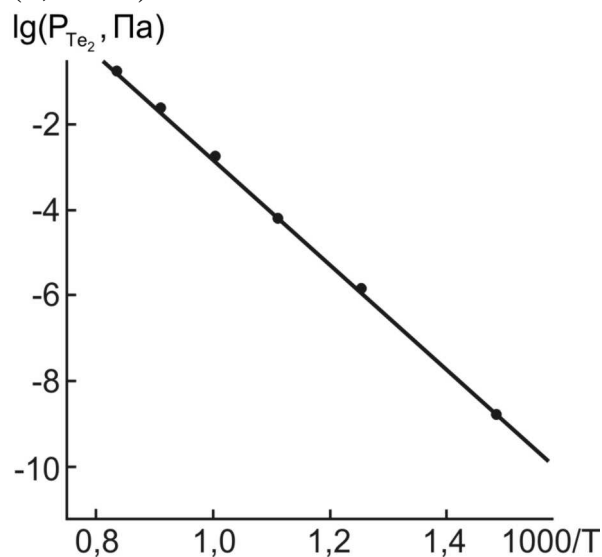


Рис. 6.11 Залежність парціального тиску пари телуру від оберненої температури при р-п-переході ($p = n$) (точки – експеримент) [249, 250].

Отримавши таким чином константи K'_a, K_b, K'_b, K_i , значення константи K_S знайшли, апроксимуючи експериментальні залежності границь області гомогенності від температури.

Константу $K_{Te,v}$ знаходили, апроксимуючи експериментальні залежності логарифма парціального тиску пари телуру від оберненої температури (рис. 6.11). Знайдені таким чином ефективні значення K_0 і ΔH для констант рівноваги наведені в табл. 6.3.

6.4.2. Результати розрахунку

Результати розрахунку залежності холлівської концентрації n_H від тиску пари телуру P_{Te_2} і температури відпалу T наведені на рис. 6.12–6.14.

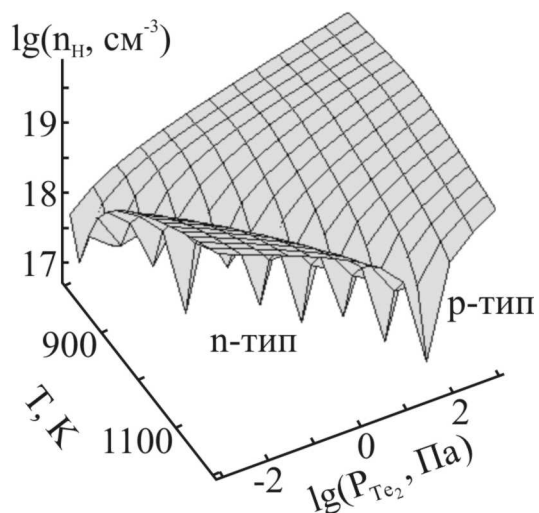


Рис. 6.12. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) від температури відпалу T і парціального тиску пари телуру P_{Te_2} [250].

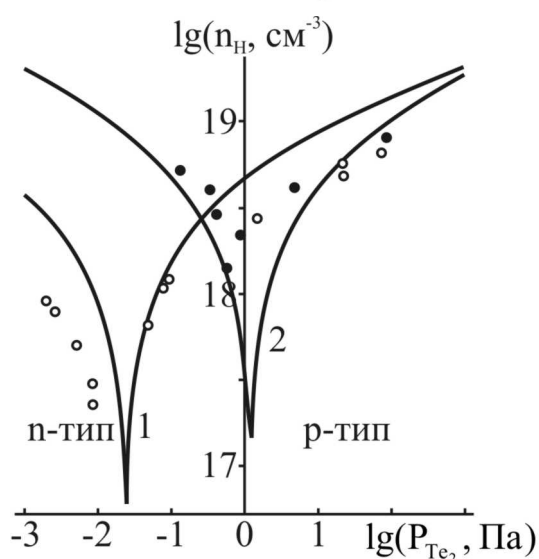


Рис. 6.13. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду n_H від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі відпалу T : 1 – 918 К, 2 – 1053 К [251, 250].

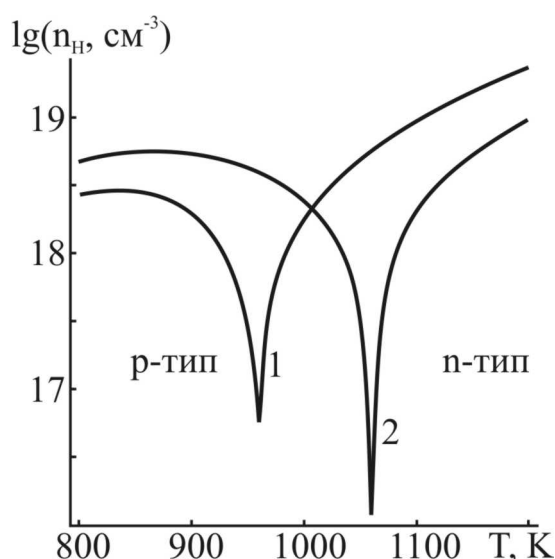


Рис. 6.14. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду n_H від температури відпалу T при парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} : 1 – 0,086 Па, 2 – 1,396 Па [250].

При низьких парціальних тисках пари телуру P_{Te_2} і високих температурах відпалу T отримуємо кристали n-типу провідності. Із збільшенням парціального тиску пари телуру при постійній температурі відпалу концентрація електронів спадає, і при певному значенні тиску пари телуру спостерігається зміна провідності з n- на р-тип і в подальшому зростає концентрація дірок (рис. 6.13).

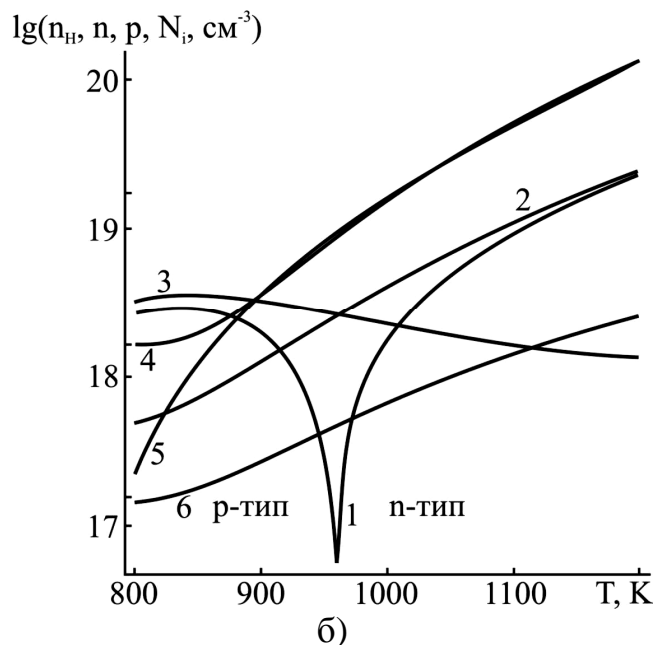
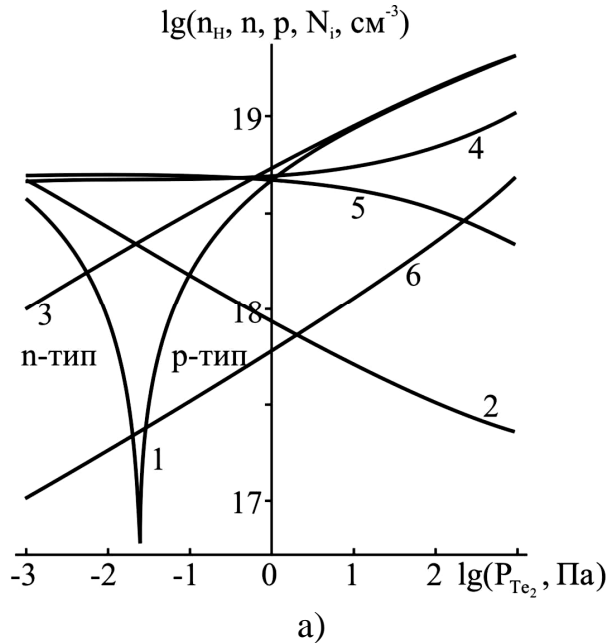


Рис. 6.15. Залежності холлівської концентрації (1 – n_H), концентрацій носіїв заряду та йонізованих дефектів від тиску пари телуру P_{Te_2} ($T = 918 \text{ K}$) (а) та від температури відпалу T кристалів плюмбум телуриду ($P_{\text{Te}_2} = 0,086 \text{ Па}$) (б): 2 – n , 3 – p , 4 – $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$, 5 – $[V_{\text{Te}}^{2+}]$, 6 – $[V_{\text{Pb}}^{1-}]$ [250].

При низьких температурах відпалу T і високих парціальних тисках пари телуру P_{Te_2} отримуємо кристали р-типу провідності. З підвищенням температури відпалу при сталому парціальному тиску пари телуру холлівська концентрація дірок зменшується і при деякій температурі відбувається конверсія провідності з р- на n-тип і починає зростати концентрація електронів (рис. 6.14).

Підвищення парціального тиску пари телуру при незмінній температурі відпалу призводить до росту концентрації дірок (рис. 6.15, а – крива 3), концентрація електронів в кристалі при цьому зменшується (рис. 6.15, а – крива 2), що приводить до зміни типу провідності (рис. 6.15, а – крива 1). Це обумовлено зростанням концентрації одно- та двозарядних вакансій плюмбуму V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{1-} (рис. 6.15, а – криві 4, 6) і зменшенням концентрації вакансій телуру V_{Te}^{2+} (рис. 6.15, а – крива 5) зі збільшенням парціального тиску пари телуру.

Розрахунок концентрації вільних носіїв заряду та йонізованих дефектів показав, що при низьких температурах відпалу переважають двократно йонізовані вакансії плюмбуму V_{Pb}^{2-} (рис. 6.15, б – крива 4). З ростом температури зростає концентрація всіх дефектів і найшвидше – V_{Te}^{2+} (рис. 6.15, б – крива 5), що і пояснює температурний хід кривої n_n (рис. 6.15, б – крива 1).

6.5. Термодинаміка точкових дефектів у кристалах плюмбум телуриду

6.5.1. Хімічний потенціал дефектів у кристалах плюмбум телуриду

Концентрації точкових дефектів у плюмбум телуриді методом термодинамічних потенціалів визначаються згідно рівнянь, описаних у п.1.3. Проте енергетична структура кристалів $PbTe$ має ряд особливостей, які були взяті до уваги при розрахунку. По-перше, валентна зона складається з двох підзон – зони легких дірок та зони важких дірок, а по-друге, ефективна маса носіїв у зоні провідності та у зоні легких дірок залежать від концентрації самих носіїв.

Відповідно для електронів, легких та важких дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)!n!}, \quad W_{p,l} = \frac{N_{V,l}!}{(N_{V,l} - p_l)!p_l!}, \quad W_{p,h} = \frac{N_{V,h}!}{(N_{V,h} - p_h)!p_h!},$$

де N_C , $N_{V,l}$, $N_{V,h}$ – густини станів у зоні провідності, зоні легких та важких дірок відповідно.

Концентрації ж електронів, легких та важких дірок розраховувались за формулами:

$$n = \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{\frac{b\mu}{kT}}, \quad p_l = \left(\frac{2\pi m_{h,l}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{-b \frac{\mu + E_{g,l}}{kT}},$$

$$p_h = \left(\frac{2\pi m_{h,h}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{-b \frac{\mu + E_{g,h}}{kT}},$$

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, $E_{g,h}$ – ширина забороненої зони та між зоною важких дірок і зоною провідності.

Враховуючи, що ефективна маса електронів залежить від їх концентрації за законом:

$$m^* = m_0 \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right),$$

та припускаючи, що аналогічна залежність справедлива і для ефективної маси легких дірок, матимемо:

$$n = \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{\frac{b\mu}{kT}} \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right)^{\frac{3}{2}},$$

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

$$p_h = \left(\frac{2\pi m_{h,h}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{-b \frac{\mu + E_{g,2}}{kT}}.$$

Хімічний потенціал електронів μ може бути визначеним з рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] = \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{\frac{b\mu}{kT}} \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right)^{\frac{3}{2}} -$$

$$\left[\left(\frac{2\pi m_{h,0,l}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{-b \frac{\mu + E_{g,l}}{kT}} \left(1 + \frac{2\mu}{E_{g,l}} \right)^{\frac{3}{2}} - \left(\frac{2\pi m_{h,h}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{-b \frac{E_{g,h} + \mu}{kT}} \right],$$

у якому сумування проводиться по всіх йонізованих дефектах.

У такому вигляді дане рівняння не може бути розв'язане аналітично, тому для спрощення цієї задачі експериментальні дані [253] були апроксимовані функцією (рис. 6.16):

$$\frac{m^*}{m_{e,0}^*} = \alpha n^\beta = 0,111 \cdot 10^{-6} \cdot n^{\frac{1}{3}} \quad (6.5.8)$$

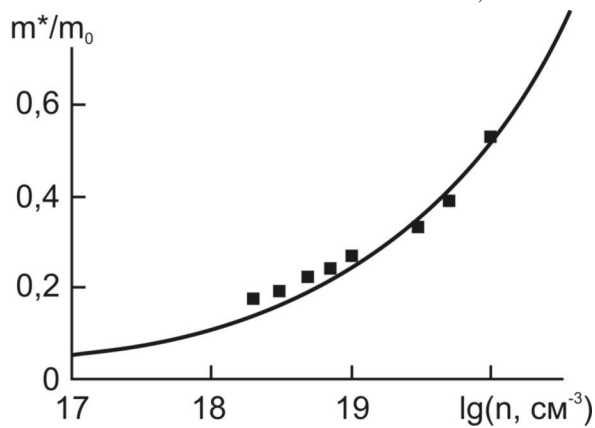


Рис. 6.16. Залежність ефективної маси електронів від їх концентрації для РbТе. Точки – експеримент [252], крива – апроксимація функцією (6.5.8) [253].

Враховуючи (6.5.8):

$$n = a \cdot \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\alpha n^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{b\mu}{kT}} \quad \text{або} \quad n = N_{c,0} \cdot a e^{\frac{b\mu}{kT}},$$

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

Аналогічно для легких дірок:

$$p_1 = N_{v,1} a e^{-\frac{b(\mu + E_{g,1})}{kT}},$$

$$\text{де } N_{v,1} = a \cdot N_{V,0,1}^2 \cdot \alpha^3 \cdot e^{-\frac{b(\mu + E_{g,1})}{kT}}, \quad N_{V,0,1} = \left(\frac{2\pi m_{h,0,1}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

З врахуванням отриманих виразів повне рівняння електронейтральності:

$$\sum ZD = \alpha^3 a^2 N_{C,0}^2 e^{\frac{2b\mu}{kT}} - \left[\alpha^3 a^2 N_{V,0,1}^2 e^{-\frac{2b(E_{g,1} + \mu)}{kT}} + a N_{V,h} e^{-\frac{b(E_{g,h} + \mu)}{kT}} \right].$$

Даний вираз можна привести до вигляду:

$$\alpha^3 a^2 N_{C,0}^2 \left(e^{\frac{b\mu}{kT}} \right)^4 - \sum ZD \cdot \left(e^{\frac{b\mu}{kT}} \right)^2 - a N_{V,h} e^{-\frac{bE_{g,h}}{kT}} \left(e^{\frac{b\mu}{kT}} \right)^1 - \alpha^3 a^2 N_{V,0,1}^2 e^{-\frac{2bE_{g,1}}{kT}} = 0.$$

Отримане рівняння є поліномом четвертого степеня, яке може бути розв'язане аналітично. При високих температурах можна знехтувати

впливом зони легких дірок. Тоді рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$\sum ZD = \alpha^3 a^2 N_{C,0}^2 e^{2b \frac{\mu}{kT}} - a \cdot N_V e^{-b \frac{E_g + \mu}{kT}},$$

звідки:

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

$$\text{де } A = \frac{\sum ZD}{\alpha^3 a^2 N_{C,0}^2}, \quad B = \frac{aN_V e^{-b \frac{E_g}{kT}}}{\alpha^3 a^2 N_{C,0}^2}.$$

Отже, враховуючи, що хімічний потенціал дефекту у кристалі визначається як:

$$\mu_{D_i} = \frac{\partial G}{\partial D_i} = E + F_{\text{vib}} + E_c \frac{dn}{dD_i} - E_v \frac{dp}{dD_i} - T \left(\frac{dS_n}{dD_i} + \frac{dS_p}{dD_i} + \frac{dS_k}{dD_i} \right),$$

отримаємо для високих температур:

$$\begin{aligned} \mu_{D_i}^s = E_i + F_{\text{vib},i} - kT \ln \left(\frac{N_J - \sum [D]}{[D]} \right) + \\ + \left[2n \left(E_c - kT \left(\ln \frac{N_c - n}{n} - \frac{N_c}{2n} \ln \frac{N_c - n}{N_c} \right) \right) + \right. \\ \left. + p \left(E_v + kT \left(\ln \frac{N_v - p}{p} \right) \right) \right] \cdot \frac{b}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial D}. \end{aligned} \quad (6.5.9)$$

Таким чином, для розрахунку рівноважної концентрацій точкових дефектів при двотемпературному відпалі розв'язується система рівнянь типу (1.3.1), в якій хімічні потенціали визначаються з рівнянь (6.5.9). Кожне таке рівняння записується для всіх точкових дефектів, що присутні у кристалі.

6.5.2. Енергії утворення та йонізації точкових дефектів

Енергії йонізації дефектів приймалися рівними значенням, отриманим у [254]. Зокрема, в [254] 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 Пароди і Пратта [255]. Так, наприклад, V_{Pb} у PbTe приводить до виникнення енергетичного рівня у забороненій зоні, який відсутній в одноелектронній теорії. Незначною варіацією параметрів моделі можна добитися точного співпадання рівня заселеності вакансії плюмбуму з відомим експериментальним значенням на 75 меВ нижче зони провідності

плумбум телуриду [254]. Експеримент також вказує на акцепторний характер цього рівня [254].

Основний результат розрахунку, проведеного у [254] без підгоночних параметрів, полягає в тому, що він передбачає існування рівнів перезарядки вакансій в IV-VI поблизу країв дозволених зон.

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

Варто зазначити, що у роботі [256] методом низькотемпературної калориметричної спектроскопії в полікристалічних зразках n-PbTe з незначним ($\approx 0,1$ ат %) надлишком свинцю виявлена δ -подібна особливість у густині станів зони провідності, інтерпретована як вузька ($\approx 0,01$ eV) смуга резонансних станів, пов'язаних з вакансійними дефектами у аніонній підгратці досліджуваних зразків. Оцінка енергетичного положення вакансійного рівня над краєм зони провідності на основі даних про залежність $\epsilon_F(n)$ для PbTe при $T = 77$ K дає величину $\epsilon_1(V_{Te}) = 165 \pm 15$ meV, що добре узгоджується з результатами розрахунку [254].

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 [257], ($E_0(V_{Pb}) = 2,48$ eV, $E_0(V_{Te}) = 1,94$ eV), які водночас є близькими до значень, отриманих у [99], ($E_0(V_{Pb}) = 2,187$ eV, $E_0(V_{Te}) = 2,135$ eV). 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. 6.4.

Таблиця 6.4

Енергетичні параметри точкових дефектів у кристалах PbTe

	V_{Pb}	V_{Te}
E_0 , eV [253]	4,18	3,19
ϵ_1 , eV [258]	$E_C - 0,075$	$E_C + 0,165$
ϵ_2 , eV [258]	$E_V - 0,8$	$E_C + 0,7$
x [253]	6	6
ω/ω_0 [253]	2,90	4,00

6.5.3. Результати розрахунку

Розраховані концентрації точкових дефектів в залежності від температури відпалу T та парціального тиску пари телуру P_{Te} представлені на рис. 6.17-6.18. Параметри, що при цьому використовувались, наведено у табл. 6.5. Як видно, теоретично визначені концентрації вільних носіїв задовільно описують експериментальні дані.

Таблиця 6.5.

Основні параметри кристалів PbTe

Параметр	Значення	Літера-тура
Внутрішня частота коливань молекули Te_2	$0,625102 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$	[3]
Відстань між ядрами у молекулі Te_2	$2,59 \cdot 10^{-10} \text{ м}$	[3]
Константа $K = P_{Te_2}^{1/2} P_{Pb}$	$K = 10^{(-17720/T+9,54)} \cdot (101325)^{3/2}, \text{ Па}^{3/2}$	[1]
$E_g (0 < T < 300), \text{ eV}$	$0,18 + 4 \cdot 10^{-4} \cdot T$	[260]
$E_g (T > 400), \text{ eV}$	0,38	[261]
Ефективна маса електронів	$0,142 \cdot m_0 \cdot (T/120)^{0,4}$	[260]
Ефективна маса легких дірок	$0,142 \cdot m_0 \cdot (T/120)^{0,4}$	[260]
Ефективна маса важких дірок	$1,10 \cdot m_0$	[262]
Температура Дебая	$T_\theta = 125 \text{ К}$	[4]

Згідно проведеного розрахунку, в матеріалі, насиченому свинцем, домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії телуру V_{Te}^{2+} (рис. 6.17 – крива 3), а насиченому телуром – однократно і двократно йонізовані вакансії плюмбуму V_{Pb}^{1-} , V_{Pb}^{2-} (рис. 6.17 – криві 1, 2). При фіксованому значенні температури відпалу зі зростанням тиску пари телуру концентрація двократно заряджених вакансій плюмбуму росте швидше, ніж однократно заряджених вакансій, таким чином, що в околі p - n -переходу домінуючими є V_{Pb}^{2-} (рис. 6.17 – крива 2), а при максимальному тиску пари телуру – V_{Pb}^{1-} (рис. 6.17 – крива 1).

Залежність концентрації точкових дефектів та носіїв заряду від температури представлена на рис. 6.18 при максимальному тиску пари компонентів в умовах високотемпературної рівноваги.

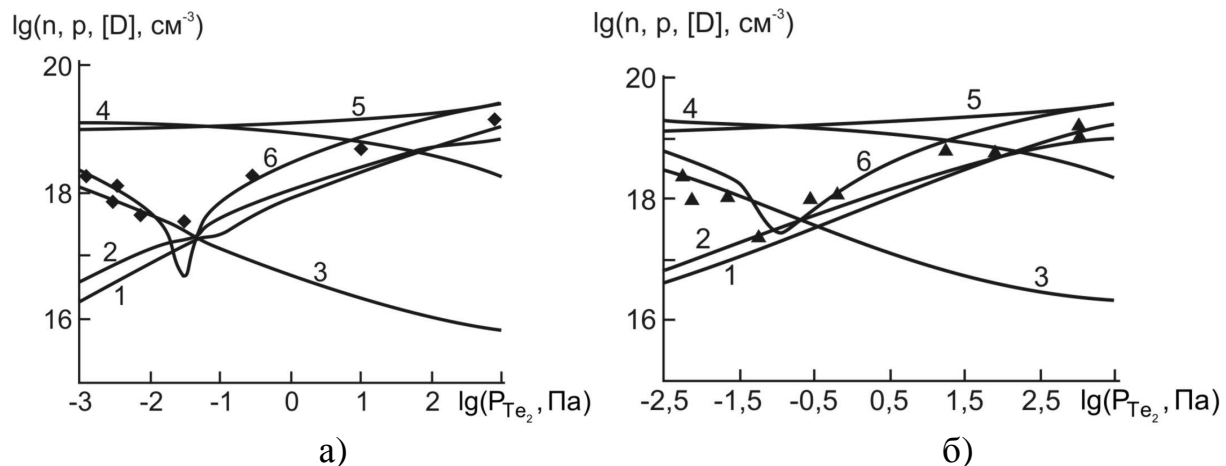


Рис. 6.17. Залежності концентрації точкових дефектів $[D]$ (1 – V_{Pb}^{1-} ; 2 – V_{Pb}^{2-} ; 3 – V_{Te}^{2+}), електронів (4 – n), дірок (5 – p) та холлівської концентрації (6 – n_H) у $PbTe$ від тиску пари телуру P_{Te_2} при двотемпературному відпалі за температури (Т, К): 918 (а); 973 (б) (криві – розрахунок, точки – експеримент) [260, 263, 253, 264, 250].

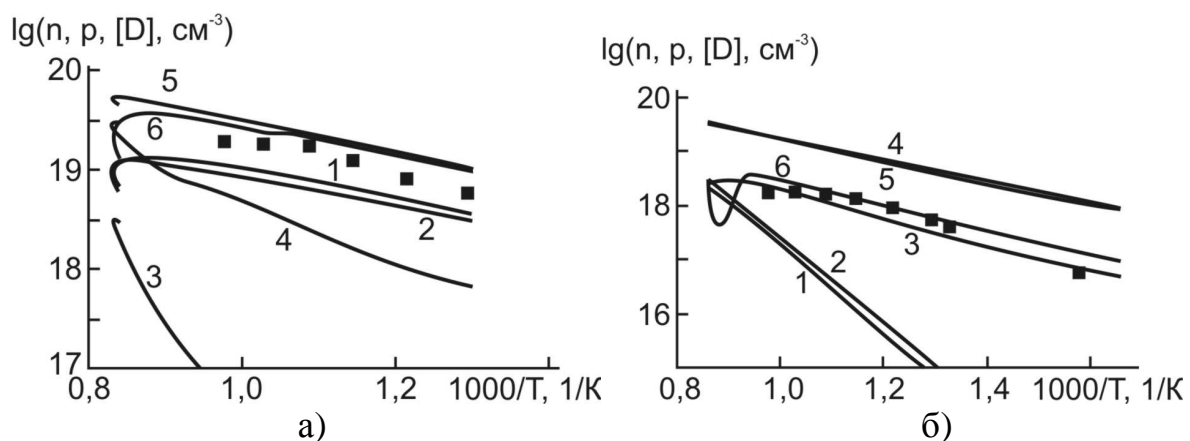


Рис. 6.18. Залежності концентрації точкових дефектів $[D]$ (1 – V_{Pb}^{1-} ; 2 – V_{Pb}^{2-} ; 3 – V_{Te}^{2+}), електронів (4 – n), дірок (5 – p) та холлівської концентрації (6 – n_H) у $PbTe$ від температури відпалу T при максимальному тиску пари телуру P_{Te_2} (а) і свинцю P_{Pb} (б) в умовах високотемпературної рівноваги (криві – розрахунок, точки – експеримент) [260, 253, 250].

Концентрації нейтральних вакансій плюмбуму та нейтральних і однократно йонізованих вакансій телуру є набагато меншими, аніж концентрації вище перелічених дефектів, через що на графіку 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 дозволених зонах: $E_V - 0,8$ eV – для вакансії плюмбуму, $E_C + 0,7$ eV – для вакансії телуру. Оскільки досягнути такого виродження практично неможливо, то при розрахунку дефектної підсистеми можна використовувати моделі, що не враховують нейтральних дефектів.

Отримані при моделюванні більші значення енергій утворення дефектів у порівнянні з літературними даними можуть бути пояснені особливостями електронної підсистеми кристалів плюмбум телуриду, що не завжди вдається врахувати при розрахунках. Так, зокрема, прості моделі на зразок [257], що використовувались при обчисленні енергій утворення вакансій, не враховують спін-орбітальної взаємодії, яка є суттєвою у кристалах PbTe [265]. Також при розрахунках не враховано деформацій ґратки в околі дефектів, зумовлених ефектом Яна-Тейлора [254, 235], що також може суттєво (на кілька десятків електрон-вольт) змінити енергію утворення йонізованих дефектів.

6.6. Плівки плюмбум телуриду

6.6.1. Експериментальні дані

Характерною особливістю для осаджених плівок плюмбум телуриду є початковий ріст рухливості електронів з підвищенням T_{Π} (рис. 6.19).

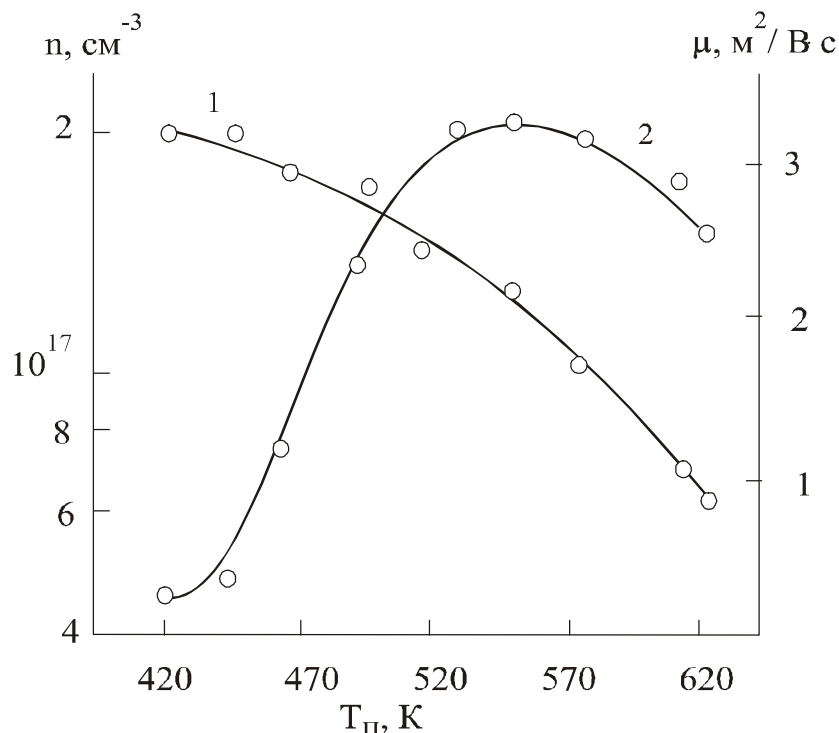


Рис. 6.19. Залежність концентрації n (1) і рухливості μ (2) носіїв заряду плівок плюмбум телуриду від температури осадження T_{Π} (температура випаровування $T_B = 820$ K, температура стінок $T_C = 850$ K, підкладки – сколи по (111) BaF_2) [205].

Це зумовлено одночасною дією двох факторів: зменшенням концентрації носіїв заряду і підвищенням структурної досконалості конденсату. В межах $T_{\text{П}} = 520\text{--}570\text{ K}$ епітаксійні плівки являють собою мозаїчний кристал з величиною монокристалічних фрагментів $(0,5\text{--}1,0)\text{ см}$ і малокутовими границями $0,9\text{--}1,5'$. При цих технологічних умовах конденсат має високі значення електричних параметрів (концентрація $n = 10^{17}\text{ см}^{-3}$, рухливість $\mu = 3,4\text{ м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ при $T = 77\text{ K}$). Зменшення структурної досконалості плівок плюмбум телуриду при $T_{\text{П}} > 570\text{ K}$ призводить до характерного зменшення значень рухливості (рис. 6.19).

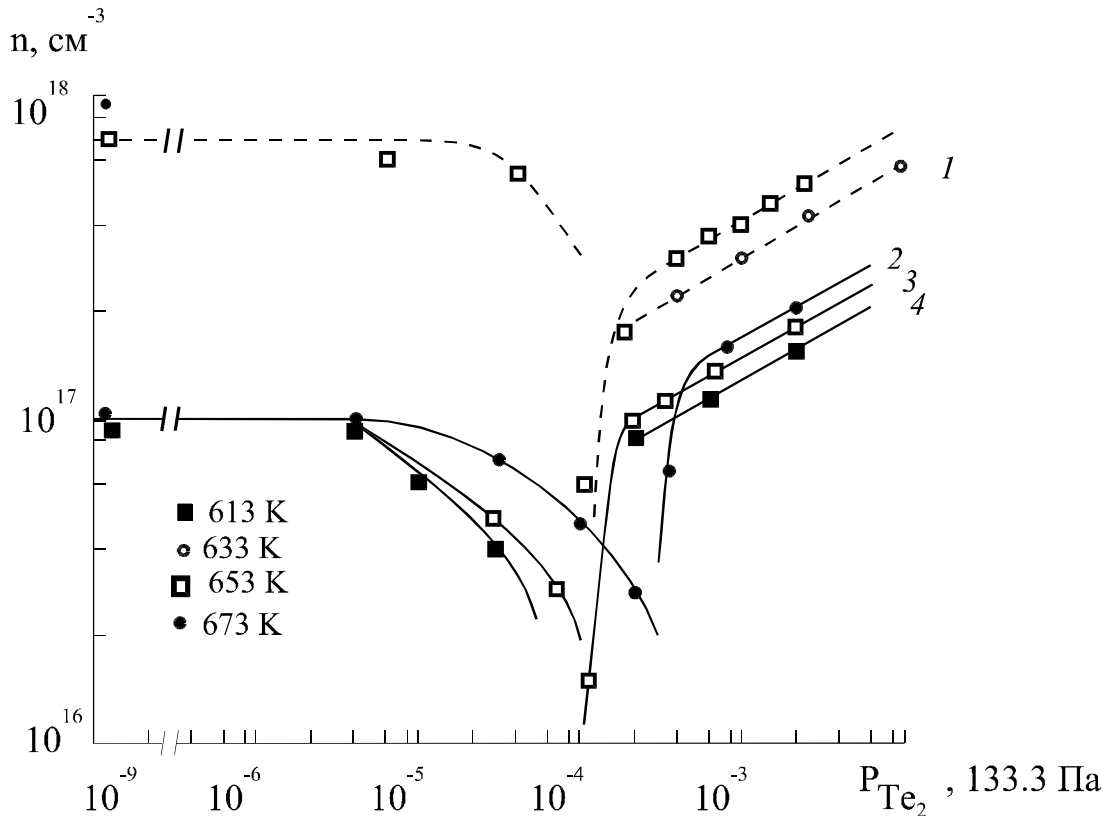


Рис. 6.20. Залежність концентрації носіїв заряду плівок плюмбум телуриду від парціального тиску пари телуру [266]: 1–4 – температура підкладок $T_{\text{П}}$, K: 673; 573; 633; 613 відповідно (підкладки: — — — BaF_2 , $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\text{ NaCl}$).

Більш ефективно, ніж інші технологічні фактори, на процес дефектоутворення в плівках плюмбум халькогенідів впливає тиск пари складових компонентів. Так, плівки плюмбум телуриду n-типу конденсуються при низьких тисках телуру (ліві вітки кривих), а р-типу – при вищих тисках (праві вітки кривих) (рис. 6.20). Тиск, при якому проходить конверсія провідності, залежить від температури і роду підкладок. При досить високих тисках P_{Te_2} концентрація носіїв заряду збільшується відповідно до співвідношення $n \sim P_{\text{Te}_2}^{1/4}$. Однак зміна типу провідності з n на p проходить при тисках P_{Te_2} , вище розрахованих. Це

автори [266] пояснюють тим, що із зростанням температури, відповідно до Р-Т-х-діаграми, зменшується розчинність свинцю в основній матриці конденсату. Після досягнення рівноваги джерело має склад біля Рb-насиченого краю однофазної області сполуки. Оскільки температура джерела завжди вища від температури підкладок, буде надлишок вільного свинцю. Тому концентрація електронів у плівках буде залишатись постійною до тих пір, поки тиск P_{Te_2} не стане настільки високим, щоб компенсувати надлишок металу.

6.6.2. Квазіхімічний аналіз утворення власних точкових дефектів у тонких плівках п्लомбум телуриду

Припускали, що при вирощуванні плівок п्लомбум телуриду з парової фази методом гарячої стінки, як і у кристалах при двотемпературному відпалі, утворюються дефекти за механізмом Френкеля. Процес дефектоутворення можна описати системою рівнянь квазіхімічних реакцій, наведених у табл. 6.6.

Таблиця 6.6

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у кристалах п्लомбум телуриду

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см ⁻³ , Па)	ΔH , еВ
I	$PbTe^S = Pb^V + \frac{1}{2}Te_2^V$	$K_{PbTe} = P_{Pb}P_{Te_2}^{1/2}$	$1,4 \cdot 10^{18}$	-3,51
II	$Pb^V = Pb_i^0$	$K_{Pb,V} = [Pb_i^0] \cdot P_{Pb}^{-1}$	$4,95 \cdot 10^{10}$	-1,15
III	$\frac{1}{2}Te_2^V = V_{Pb}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2,V} = [V_{Pb}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17}$	0,28
IV	$Pb_i^0 = Pb_i^+ + e^-$	$K_a = [Pb_i^+] \cdot n / [Pb_i^0]$	$1,25 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,01
V	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + h^+$	$K_b = [V_{Pb}^-] \cdot p / [V_{Pb}^0]$	$1,83 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,01
Va	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Pb}^0]$	$3,35 \cdot 10^{30} \cdot T^3$	0,02
VI	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$7,42 \cdot 10^{29} \cdot T^3$	0,38
VII	$[V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}] + n = [Pb_i^+] + p$			

Реакція (I) описує сублімацію твердого п्लомбум телуриду із розкладом на компоненти. Реакція (II) описує утворення нейтральних міжвузлових атомів, а (III) – нейтральних вакансій п्लомбуму при взаємодії з паром свинцю і телуру відповідно; (IV)–(V) – реакції йонізації

утворених дефектів; (VI) – збудження власної провідності. Слід відмітити, що реакції (II)-(VI) проходять на підкладці, і їх константи рівноваги є функціями температури підкладки $T_{\text{П}}$, а реакція (I) відбувається у випарнику, і її константа рівноваги є функцією температури випаровування $T_{\text{В}}$. Рівняння (VII) – загальна умова електронейтральності.

Рівняння (I)–(VI) дають можливість визначити концентрацію електронів n через константи рівноваги K та парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} . Отримуємо рівняння 3-го степеня відносно n :

$$An^3 + Bn^2 - C = 0, \quad (6.6.1)$$

де:

$$\begin{aligned} A &= 2K'_b \cdot R^2; \\ B &= K_i \cdot R(K_b \cdot R + K_i); \\ C &= K_i^2(K_a \cdot K_F + K_i \cdot R); \\ R &= K_{\text{Te}_2, \text{V}} P_{\text{Te}_2}^{1/2}. \end{aligned} \quad (6.6.2)$$

Знаючи концентрацію електронів, користуючись співвідношеннями (I)-(VI), можна знайти холлівську концентрацію вільних носіїв заряду n_{H} , концентрацію дірок p , одно- та двозарядних вакансій плюмбуму $[V_{\text{Pb}}^-]$, $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$, однозарядних міжвузлових атомів плюмбуму $[Pb_i^+]$:

$$n_{\text{H}} = n - K_i/n; \quad p = K_i/n; \quad (6.6.3)$$

$$[V_{\text{Pb}}^-] = K_b R n K_i^{-1}; \quad (6.6.4)$$

$$[Pb_i^+] = K_a K_{\text{Pb, V}} K_{\text{PbTe}} P_{\text{Te}_2}^{-1/2} n^{-1}; \quad (6.6.5)$$

$$[V_{\text{Pb}}^{2-}] = K'_b R n^2 K_i^{-2}. \quad (6.6.6)$$

Ефективні значення передекспоненційних множників K_0 і ентальпій реакцій ΔH для констант реакцій взяті ті ж, що і для кристалів (табл. 6.6).

Деякі результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} наведено на рис. 6.21. З рисунка видно, що зміна парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при постійній температурі підкладки $T_{\text{П}}$ і температурі випаровування $T_{\text{В}}$ при малих значеннях тиску телуру ($P_{\text{Te}_2} < 10^{-3}$ Па) не впливає на концентрацію вільних носіїв заряду і дефектів (рис. 6.21). Подальше збільшення парціального тиску пари телуру P_{Te_2} призводить до зростання концентрації дірок p і одно- $[V_{\text{Pb}}^-]$ та двозарядних вакансій плюмбуму $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$ і спадання концентрації міжвузлових атомів плюмбуму $[Pb_i^+]$ та електронів n . Такі особливості баричних залежностей для плівок PbTe пояснюються тим, що при низьких тисках телуру P_{Te_2} додаткового джерела тиск телуру в системі визначається температурою випаровування $T_{\text{В}}$ (рівняння I, табл. 6.6).

При малих значеннях тиску телуру концентрації $[V_{Pb}^{2-}]$ і $[Pb_i^+]$ на кілька порядків перевищують концентрацію $[V_{Pb}^-]$. Однак їхні значення досить близькі, і вони в значній мірі компенсуються. Тому $[V_{Pb}^-]$ також впливає на зміну холлівської концентрації.

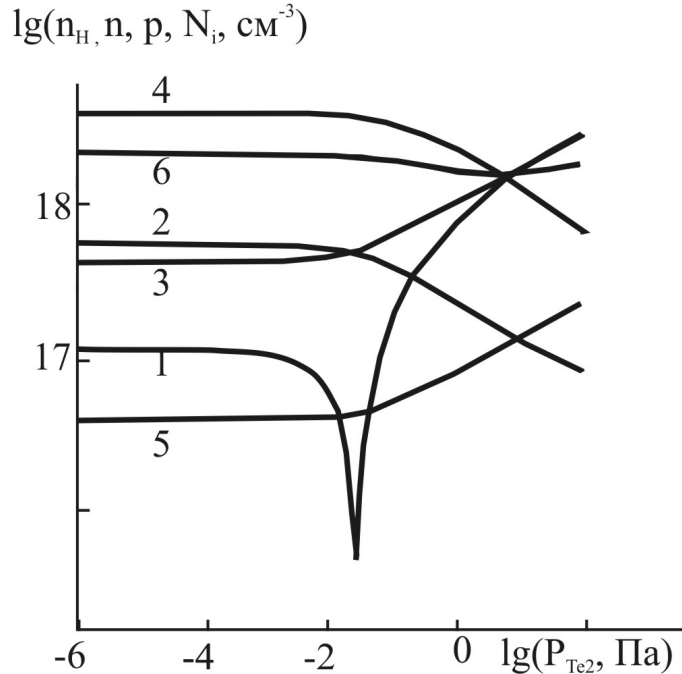


Рис. 6.21. Залежності концентрацій: холлівської n_H (1), електронів n (2), дірок p (3) та міжвузлових атомів плюмбуму $[Pb_i^+]$ (4), одно- $[V_{Pb}^-]$ (5) та двозарядних вакансій плюмбуму $[V_{Pb}^{2-}]$ (6) у плівках плюмбум телуриду від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі підкладки $T_{\Pi} = 653$ К і температурі випаровування $T_B = 833$ К.

РОЗДІЛ 7. ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ В ЛЕГОВАНОМУ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДІ

7.1. Енергетичні рівні домішкових точкових дефектів у легovanому плюмбум телуриді

Однією з особливостей домішок у плюмбум телуриді є те, що лиш обмежена кількість елементів може бути однозначно класифікована як донори (галогени) чи акцептори (натрій, літій) [273]. При легуванні цими елементами спостерігається збільшення концентрації носіїв пропорційно кількості введеної домішки. Для інших домішок необхідно враховувати відхилення від стехіометрії та інші фактори [273].

Найбільш дослідженими домішками у плюмбум телуриді є галій, індій, талій. Властивості кристалів, легованих цими елементами, детально описані у роботах [273], [274]. Для всіх перелічених елементів спостерігається насичення на залежностях n, p (N_i), тобто ефект хімічної стабілізації рівня Фермі [273]. Для PbTe:In рівень насичення відповідає значенню $n = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [273] (при $N_{\text{In}} \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [269]), для PbTe:Ga – $n = 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [271, 273] (при $N_{\text{Ga}} \geq 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [271, 51]), для PbTe:Tl – $p = 9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [272] (при $N_{\text{Tl}} \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [271]). Концентрація носіїв заряду залишається сталою при додатковому легуванні донорними (йод у PbTe:In, надстехіометричний плюмбум у PbTe:Tl) і акцепторними (натрій у PbTe:Tl) домішками, якщо концентрація додаткової домішки не перевищує концентрації введеного індію чи талію. Однак концентрація введеної домішки практично завжди значно перевищує концентрацію носіїв, при якій спостерігається пінінг рівня Фермі [273].

Найбільш практично значущими властивостями напівпровідників зі стабілізованим положенням рівня Фермі є однорідність їх електрофізичних параметрів і високі значення рухливості носіїв навіть у області високих концентрацій вільних носіїв заряду [273].

При температурі $T \approx 0 \text{ К}$ у PbTe:Tl домішковий рівень лежить на 0,22 еВ [273] (0,20 еВ [275], 0,21 еВ [275]) нижче стелі валентної зони (табл. 7.1). Близькі значення отримані у роботі [267], де для домішки талію знайдено енергетичний рівень $E_{v-}(0,285 \pm 0,007) \text{ еВ}$ при $T = 300 \text{ К}$ та $E_{v-}(0,22 \pm 0,02) \text{ еВ}$ при $T = 96 \text{ К}$. Величина E_i у PbTe:Tl зменшується з ростом температури, як і енергетична щілина між двома максимумами валентної зони, таким чином, що домішкові стани суттєво не віддаляються від другої валентної зони [275]. При $T = 77 \text{ К}$ і низькій концентрації талію енергія йонізації становить 0,16 еВ. Дана енергія може змінюватись не тільки в залежності від температури, а й від концентрації введеного талію та концентрації додаткової домішки [273].

У PbTe:In домішковий рівень при $T = 0$ К розміщений вище дна зони провідності на $(0,07-3 \cdot 10^{-4}T)$ еВ (табл. 7.1) [269, 271, 273]. З ростом тиску зміщення цього рівня відбувається в глибину зони провідності [49]. Оптична енергія йонізації при 600 К становить $E_c - 0,08$ еВ і змінюється з температурним коефіцієнтом $dE_i/dT = -2 \cdot 10^{-4}$ еВ/К [271]. Енергія домішкового рівня в PbTe:In з ростом концентрації індію при низьких температурах зменшується (рис. 7.1) [271].

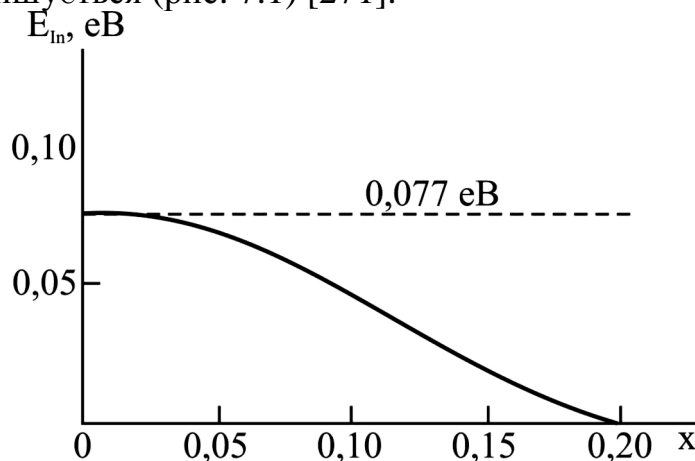


Рис. 7.1. Залежність положення домішкового рівня в PbTe:In від концентрації індію при низьких температурах [271].

Галій характеризується наявністю двох концентраційних областей стабілізації рівня Фермі: перший відповідає концентрації електронів близькій до власної, а другий при $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [273]. Енергія резонансного рівня становить $E_c + 0,21$ еВ при $T = 77$ К та $E_c + 0,19$ еВ при $T = 300$ К (табл. 7.1). Легований галієм плюмбум телурид проявляє певні особливості у електричних та оптичних властивостях у порівнянні з кристалами, легowanymi індієм і талієм. Зокрема стабілізація рівня Фермі у PbTe:Ga може відбуватися не лише у дозволених зонах, а й у верхній частині забороненої зони [273, 274]. Так, у [273] приведені дані про стабілізацію на рівні $E_c - 0,070$ еВ.

Таким чином, якщо проаналізувати положення енергетичних рівнів, що створюють елементи третьої групи у PbTe, то можна відзначити їх монотонну зміну в ряді Ga–In–Tl.

Пояснення електричної активності елементів третьої групи у кристалах плюмбум телуриду було запропоновано, опираючись на ідею перемінної валентності [273]. Зовнішня оболонка атомів елементів III групи має конфігурацію s^2p^1 , але у сполуках ці елементи можуть проявляти валентності +1 (конфігурація s^2p^1), +2 (конфігурація s^1p^2), +3 (конфігурація s^0p^3). При цьому конфігурація з валентністю +2 є нестійкою. Заміщуючи атом плюмбуму у своєму вузлі, атом III групи повинен віддати два електрони для утворення зв'язку. Таким чином, у конфігурації +1 атом буде однозарядним акцептором, а у конфігурації +3 – однозарядним

донором. Реалізація однієї з конфігурацій визначається положенням рівня Фермі. При низьких значеннях рівня Фермі домішка елементів III групи повинна проявляти донорні властивості, а при високих – акцепторні.

Таблиця 7.1

Енергетична структура домішкових дефектів у PbTe

Тип домішки	Тип дефекту	Енергетичне розташування рівня, eV	Метод визначення	Література
Ga	Ga _{Pb}	$E_c+0,21, T=77\text{ K}$	–	[269]
		$E_c+0,19, T=300\text{ K}$	–	[269]
In	In _{Pb}	$E_c+0,07, T=0\text{ K}$	температурна залежність коефіцієнта Холла, оптичне поглинання, термоелектрична спектроскопія	[269], [271], [273]
		$E_c-0,08, T=600\text{ K}$	температурна залежність коефіцієнта Холла, оптичне поглинання	[271]
Tl	Tl _{Pb}	$E_v-(0,24\pm 0,06)$	оптичне поглинання	[276]
		$E_v-0,25$	температурна залежність коефіцієнта Холла	[271]
		$E_v-0,22, T=0\text{ K}$	оптичне поглинання, термоелектрична спектроскопія	[273]
		$E_v-0,20, T=0\text{ K}$	–	[275]
		$E_v-0,21, T=0\text{ K}$	–	[275]
Bi	–	$E_c+0,2$	температурна залежність коефіцієнта Холла, оптичне поглинання, термоелектрична спектроскопія	[273]
Cr	–	$E_c+0,1$	температурна залежність коефіцієнта Холла, оптичне поглинання, тунельна спектроскопія	[273]
Co	–	$E_c-(0,06-0,01)$	температурна залежність питомого опору, коефіцієнта Холла, термо-е.р.с., магнітної сприйнятливості та оптичного пропускання	[277]

При деякому критичному значенні хімічного потенціалу, коли енергії обох конфігурацій співпадають, в системі домішок відбувається перерозподіл заряду, що призводить до стабілізації рівня Фермі, отже, на один домішковий атом припадає два електронні стани, які можуть бути незайняті, або зайняті одним чи двома електронами. Причому у випадку, коли на домішковому рівні є два електрони, енергія їх відштовхування практично рівна нулю, або навіть, згідно представленої у [273] моделі, від'ємною, тобто утворюється негативний U-центр. Зокрема, така модель пояснює жорстку стабілізацію хімічного потенціалу [273]. Варто зауважити, що у конфігурації s^0p^3 домішкові атоми можуть створювати також мілкі донорні рівні біля краю зони провідності, що зумовлено сильним потенціалом повністю йонізованої атомної серцевини елемента III групи [273].

У PbTe, легovanому вісмутом, спостерігається широка домішкова смуга вище краю дна зони провідності приблизно на 0,2 eV (табл. 7.1) [273].

У роботі [277] проводилися дослідження питомого опору, коефіцієнта Холла, термо-е.р.с., магнітної сприйнятливості та оптичного пропускання у інтервалі температур $42 \div 300$ K плумбум телуриду, легovanого кобальтом. Згідно з представленими експериментальними даними, Co у PbTe утворює енергетичний рівень $E_c - (0,06 \pm 0,01)$ eV (табл. 7.1).

Хром у PbTe проявляє донорні властивості і створює у зоні провідності рівні на відстані $E_c + (0,1-0,2)$ eV від дна зони провідності (табл. 7.1) [273].

7.2. Легування плумбум телуриду елементами III групи

Фазова діаграма тернарної системи Pb-Ga-Te біля PbTe до сьогодення досконало ще не вивчена. Також не існує єдиної думки щодо границі розчинності Ga у PbTe. Автори [283] вважають її рівною 1 ат. % Ga, а [284] – включення другої фази при 0,4 ат. %. Кінцева кристалізація у системі Pb-Ga-Te складна і включає утворення багатьох фаз. У [284] показано, що введення Ga розширює область гомогенності плумбум телуриду як у бік телуру, так і у бік плумбуму. Система PbTe-In є неквазібінарним перерізом тернарної системи Pb-In-Te [285]. Дані відносно розчинності індію в PbTe різко відрізняються між собою. У роботі [287] виявили граничну розчинність In при 823 K поблизу 5 ат.%. Автори [288] дотримуються думки про значно ширшу область: 20-25 ат. % In існування гомогенної фази. Встановлено, що система PbTe-Tl – неквазібінарний переріз тернарної системи Pb-Tl-Te [285]. Межа розчинності Tl у PbTe, згідно даних [292], не виявлена. Згідно даних робіт

[275, 293], вона сягає до 2 ат. % Tl. Більше того, талій розширює область гомогенності PbTe як з боку п्लомбуму, так і з боку телуру [292].

7.2.1. Аналіз поведінки легуючої домішки

Легування п्लомбум телуриду елементами III групи Періодичної таблиці відкриває нові можливості модифікації його електронних властивостей, що зв'язані з утворенням глибоких рівнів як у зоні дозволених енергій, так і всередині забороненої зони.

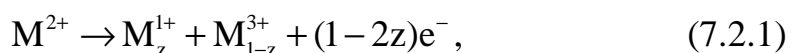
Незважаючи на досить велику кількість робіт, присвячених дослідженню процесів дефектоутворення в системах Pb-Ga (In, Tl)-Te [273, 295, 296], кристалохімічний аспект цієї проблеми до кінця не з'ясований [297].

Зважаючи на те, що зовнішня оболонка атомів елементів III групи Періодичної таблиці має конфігурацію s^2p^1 (табл. 7.2), у хімічних сполуках у зв'язок може вступати один (конфігурація s^2p^1 , валентність +1), два (конфігурація s^1p^2 , валентність +2) або три (конфігурація s^0p^3 , валентність +3) електрони з р-стану. Таким чином, домішка M (Ga, In, Tl) в PbTe може знаходитися в трьох зарядових станах M^{1+} , M^{2+} , M^{3+} . При цьому стан M^{2+} буде нейтральним у відношенні до катіонної підґратки PbTe, а два інші – зарядженими (M^{1+} – однозарядний акцептор M_{Pb}^{1-} ; M^{3+} – однозарядний донор M_{Pb}^{1+}). Стан M^{2+} є енергетично не вигідним, тому що енергія Хаббарда для електронів на домішці негативна. Це і зрозуміло, тому що в s-оболонці залишається один неспарений парамагнітний електрон. Спонтанному диспропорціюванню зарядового стану домішки відповідає реакція типу:

Таблиця 7.2

Конфігурація валентних електронів і радіуси (нм)
Pb, Te, Ga, In і Tl [298].

Елемент	Pb	Te	Ga	In	Tl
Конфігурація	$6s^26p^2$	$5s^25p^4$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Атомний радіус	0,181	0,142	0,130	0,200	0,208
Ковалентний радіус	0,147	0,136	0,126	0,144	0,148
Йонний радіус	0,126 (2+)	0,211 (2-)	0,062 (3+)	0,130 (1+); 0,127 (2+); 0,092 (3+)	0,136 (1+); 0,105 (3+)
Октаедричний радіус	0,162	0,164	0,116	0,127	0,164
Тетраедричний радіус	0,146	0,134	–	–	0,155



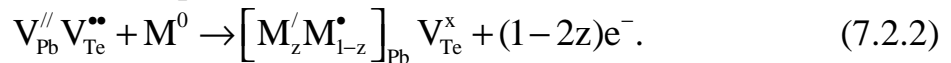
тут $z = \frac{[M^{1+}]}{[M^{3+}] + [M^{1+}]}$ – величина диспропорціювання зарядового стану домішки ($0 \leq z \leq 1$), e^- – електрон.

Враховуючи співвідношення між атомними (йонними, ковалентними) радіусами основної матриці і легуючих елементів (табл. 7.2), домішки галію (індію, талію) у легованих кристалах PbTe:Ga (In, Tl) можуть: заміщувати плюмбум (заповнювати вакансії у катіонній підгратці для p-PbTe чи добудовувати підгратку плюмбуму у n-PbTe) (механізм I); вкорінюватися у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру, які є незайнятими (механізм II); утворювати, крім цього, ще нову фазу Ga₂Te₃ (In₂Te₃, Tl₂Te₃) (механізм III).

7.2.2. Кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів

Розглянемо більш детально механізми легування плюмбум телуриду PbTe:M (M = Ga, In, Tl).

Механізм I. За умови диспропорціювання зарядового стану домішки (7.2.1), згідно її суперпозиції із антиструктурою основної матриці, отримуємо легуючий кластер:



Тоді для n-PbTe:M із врахуванням результатів роботи [1.3] отримуємо кристалоквазіхімічну формулу:

$$\begin{aligned} & (1-x) \left\{ [Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' V_{\alpha\sigma\delta}']_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}'']_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{\bullet\bullet})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \right\} + \\ & + x \left\{ [M_z' M_{1-z}']_{Pb} V_{Te}^x + (1-2z)e^- \right\} \rightarrow \\ & \rightarrow [Pb_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x M_{zx}' M_{(1-z)x}^{\bullet} V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}'' V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}']_{Pb} [Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}'' V_x^x]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{\bullet\bullet})_i + \\ & + [(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + (1-2z)x]e^- \end{aligned} \quad (7.2.3)$$

Тут x – атомна частка домішки (Ga, In, Tl), α – початкове відхилення від стехіометрії на боці Pb, σ – вміст міжвузлового плюмбуму, δ – коефіцієнт диспропорціювання вакансій у катіонній підгратці, Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x – атоми плюмбуму і телуру у вузлах кристалічної ґратки; V_{Pb}' , V_{Pb}'' – негативні одно- і двозарядні катіонні вакансії; V_{Te}'' – двозарядні аніонні вакансії; $Pb_i^{\bullet\bullet}$ – двозарядний міжвузловий плюмбум; M_{Pb}' , M_{Pb}^{\bullet} – однозарядні негативно і позитивно атоми домішки у катіонних вузлах кристалічної ґратки PbTe.

Рівняння повної електронейтральності для випадку (7.2.3) буде:

$$n + |q_{V_{Pb}''}| [V_{Pb}''] + |q_{V_{Pb}'}| [V_{Pb}'] + |q_{M_{Pb}'}| [M_{Pb}'] = |q_{V_{Te}''}| [V_{Te}''] + |q_{Pb_i^{\bullet\bullet}}| [Pb_i^{\bullet\bullet}] + |q_{M_{Pb}^{\bullet}}| [M_{Pb}^{\bullet}], \quad (7.2.4)$$

де $n = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + (1-2z)x)$, $[V_{Pb}''] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)$,
 $[V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$, $[M_{Pb}'] = Azx$, $[V_{Te}''] = A\alpha(1-x)$, $[Pb_i^{\bullet\bullet}] = A\alpha\sigma(1-x)$,

$[M_{Pb}^{\bullet}] = A(1-z)x$, $|q_{V'_{Pb}}| = |q_{In'_{Pb}}| = |q_{In^{\bullet}_{Pb}}| = 1$, $|q_{V^*_{Pb}}| = |q_{V^{\bullet}_{Te}}| = |q_{Pb^{\bullet}_i}| = 2$ – заряди дефектів.

Холлівська концентрація $n_H = |n - p|$ у цьому випадку буде:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + (1-2z)x). \quad (7.2.5)$$

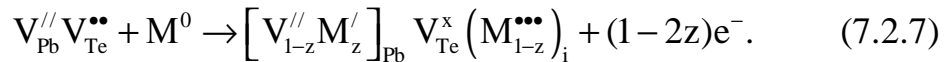
Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, де Z – число структурних одиниць в елементарній комірці, a – параметр ґратки.

Аналогічно для р-PbTe:M. Кристалоквазіхімічна формула:

$$\begin{aligned} & (1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\beta}^{\times} V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{/} \right]_{Pb} \left[Te_{1-\beta\gamma}^{\times} V_{\beta\gamma}^{\bullet\bullet} \right]_{Te} \left(Te_{\beta\gamma}^{\times} \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^+ \right\} + \\ & + x \left\{ \left[M'_z M^{\bullet}_{1-z} \right]_{Pb} V_{Te}^{\times} + (1-2z)e^- \right\} \rightarrow \\ & \rightarrow \left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^{\times} M'_{zx} M^{\bullet}_{(1-z)x} V_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{//} V_{\beta\delta(1-x)}^{/} \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^{\times} V_{\beta\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet} V_x^{\times} \right]_{Te} \left(Te_{\beta\gamma(1-x)}^{\times} \right)_i + \\ & + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ + x(1-2z)e^-. \end{aligned} \quad (7.2.6)$$

Тут β – відхилення від стехіометрії на боці телуру, Te_i^{\times} – телур у міжвузлі, h^+ – дірка.

Механізм II. Для випадку заміщення M^{1+} катіонних вакансій M'_{Pb} і вкорінення M^{3+} у тетраедричні порожнини $M_i^{\bullet\bullet\bullet}$ легуючий кластер запишеться таким чином:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для n-PbTe:M:

$$\begin{aligned} & \left[Pb_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^{\times} V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+x(1-z)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{/} M'_{zx} \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet} V_x^{\times} \right]_{Te} \\ & \left(Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i \left(M_{(1-z)x}^{\bullet\bullet\bullet} \right)_i + \left[(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x(1-2z) \right] e^-. \end{aligned} \quad (7.2.8)$$

Аналогічно для р-PbTe:M:

$$\begin{aligned} & \left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^{\times} V_{\beta(1-\delta)(1-x)+(1-z)x}^{//} V_{\beta\delta(1-x)}^{/} M'_{zx} \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^{\times} V_{\beta\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet} V_x^{\times} \right]_{Te} \left(Te_{\beta\gamma(1-x)}^{\times} \right)_i \left(M_{(1-z)x}^{\bullet\bullet\bullet} \right)_i + \\ & + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ + (1-2z)xe^-. \end{aligned} \quad (7.2.9)$$

Механізм III. За умови виділення фази M_2Te_3 для n-PbTe:M:

$$\begin{aligned} & \left[Pb_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^{\times} V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+x(1-z)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{/} M'_{zx} \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\alpha)(1-x)-\frac{3}{2}(1-z)x}^{\times} V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet} V_x^{\times} \right]_{Te} \\ & \left(Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i \left(M_{(1-z)x}^{\times} Te_{\frac{3}{2}(1-z)x}^{\times} \right)_i + \\ & + \left((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x(1-2z) \right) e^- + 3x(1-z)h^+. \end{aligned} \quad (7.2.10)$$

Аналогічно для р-PbTe:M:

$$\begin{aligned}
 & \left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)+(1-z)x}^{//} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}' \text{M}_{zx}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)-\frac{3}{2}x(1-z)}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet} \text{V}_x^{\times} \right]_{\text{Te}} \\
 & \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i \left(\text{M}_{(1-z)x}^{\times} \text{Te}_{\frac{3}{2}(1-z)x}^{\times} \right) + \\
 & + (\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 3(1-z)x) h^+ + (1-2z) x e^-.
 \end{aligned} \tag{7.2.11}$$

7.2.3. Результати розрахунку

Аналіз отриманих даних свідчить про наявність загальних тенденцій у змінах концентрації точкових дефектів і холлівської концентрації носіїв заряду для розглянутих механізмів. Вони полягають у наступному. Зміна типу провідності в кристалах PbTe:M істотно залежить від величини диспропорціювання зарядового стану (z) домішки (рис. 7.2). Так, для легованих кристалів p-PbTe:M при перевазі однократно йонізованих атомів домішки M^{1+} ($z > 0,5$) характерно тільки збільшення концентрації основних носіїв – дірок (рис. 7.2, а – крива 3). Перевага ж домішки в зарядовому стані M^{3+} ($z < 0,5$) веде до початкового зменшення концентрації дірок, реалізації термодинамічного p-n-переходу і подальшого росту концентрації електронів (рис. 7.2, а – криві 1, 2). Для легованих кристалів n-PbTe:M має місце протилежна залежність. При $z > 0,5$ реалізується термодинамічний n-p-перехід (рис. 7.2, б – крива 3), а при переважанні концентрації домішки в стані M^{3+} – тільки збільшення концентрації основних носіїв заряду (рис. 7.2, б – криві 1, 2).

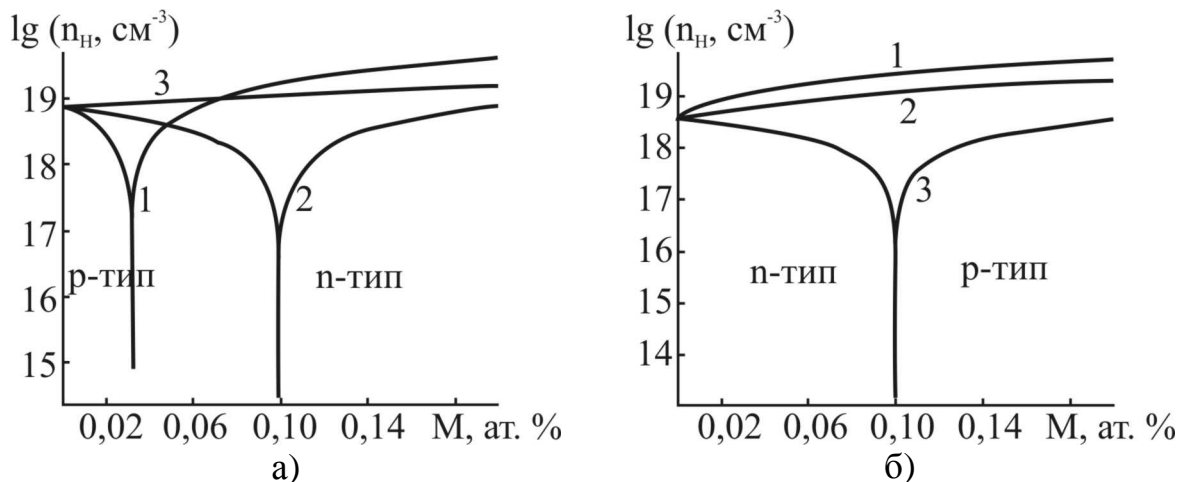


Рис 7.2. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) для кристалів p-PbTe:M (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) та n-PbTe:M (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту легуючої домішки M для різних значень диспропорціювання її зарядового стану z: 0,10 (1); 0,37 (2); 0,56 (3).

Механізм I [299, 300].

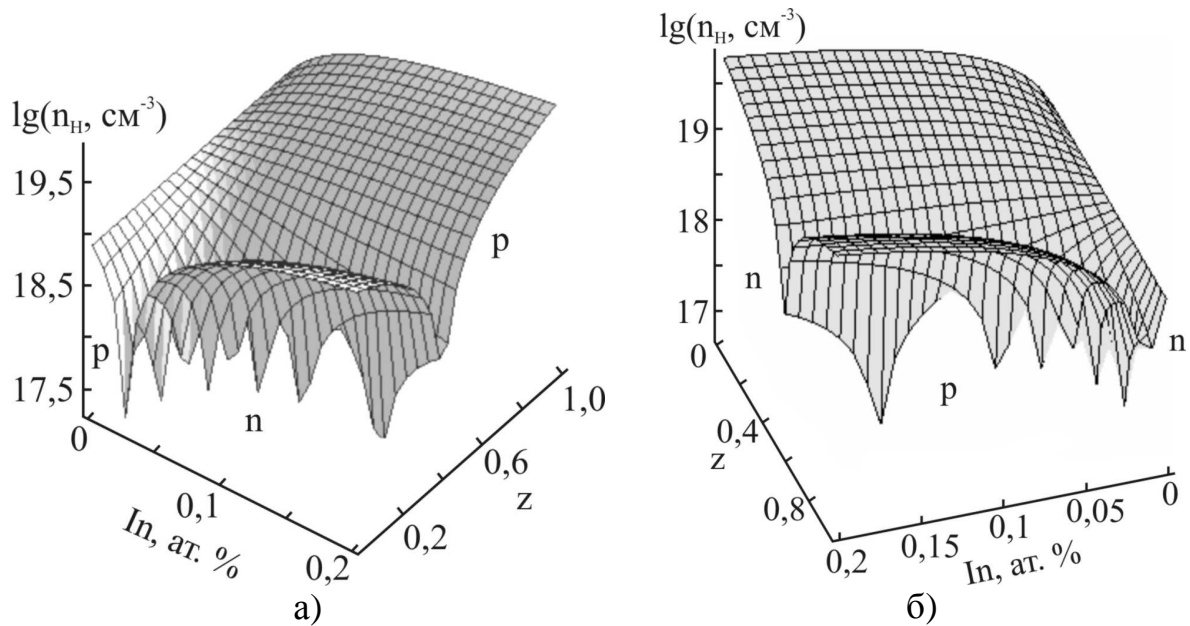


Рис 7.3. Просторові діаграми залежності холлівської концентрації (n_H) для кристалів p-PbTe:M (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) і n-PbTe:M (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту домішки М (х) і величини диспропорціювання її зарядового стану (z) [299, 300].

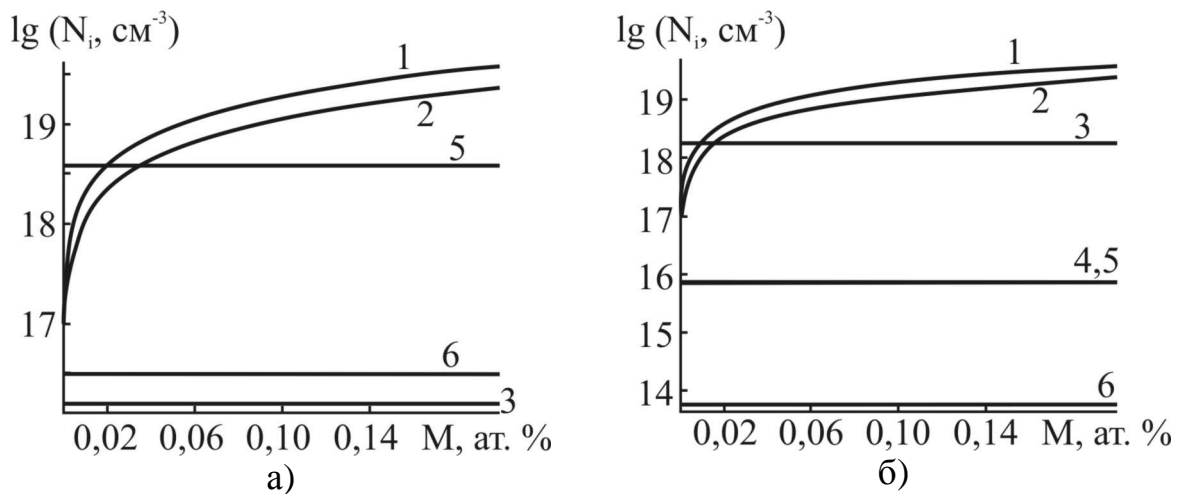


Рис 7.4. Залежності концентрації точкових дефектів (N_i) для кристалів p-PbTe:M (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) та n-PbTe:M (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту легуючої домішки М при величині диспропорціювання її зарядового стану $z = 0,37$. Механізм I. N_i : 1 – $[M_{Pb}^{1+}]$, 2 – $[M_{Pb}^{1-}]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 4 – $[Pb_i^{2+}]$, 5 – $[V_{Pb}^{2-}]$, 6 – $[V_{Pb}^{1-}]$ [299, 300].

З розрахованих парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів (рис. 7.5, 7.6) видно, що для кристалів p-PbTe:M при $z < 0,5$ до 0,10 ат. % М відповідальними за р-тип провідності є M_{Pb}^{1-} і V_{Pb}^{2-} (рис. 7.5, а – крива 2), то при подальшому легуванні відповідальні вже за n-тип провідності – M_{Pb}^{1+} (рис. 7.5, а – крива 1).

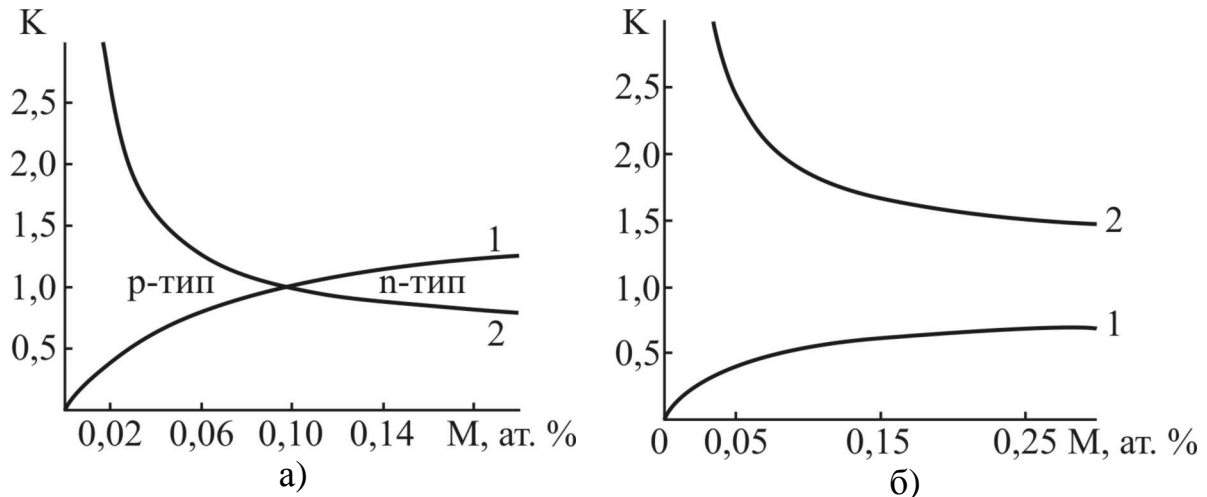


Рис. 7.5. Залежності парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів (K) кристалів $p\text{-PbTe:M}$ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) від вмісту домішки M для різних значень величини диспропорціонування її зарядового стану z : 0,37 (а); 0,56 (б): 1 – $K_p = \frac{[M_{Pb}^{1+}]}{2[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^{1-}] + [M_{Pb}^{1-}]}$, 2 –

$$K_n = \frac{[M_{Pb}^{1-}] + 2[V_{Pb}^{2-}]}{[M_{Pb}^{1+}] + 2[V_{Te}^{2+}]} \cdot \text{Механізм I [300]}.$$

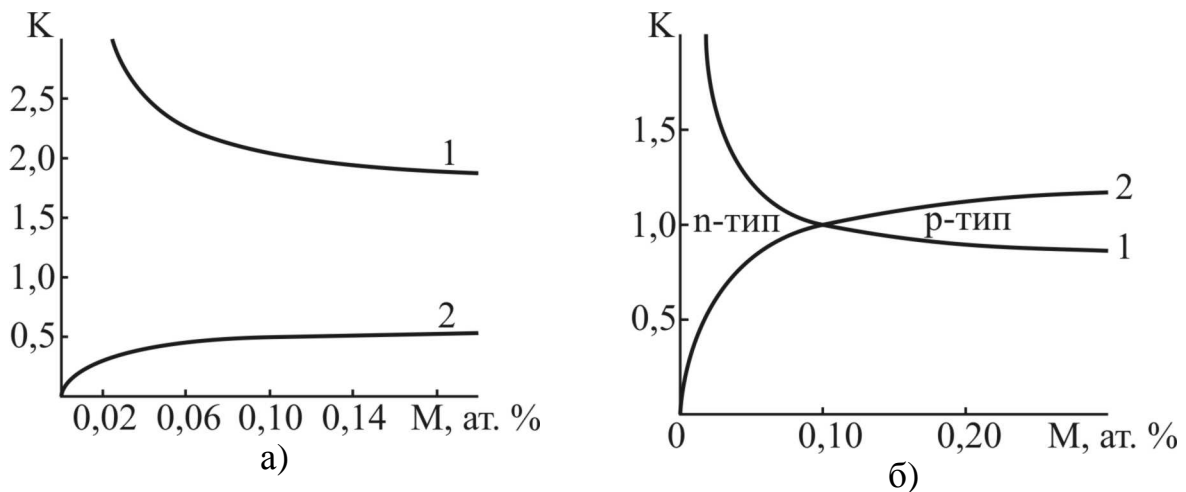


Рис. 7.6. Залежності парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів (K) кристалів $n\text{-PbTe:M}$ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту домішки M для різних значень диспропорціонування її зарядового стану z : 0,37 (а); 0,56 (б): 1 – $K_p = \frac{[M_{Pb}^{1+}] + 2[V_{Te}^{2+}]}{2[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^{1-}] + [M_{Pb}^{1-}]}$, 2 – $K_n = \frac{[M_{Pb}^{1-}]}{[M_{Pb}^{1+}] + 2[V_{Te}^{2+}] + 2[Pb_i^{2+}]}$.

$$\text{Механізм I [300]}.$$

При переважанні концентрації домішки в стані M^{1+} ($z > 0,5$) у всій

області зміни концентрації відповідальними за р-тип є точкові дефекти M_{Pb}^{1-} і V_{Pb}^{2-} (рис. 7.5, б – крива 2). Для кристалів n-PbTe:M ситуація протилежна (рис. 7.6): при $z < 0,5$ за n-тип провідності відповідальні M_{Pb}^{1+} і V_{Te}^{2+} (рис. 7.6, а – крива 1), а при $z > 0,5$ до 0,10 ат. % M – M_{Pb}^{1+} і V_{Te}^{2+} (рис. 7.6, б – крива 1) і при більшому вмісті домішки за р-тип провідності відповідають M_{Pb}^{1-} (рис. 7.6, б – крива 2).

Зазначимо, що, якщо для р-PbTe:M концентрації двозарядних вакансій телуру [V_{Te}^{2+}] й однозарядних вакансій плумбуму [V_{Pb}^{1-}] незначні (рис. 7.4, а – криві 3, б), то для n-PbTe:M істотного впливу на холлівську концентрацію не мають такі точкові дефекти: Pb_i^{2+} , V_{Pb}^{2-} і V_{Pb}^{1-} (рис. 7.4, б – криві 4, 5, б).

7.2.4. Експериментальні результати та їх пояснення

Розглянуті механізми легування задовільно пояснюють експериментальні результати щодо зміни холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту легуючих домішок (рис. 7.7, б; 7.8, б; 7.9, б). Однак вкорінення домішки в міжвузля (механізм II) повинно призводити до збільшення параметра ґратки, що суперечить експерименту для PbTe:Ga (In) [297, 298], де має місце його зменшення (рис. 7.7, а; рис. 7.8, а). Це вказує на користь реалізації механізму I, тому що радіуси домішок Ga^{3+} і In^{3+} значно менші, ніж плумбуму (табл. 7.2). Щодо утворення нової фази M_2Te_3 , то в кристалах р-PbTe:M має місце збільшення концентрації дірок у порівнянні з механізмом заповнення вакансій плумбуму, що не може призвести до реалізації р-n-переходу, що спостерігається для р-PbTe:Ga (In) (рис. 7.7, в; рис. 7.8, б).

Йонний радіус Tl^{1+} , який домінує у легуваних кристалах PbTe:Tl, більший за $r_{Pb^{2+}}$ (табл. 7.2.), тому добудова катіонної підґратки в n-PbTe:Tl чи заміщення вакансій плумбуму в р-PbTe:Tl повинна призводити до деякого збільшення параметра ґратки, що і підтверджується експериментом (рис. 7.9, а) [293].

Зіставляючи дані експериментів (рис. 7.7, в; 7.8, б; 7.9, б) і теоретичних розрахунків (рис. 7.2, 7.3) щодо значень концентрації легуючої домішки, при якій реалізується зміна типу провідності, визначені величини диспропорціювання зарядового стану домішок, що для р-PbTe:In при максимальному значенні відхилення від стехіометрії на боці телуру складає $z \approx 0,36$: $N_{In^{3+}} = A(1-z)x \approx 1,9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{In^{1+}} = Azx \approx 1,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а для n-PbTe:Tl при максимальному відхиленні від стехіометрії на боці плумбуму $z \approx 0,56$: $N_{Tl^{1+}} \approx 1,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Tl^{3+}} \approx 1,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

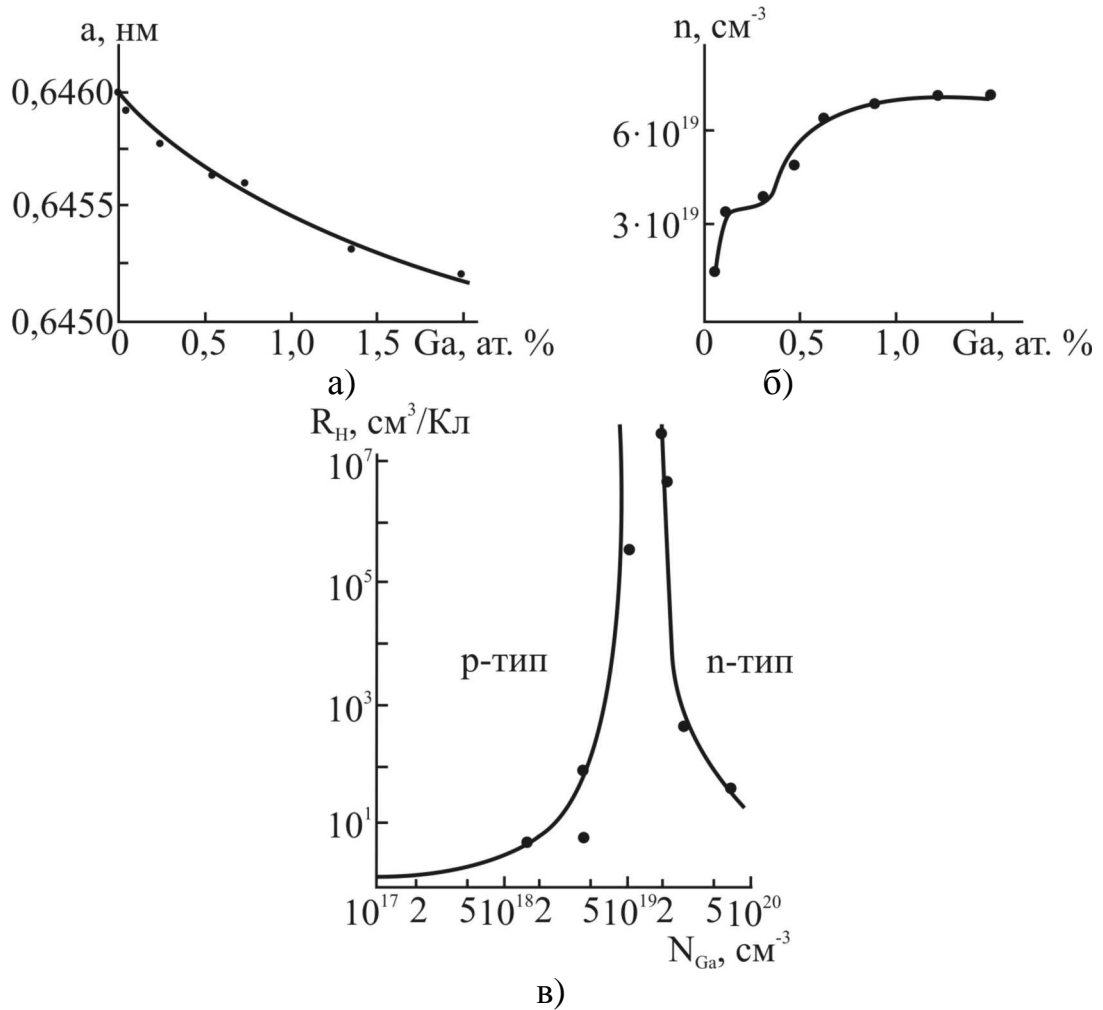


Рис. 7.7. Залежності параметра ґратки a (а), холлівської концентрації n (б) у $n\text{-PbTe:Ga}$ та коефіцієнта Холла R_H у $p\text{-PbTe:Ga}$ (в) від вмісту галію [301, 302].

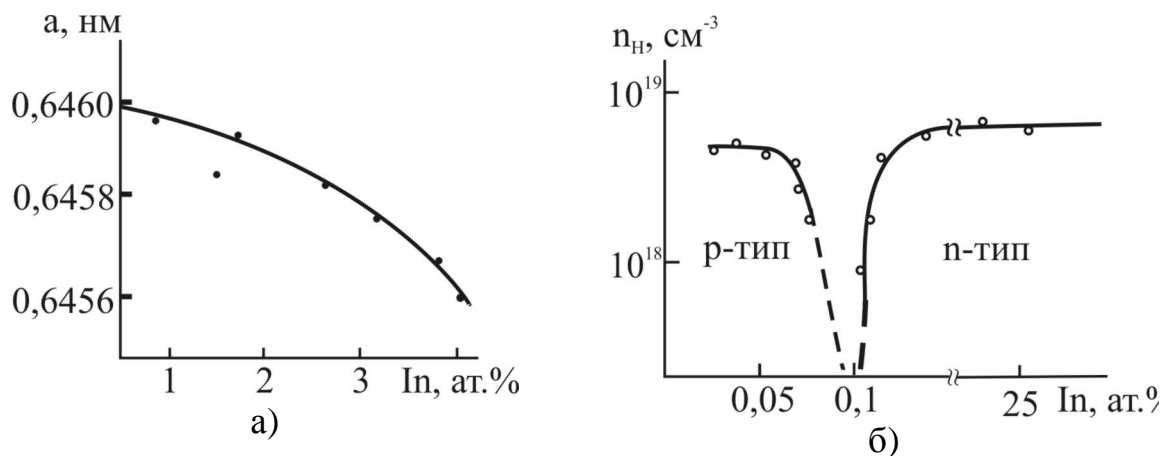


Рис. 7.8. Залежності параметра ґратки a (а) і концентрації носіїв заряду n_H (б) від вмісту індію для $p\text{-PbTe:In}$ [300].

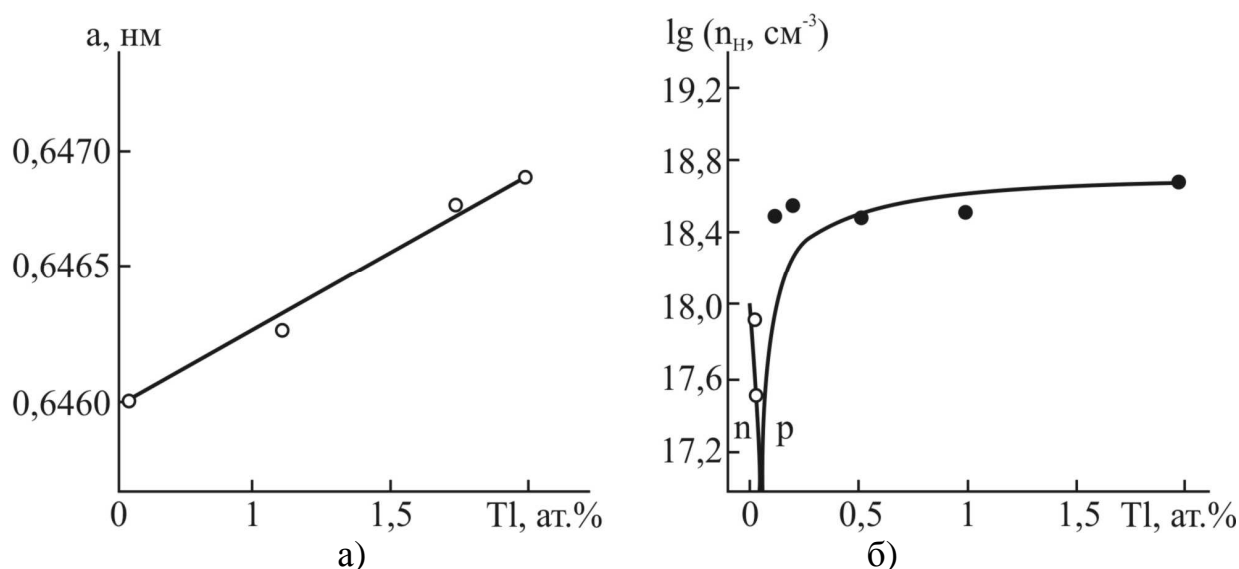


Рис. 7.9. Залежності параметра ґратки a (а) та концентрації носіїв заряду n_H (б) від вмісту легуючої домішки у n -PbTe:Tl [293, 303].

Для легованих кристалів плумбум телуриду галієм $z \approx 0,10$: $N_{Ga^{3+}} \approx 0,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ga^{1+}} \approx 0,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, що говорить про значну перевагу тризарядних йонів в даному випадку.

Насичення концентрації носіїв і стабілізація рівня Фермі в легованих кристалах PbTe:Ga (In) (рис. 7.7, б; 7.8, б) можна пояснити диспропорціонуванням зарядового стану домішки в наступній моделі. Домішки спочатку починають розчинятися в основному у вигляді Ga^{3+} (In^{3+}), що призводить до росту концентрації електронів і термодинамічного p - n -переходу в матеріалі p -PbTe:Ga (In) (рис. 7.7, в; 7.8, б) чи росту концентрації основних носіїв в n -PbTe:Ga (рис. 7.7, б). При подальшому легуванні за рахунок утворення Ga^{1+} (In^{1+}) стабілізується рівень Фермі відносно дії інших донорів і акцепторів, що і визначає насичення в значеннях холлівської концентрації (рис. 7.7, б; 7.8, б). У випадку n -PbTe:Tl талій спочатку розчиняється у вигляді Tl^{1+} , що призводить до зменшення концентрації основних носіїв заряду і зміни типу провідності. При подальшому легування відбувається насичення холлівської концентрації за рахунок утворення Tl^{3+} (рис. 7.9, б).

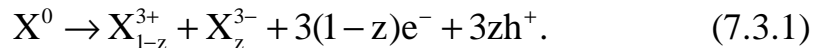
7.3. Легування плумбум телуриду елементами V групи

Діаграма стану PbTe-Sb евтектичного типу. Розчинність Sb в PbTe при 820 К складає 1,5 мол. % [285]. Сурма, діючи в якості донора, зсуває межі області гомогенності на бік більш високих рівноважних концентрацій [306]. Вісмут належить до числа найважливіших легуючих добавок в PbTe, введення яких дає можливість одержувати концентрації електронів, що забезпечують максимальні значення термоелектричної добротності в

кристалах. Встановлено, що в PbTe розчиняється не більше 1 ат. % Bi [313]. Дослідження області гомогенності (ОГ) PbTe у потрійній системі Pb-Bi-Te [316] засвідчило, що введення Bi до ~3 ат. % розширює ОГ, зміщуючи її на бік збільшення вмісту Te, і максимальна протяжність ОГ відповідає розрізу PbTe-Bi₂Te₃.

7.4.1. Аналіз поведінки легуючої домішки

Враховуючи те, що зовнішня оболонка атомів елементів V групи Періодичної таблиці має конфігурацію s^2p^3 , атоми Sb та Bi можуть віддавати (конфігурація s^2p^0 , валентність +3) чи приймати (конфігурація s^2p^6 , валентність -3) 3 електрони з p-стану. Отже, домішка в PbTe може знаходитися в двох зарядових станах X^{3+} та X^{3-} ($X = Sb, Bi$). При чому в легованих кристалах PbTe:X частка електрично активних атомів домішки відчутно менша 1, що може свідчити про те, що вона розподіляється між катіонною і аніонною підґратками [318]. Таким чином, в легованих кристалах PbTe:X домішка, заміщуючи плюмбум у його підґратці, йонізується зі стану $X^0(s^2p^3)$ в стан $X^{3+}(s^2p^0) + 3e^-$ і відносно підґратки Pb²⁺ знаходиться у стані $X^{3+} \rightarrow X_{Pb}^{1+}$ (де вона є донором). У підґратці телуру домішка йонізується $X^0(s^2p^3) \rightarrow X^{3-}(s^2p^6) + 3h^+$ і є акцептором, при цьому відносно підґратки Te²⁻ знаходиться у стані $X^{3-} \rightarrow X_{Te}^{1-}$. Той факт, що домішка може займати як позиції плюмбуму, так і позиції телуру в кристалічній структурі PbTe, та диспропорціонування її зарядового стану можна описати наступною реакцією:



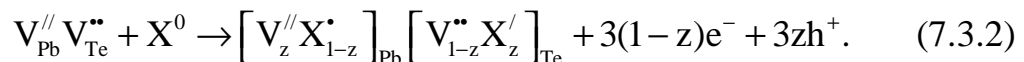
Тут $z = \frac{[X_{Te}^{1-}]}{[X_{Pb}^{1+}] + [X_{Te}^{1-}]}$ – величина диспропорціонування зарядового стану

домішки X ($0 \leq z \leq 1$), e^- – електрон, h^+ – дірка.

Співвідношення між $[X^{3+}]$ та $[X^{3-}]$ і визначатиме донорну чи акцепторну дію домішки.

7.3.2. Кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів PbTe:Sb (Bi).

Беручи до уваги амфотерну дію домішок Sb (Bi) в кристалах плюмбум телуриду (6.1), легуючий кластер запишемо в наступному вигляді:



Враховуючи результати роботи [249] і формулу (7.3.2), отримуємо кристалоквазіхімічну формулу n-PbTe:X:

$$\left[\text{Pb}_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x \text{X}_{(1-z)x}^{\bullet} \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+zx}^{//} \text{V}_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)}^x \text{X}_{zx}' \text{V}_{\alpha(1-x)+(1-z)x}^{\bullet\bullet} \right]_{\text{Te}} \quad (7.3.3)$$

$$\left(\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i + ((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + 3(1-z)x)e^- + 3zxh^+.$$

Тут x – атомна частка домішки (Sb, Bi), α – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb, δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану катіонних вакансій, σ – частка міжвузлового п्लомбуму, $\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}$ – двозарядний міжвузловий п्लомбум, Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x – атоми п्लомбуму і телуру у вузлах кристалічної ґратки; V_{Pb}' , $\text{V}_{\text{Pb}}^{//}$ – негативні одно- і двозарядні катіонні вакансії; $\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ – двозарядні аніонні вакансії.

Аналогічним чином запишемо кристалоквазіхімічну формулу для p-PbTe:X:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{X}_{(1-z)x}^{\bullet} \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)+zx}^{//} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x \text{X}_{zx}' \text{V}_{\beta\gamma(1-x)+(1-z)x}^{\bullet\bullet} \right]_{\text{Te}} \quad (7.3.4)$$

$$\left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i + (\beta(2 - 2\gamma - \delta)(1-x) + 3zx)h^+ + 3(1-z)xe^-.$$

Тут β – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Te, γ – частка міжвузлового телуру, Te_i^x – телур у міжвузлі.

Запропоновані механізми легування, а також кристалоквазіхімічні формули (7.3.3) і (7.3.4) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і вільних носіїв заряду від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α , β) і вмісту домішки (x). Так, зокрема для p-PbTe:X, згідно кристалоквазіхімічній формулі (7.3.3), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$n + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}^z}| [V_{\text{Pb}}^z] + |q_{\text{V}_{\text{Pb}}'}| [V_{\text{Pb}}'] + |q_{\text{X}_{\text{Te}}'}| [X_{\text{Te}}'] = \quad (7.3.5)$$

$$= p + |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}}| [V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] + |q_{\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}}| [Pb_i^{\bullet\bullet}] + |q_{\text{X}_{\text{Pb}}^{\bullet}}| [X_{\text{Pb}}^{\bullet}],$$

де $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x)$, $p = 3Azx$ $[X_{\text{Te}}'] = Azx$,
 $[V_{\text{Pb}}^z] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + zx)$, $[V_{\text{Pb}}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$, $[X_{\text{Pb}}^{\bullet}] = A(1-z)x$,
 $[V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}] = A(\alpha(1-x) + (1-z)x)$, $[Pb_i^{\bullet\bullet}] = A\alpha\sigma(1-x)$, $|q_{\text{V}_{\text{Pb}}'}| = |q_{\text{X}_{\text{Pb}}^{\bullet}}| = |q_{\text{X}_{\text{Te}}'}| = 1$,
 $|q_{\text{V}_{\text{Pb}}^z}| = |q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}}| = |q_{\text{Pb}_i^{\bullet\bullet}}| = 2$, $A = \frac{2Z}{a^3}$, Z – число структурних одиниць в елементарній комірці, a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація вільних носіїв заряду n_H в цьому випадку буде визначатися як:

$$n_H = A|(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x - 3zx|. \quad (7.3.6)$$

Аналогічно для p-PbTe:X, згідно (7.3.4), рівняння електронейтральності:

$$n + |q_{V_{Pb}''}|[V_{Pb}''] + |q_{V_{Pb}'}|[V_{Pb}'] + |q_{X_{Te}'}|[X_{Te}'] = p + |q_{V_{Te}''}|[V_{Te}'''] + |q_{X_{Pb}'}|[X_{Pb}'], \quad (7.3.7)$$

де $n = 3A(1-z)x$, $p = A(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 3zx)$, $[X_{Te}'] = Azx$,
 $[V_{Pb}''] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + zx)$, $[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1-x)$, $[X_{Pb}'] = A(1-z)x$,
 $[V_{Te}'''] = A(\beta\gamma(1-x) + (1-z)x)$, $|q_{V_{Pb}''}| = |q_{X_{Pb}'}| = |q_{X_{Te}'}| = 1$, $|q_{V_{Pb}'}| = |q_{V_{Te}''}| = 2$.

А холлівська концентрація:

$$n_H = A|3(1-z)x - \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) - 3zx|. \quad (7.4.8)$$

7.3.3. Результати розрахунку

З розрахунку холлівської концентрації у легованих домішками V групи Періодичної таблиці кристалах PbTe:X (рис. 7.10) видно, що при значенні $z < 0,5$ домішка чинить донорну дію ($[X_{Pb}^{1+}] > [X_{Te}^{1-}]$). Зокрема для n-PbTe:X (рис. 7.10, б – крива 1) має місце зростання концентрації основних носіїв заряду, а для p-PbTe:X (рис. 7.10, а – крива 1): зменшення концентрації дірок, термодинамічний p-n-перехід та подальше зростання концентрації електронів.

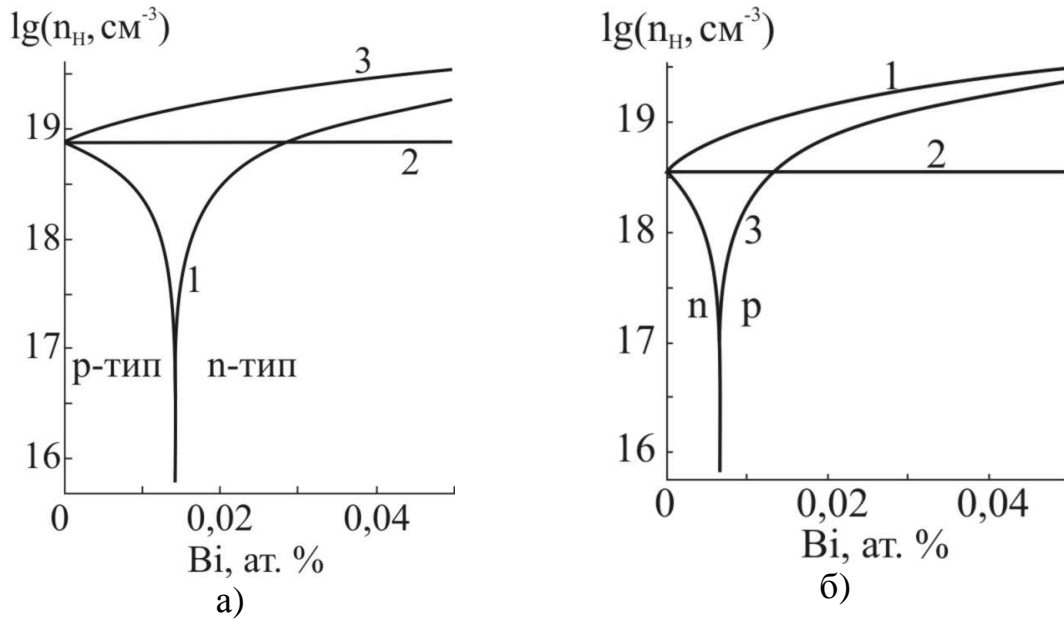


Рис. 7.10. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) в кристалах p-PbTe:X (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (а) та n-PbTe:X (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (б) від вмісту легуючої домішки при значенні коефіцієнта диспропорціонування її зарядового стану z : 0,2 (1); 0,5 (2); 0,8 (3) [319, 320].

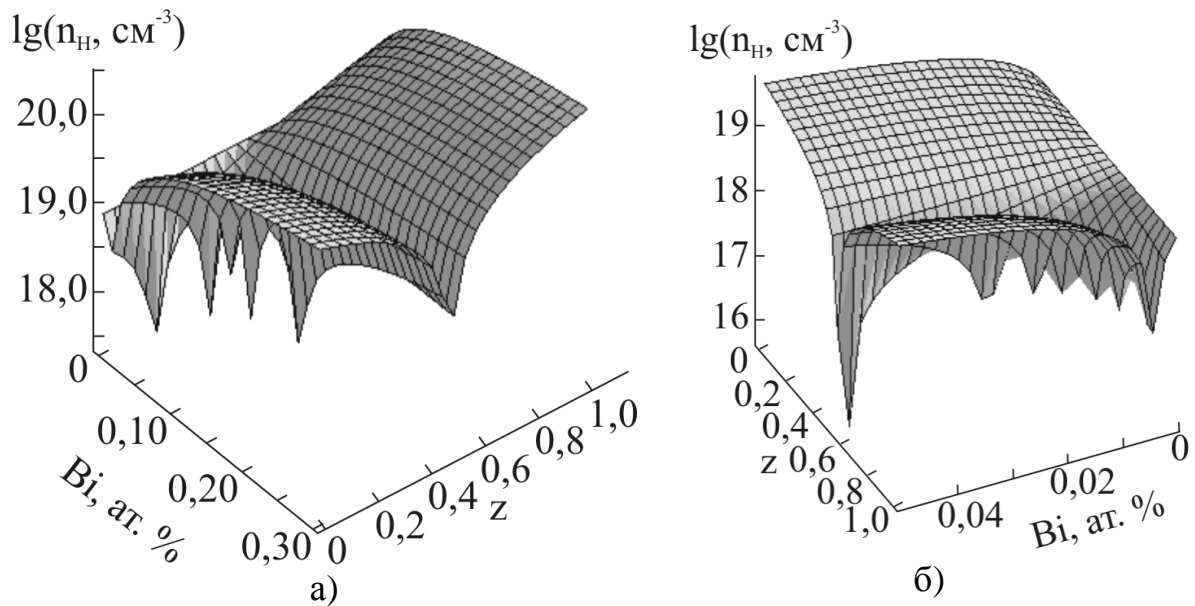


Рис. 7.11. Просторові діаграми залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) в кристалах $p\text{-PbTe:X}$ (ат. %: $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (а) та $n\text{-PbTe:X}$ (ат. %: $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (б) від вмісту домішки та значення величини диспропорціонування її зарядового стану (z) [319, 320].

При переважанні йонів домішки в позиціях телуру $z > 0,5$ ($[X_{\text{Te}}^{1-}] > [X_{\text{Pb}}^{1+}]$) має місце протилежна залежність: у випадку $n\text{-PbTe:X}$ (рис. 7.10, б – крива 3) відбувається зменшення концентрації основних носіїв, зміна типу провідності та подальше зростання концентрації дірок; для $p\text{-PbTe:X}$ (рис. 7.10, а – крива 3) спостерігаємо значне зростання концентрації основних носіїв. У випадку $z = 0,5$ (рис. 7.10 – крива 2) відбувається повна самокомпенсація домішки (концентрації йонів X_{Pb}^{1+} та X_{Te}^{1-} рівні), і холлівська концентрація зменшується незначно. Відзначені вище особливості поведінки холлівської концентрації носіїв заряду в залежності від вмісту домішки та її зарядового стану добре ілюструється на просторових діаграмах $n_H\text{-}x\text{-}z$ (рис. 7.11).

Зміна холлівської концентрації пов'язана з перерозподілом у концентрації домінуючих точкових дефектів. Так, з розрахунку концентрації точкових дефектів для випадку легування вісмутом (рис. 7.12) видно, що домінуючими дефектами є йони бісмуту, вкорінені як у підгратці плумбуму $\text{Bi}_{\text{Pb}}^{1+}$, так і в підгратці телуру $\text{Bi}_{\text{Te}}^{1-}$ кристалічної ґратки плумбум телуриду, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту легуючої домішки Bi (рис. 7.12 – криві 2, 3). Значний внесок у провідність дають також двократно йонізовані вакансії плумбуму $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$ та двозарядні вакансії телуру $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки (рис. 7.12 – криві 4, 6). Варто відзначити, що концентрація таких точкових дефектів як $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}$, Te_i^0 у $p\text{-PbTe:Bi}$

(рис. 7.12, а – криві 5, 7) та V_{Pb}^{1-} , Pb_i^{2+} у випадку p-PbTe:Bi (рис. 7.12, б – криві 5, 8) зі зростання вмісту вісмуту змінюються незначно. Аналогічна картина спостерігається і у випадку легування сурмою PbTe:Sb.

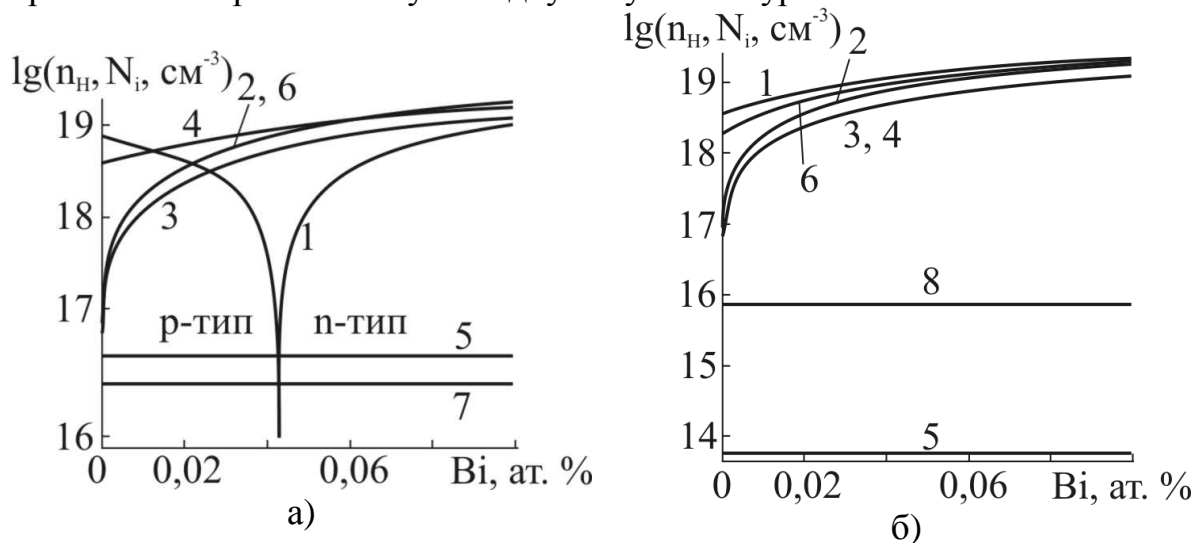


Рис. 7.12. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду (1 – n_H) та концентрації точкових дефектів в кристалах p-PbTe:Bi (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (а) та n-PbTe:Bi (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (б) від вмісту легуючої домішки Bi. N_i : 2 – Bi_{Pb}^{1+} ; 3 – Bi_{Te}^{1-} ; 4 – V_{Pb}^{2-} ; 5 – V_{Pb}^{1-} ; 6 – V_{Te}^{2+} ; 7 – Te_i^0 ; 8 – Pb_i^{2+} [319, 320].

7.3.4. Експериментальні результати та їх пояснення

Запропонований механізм легування задовільно пояснює експериментально спостережувану поведінку термоелектричних параметрів від вмісту домішки. Так, спираючись на дані [321–325], можна зробити висновок про те, що на практиці має місце реалізація випадку $z < 0,5$, тобто концентрація йонів домішки [X_{Pb}^{1+}] переважає над [X_{Te}^{1-}].

Зокрема, порівнюючи експериментальні дані [321] та [322] щодо активної донорної дії домішки (рис. 7.13; 7.14) із розрахунком для випадку зразків із надлишком телуру p-PbTe:X (рис. 7.10, а), знайдено значення величин диспропорціонування зарядового стану домішок: $z \approx 0,4$ у випадку p-PbTe:Bi і $z \approx 0,45$ для p-PbTe:Sb при максимальному значенні величини початкового відхилення від стехіометрії на боці телуру.

Спостережуване зменшення концентрації носіїв заряду у випадку PbTe:Sb (рис. 7.13 – крива 2) і зростання значення коефіцієнта Холла для PbTe:Bi (рис. 7.14 – крива 1) при вмісті Sb (Bi) більше $\sim 0,3$ ат. % можна пояснити деяким переважанням концентрації йонів домішки в позиціях телуру [X_{Te}^{1-}] > [X_{Pb}^{1+}].

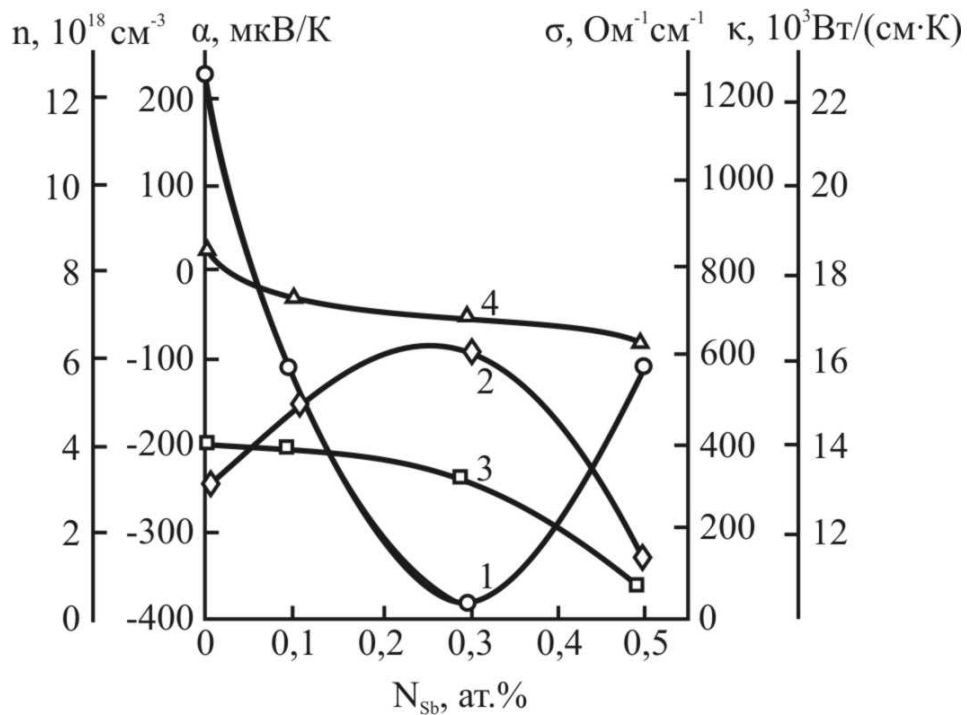


Рис. 7.13. Залежності термоелектричних параметрів кристалів $PbTe:Sb$: коефіцієнта термо-е.р.с. (1 – α), концентрації носіїв (2 – n), електропровідності (3 – σ) та теплопровідності (4 – κ) від вмісту сурми [321, 326].

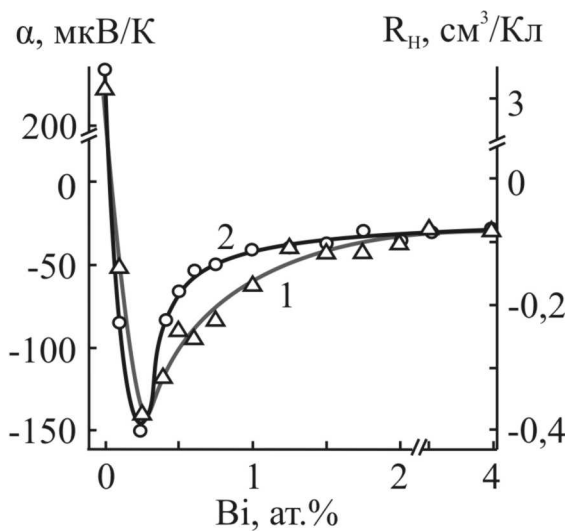


Рис. 7.14. Залежності коефіцієнтів Холла (1 – R_H) і термо-е.р.с. (2 – α) від вмісту домішки для кристалів $p\text{-PbTe:Bi}$ [322].

7.4. Дефектна підсистема легованих кобальтом і нікелем кристалів п्लомбум телуриду

7.4.1. Фізико-хімічні властивості кристалів

Діаграма стану системи PbTe-Co евтектичного типу. Розчинність Co в PbTe не перевищує 1 ат. % [285]. Система PbTe-Ni є неквазібінарним перерізом тернарної системи Pb-Ni-Te. При 300 К розчинність Ni в PbTe досягає 2 ат. % [285]. Процеси легування п्लомбум телуриду перехідними металами досліджено у роботах [334-336]. Встановлено, що у потрійних системах Pb-Co-Te і Pb-Ni-Te по розрізах PbTe-CoTe, PbTe-CoTe₂, PbTe-Ni₃Te₂ і PbTe-NiTe₂ гранична область розчинності при 973 К складає $6,3 \cdot 10^{19}$; $1,7 \cdot 10^{20}$; $1,8 \cdot 10^{20}$ і $4,6 \cdot 10^{20}$ атомів Co або Ni у см³ матриці [335].

Характер легування перехідними металами (Co, Ni) визначається незаповнюваністю їх d-оболонок ($3d^7 4s^2$ – Co; $3d^8 4s^2$ – Ni). Враховуючи це, найбільш типовими ступенями окиснення є +2 та +3. При цьому для Co обидві характерні ступені є стійкими приблизно в однаковій мірі. З подальшим збільшенням числа електронів на 3d-орбіталях їх участь в хімічній взаємодії зменшується. Тому вже для Ni більш стабільною є ступінь +2 [337]. У процесі легування створюються глибокі локальні рівні з енергією йонізації, співмірною із шириною забороненої зони [334, 335, 338].

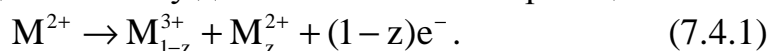
Дослідження методом X-променевої дифрактометрії показали, що у границях точності вимірювань параметр ґратки сталий і відповідає за величиною чистому п्लомбум телуриду [335, 336]. Залежності концентрації вільних носіїв заряду від вмісту легуючого компонента у кристалі для кобальту і нікелю аналогічні: домішки у п्लомбум телуриді проявляють донорну дію [335]. Одержані експериментальні результати автори [335] пов'язують із міжвузловим розміщенням тривалентної домішки. Таке ж припущення висловлено авторами [336]. Центр тетраедричної порожнини знаходиться на відстані 1/4 діагоналі куба від вузла ґратки. На цій відстані $a\sqrt{3}/4 = 0,275$ нм (a – стала ґратки) повинні знаходитися 2 атоми: одного із основних компонентів (в даному випадку Te²⁻) та домішки (Co, Ni). Віднімаючи від цієї величини радіус йона Te²⁻, отримуємо 0,064 нм, що відповідає величині радіуса трикратно йонізованого атому домішки (Co³⁺, Ni³⁺) (табл. 7.3). Аналогічний результат отриманий при розрахунку розмірних умов вкорінення за формулою $r \leq 0,5R$ (r – радіус домішкового атома, R – радіус Pb²⁺). Отже, домішковий атом в зарядовому стані +3 може знаходитися в міжвузлі, не створюючи при цьому відчутних напружень.

Таблиця 7.3

Йонні радіуси Co, Ni, Pb, Te [155, 159]				
Елемент	Co	Ni	Pb	Te
Йонний	0,078 (2+)	0,074 (2+)	0,126 (2+)	0,211 (2-)
радіус, r, нм	0,064 (3+)	0,063 (3+)		

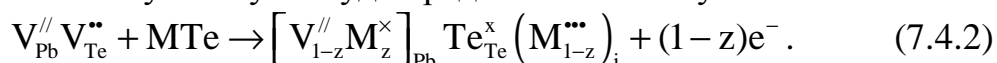
7.4.2. Кристалоквазіхімічне моделювання дефектної підсистеми.

Враховуючи той факт, що для атомів домішок перехідних металів (Co, Ni) характерними ступенями окиснення є +2 та +3, таке диспропорціонування зарядового стану домішки опишеться реакцією:

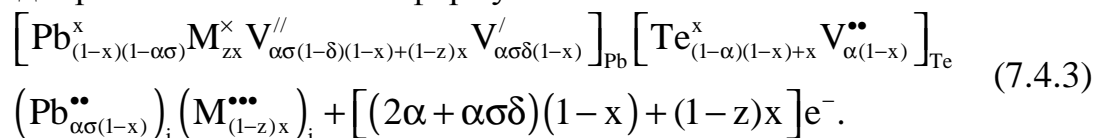


Тут $z = \frac{[M^{2+}]}{[M^{3+} + M^{2+}]}$ – величина диспропорціонування зарядового стану домішок $M = Co, Ni$.

З погляду кристалоквазіхімічного підходу [9], легуючий кластер у випадку легування M (Co, Ni) за умови розміщення йонів M^{2+} у катіонній підгратці та йонів M^{3+} у міжвузлі буде представлено наступним чином:

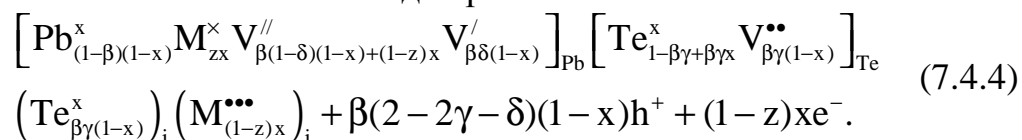


Тоді кристалоквазіхімічна формула n-PbTe:M запишеться як:



Тут x – атомна частка домішки (Co, Ni), α – початкове відхилення від стехіометрії на боці Pb, σ – частка міжвузлового плюмбу, δ – коефіцієнт диспропорціонування вакансій у катіонній підгратці, Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x – атоми плюмбу і телуру у вузлах кристалічної гратки; V_{Pb}' , $V_{Pb}^{//}$ – негативні одно- і двозарядні вакансії плюмбу; Pb_i^{**} – міжвузловий плюмбум; e^{-} – електрон.

Аналогічним чином запишемо для p-PbTe:M:



Тут β – відхилення від стехіометрії на боці телуру, Te_i^x – телур у міжвузлі, γ – частка міжвузлового телуру, h^{+} – дірка.

Запропонований механізм легування, а також кристалоквазіхімічні формули (7.4.3) та (7.4.4) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і вільних носіїв заряду від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α , β) і вмісту домішки (x). Так, зокрема для n-PbTe:M, згідно

кристалоквазіхімічній формулі (7.4.3), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$n + |q_{V_{Pb}''}|[V_{Pb}'''] + |q_{V_{Pb}'}|[V_{Pb}'] = |q_{V_{Te}''}|[V_{Te}'''] + |q_{Pb_i''}|[Pb_i'''] + |q_{M_i'''}|[M_i'''], \quad (7.4.5)$$

де $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + (1-z)x)$, $[V_{Pb}'''] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + (1-z)x)$, $[V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$, $[M_i'''] = A(1-z)x$, $[V_{Te}'''] = A\alpha(1-x)$, $[Pb_i'''] = A\alpha\sigma(1-x)$, $|q_{V_{Pb}'}| = 1$, $|q_{V_{Pb}''}| = |q_{V_{Te}''}| = |q_{Pb_i''}| = 2$, $|q_{M_i'''}| = 3$ – зарядові стани дефектів.

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, Z – число структурних одиниць в елементарній комірці, a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація вільних носіїв заряду n_H буде визначатися як:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + (1-z)x). \quad (7.4.6)$$

Аналогічно для p -PbTe:M, згідно (7.4.4), рівняння електронейтральності:

$$n + |q_{V_{Pb}''}|[V_{Pb}'''] + |q_{V_{Pb}'}|[V_{Pb}'] = p + |q_{V_{Te}''}|[V_{Te}'''] + |q_{M_i'''}|[M_i'''], \quad (7.4.7)$$

де $n = A(1-z)x$, $p = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)$,

$[V_{Pb}'''] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + (1-z)x)$, $[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1-x)$, $[M_i'''] = A(1-z)x$,

$[V_{Te}'''] = A\beta\gamma(1-x)$, $|q_{V_{Pb}'}| = 1$, $|q_{V_{Pb}''}| = |q_{V_{Te}''}| = 2$, $|q_{M_i'''}| = 3$.

Холлівська концентрація в цьому випадку:

$$n_H = A|\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) - (1-z)x|. \quad (7.4.8)$$

7.4.3. Аналіз проведених досліджень

Проведені розрахунки (рис. 7.15) вказують, що зі збільшенням вмісту легуючої домішки для кристалів n -PbTe:M за умови реалізації двозарядних M^{2+} (M_{Pb}^0) і тризарядних M^{3+} (M_{Pb}^{1+}) станів йонів перехідних металів ($M = Co, Ni$) має місце зростання холлівської концентрації (рис. 7.15, а). У випадку p -PbTe:M зменшується концентрація основних носіїв, відбувається зміна типу провідності та подальше зростання концентрації електронів (рис. 7.15, б). Відзначені вище особливості поведінки холлівської концентрації вільних носіїв заряду зі зміною вмісту домішки та її зарядового стану як для n -, так і для p -PbTe:M добре ілюструються на просторовій діаграмі (рис. 7.16). Порівнюючи розрахунки із експериментом (рис. 7.17), можна визначити значення коефіцієнтів диспропорціонування зарядового стану домішок: для кобальту $z \approx 0,15$; нікелю $z \approx 0,45$. Останнє дає можливість розрахувати концентрації йонів обох типів для певного фіксованого вмісту легуючої домішки.

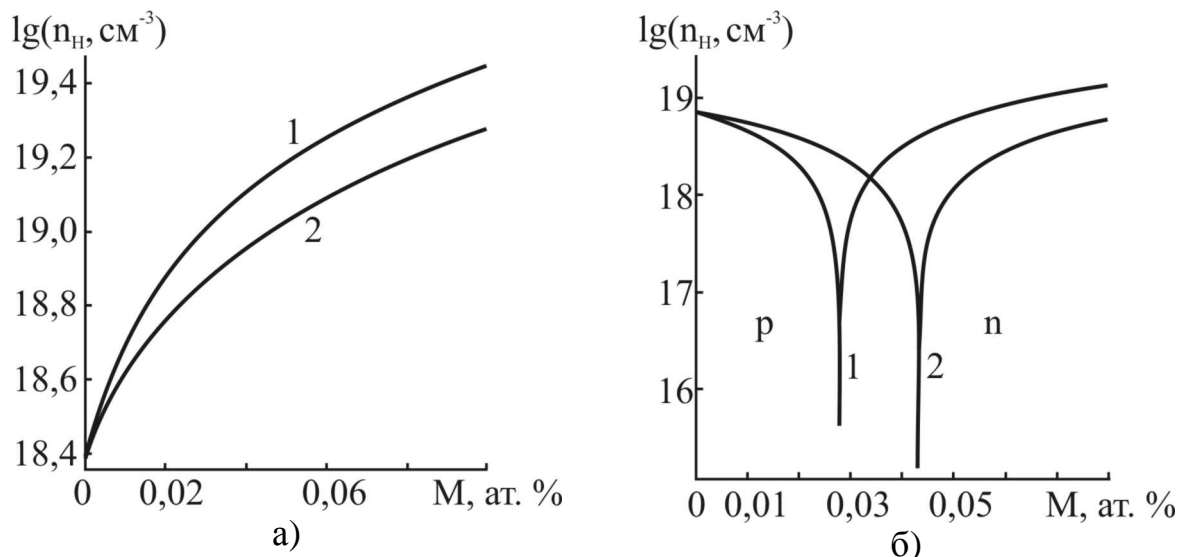


Рис. 7.15. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) в кристалах $n\text{-PbTe:M}$ (ат. %: $\alpha = 0,004$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (а) та $p\text{-PbTe:M}$ (ат. %: $\beta = 0,012$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (б) від вмісту легуючої домішки M : 1 – Co ($z = 0,15$), 2 – Ni ($z = 0,45$) [339].

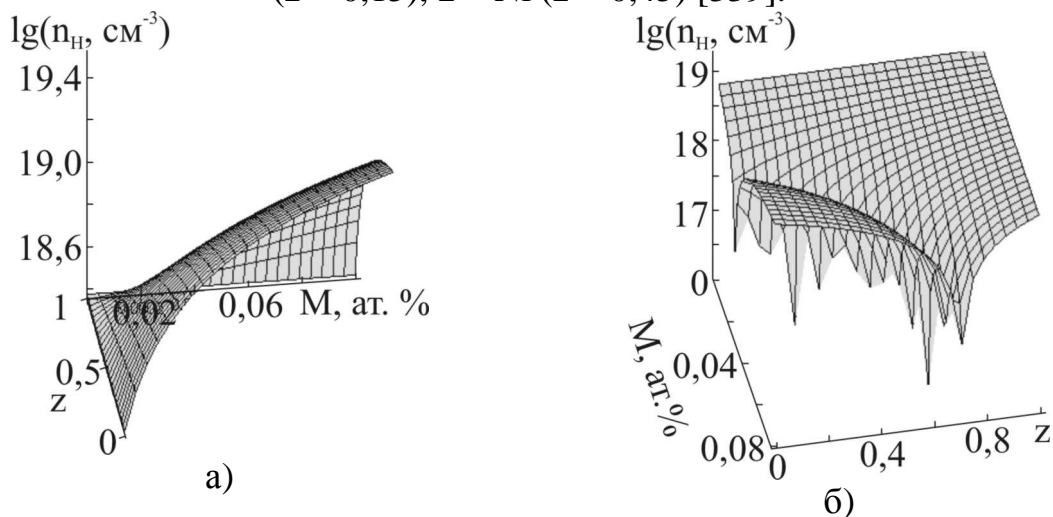


Рис. 7.16. Просторові діаграми залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) в кристалах $n\text{-PbTe:M}$ (а) та $p\text{-PbTe:M}$ (б) від вмісту легуючої домішки M та величини диспропорціонування її зарядового стану (z) [339].

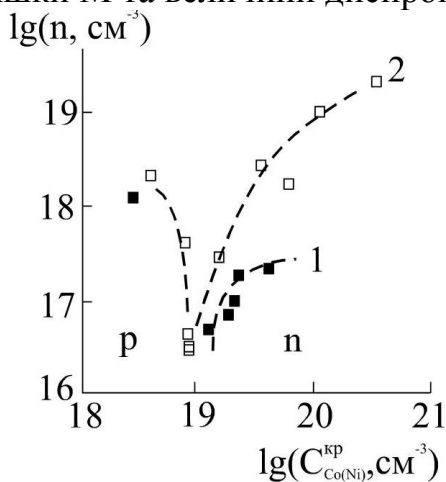


Рис. 7.17. Залежності концентрації вільних носіїв заряду у кристалах PbTe:Co (Ni) від вмісту легуючої домішки: 1 – Ni, 2 – Co [335].

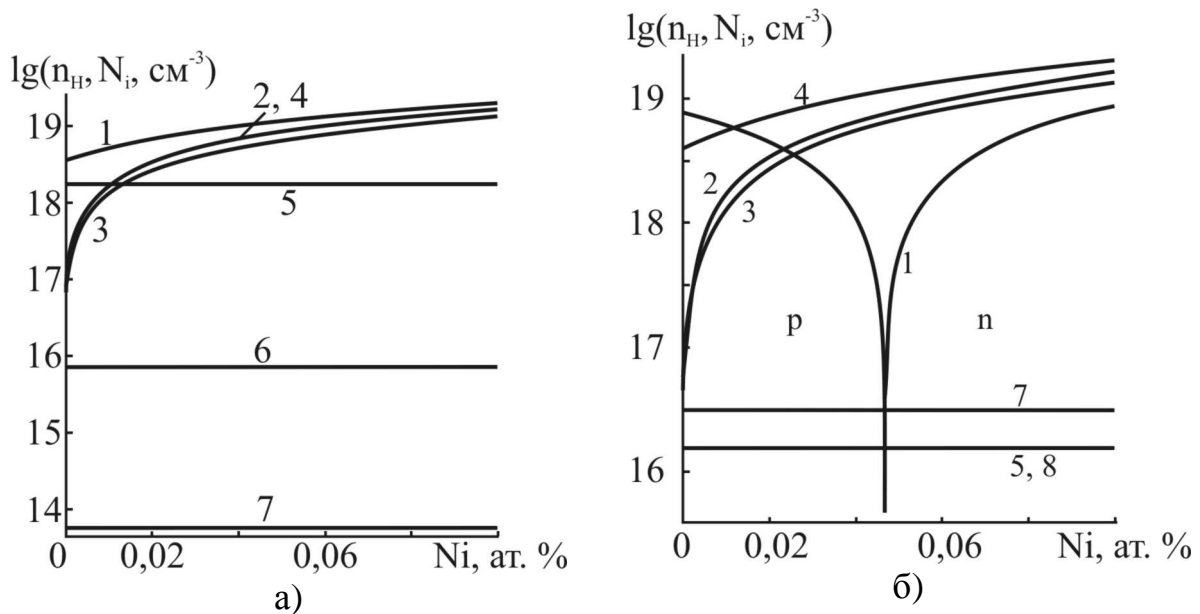


Рис. 7.18. Залежності холлівської концентрації (1 – n_H) та концентрації точкових дефектів (2 – Ni_i^{3+} , 3 – Ni_{Pb}^0 , 4 – $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$, 5 – $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, 6 – Pb_i^{2+} , 7 – $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}$, 8 – Te_i^0) для кристалів n-PbTe:Ni (ат. %: $\alpha = 0,004$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (а) та p-PbTe:Ni (ат. %: $\beta = 0,012$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (б) від вмісту нікелю [339].

Зміна холлівської концентрації n_H (рис. 7.15-7.17, рис. 7.18 – крива 1) визначається співвідношенням точкових дефектів. Так, для n-PbTe:Ni суттєвий вплив на концентрацію носіїв мають тризарядні йони домішки, вкорінені в міжвузля Ni_i^{3+} (рис. 7.18, а – крива 2), двозарядні вакансії пльомбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ (рис. 7.18, а – крива 4), концентрація яких різко зростає з ростом вмісту домішки, та двозарядні аніонні вакансії $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, концентрація яких дещо зменшується (рис. 7.18, а – крива 5). Концентрація міжвузлового пльомбуму Pb_i^{2+} та однозарядних катіонних вакансій $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}$ практично не змінюються (рис. 7.18, а – криві 6, 7). Значне зростання концентрації домішкових дефектів та двозарядних катіонних вакансій $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ спостерігаємо також для p-PbTe:Ni (рис. 7.18, б – криві 2, 3, 4). Відмітимо, що в цьому випадку концентрація двозарядних вакансій телуру $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, однозарядних катіонних вакансій $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}$ та міжвузлового телуру Te_i^0 слабо зменшується з ростом атомної частки домішки (рис. 7.18, б – криві 5, 7, 8). Концентрація нейтральних домішкових центрів Ni_{Pb}^0 (рис. 7.18 – крива 3) зростає в обох випадках. Характер залежності точкових дефектів та холлівської концентрації для кристалів PbTe:Co подібний, що зумовлено близькими значеннями величин диспропорціонування зарядового стану домішки z.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зломанов В.П. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген / В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. М.: Наука, 1987. – 207 с.
2. Фреик Д.М. Физика и технология полупроводниковых пленок / Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. – Львов: Вища школа, 1988 – 152 с.
3. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Креггер. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
4. Фреїк Д.М. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак та ін. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 164 с.
5. Сакалас А., Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях / А. Сакалас, З. Янюшкявичус – Вильнюс: Мокслас, 1988. –155 с.
6. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики / В.К. Семенченко. – М.: Просвещение, 1966. – 396 с.
7. Румер Ю.Б. Термодинамика, статистическая физики и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – М.: Наука, 1972. – 400 с.
8. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
9. Лисняк С.С. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела / С.С. Лисняк // Изв. РАН. Неорган. материалы. – 1992. – Т. 29, № 9. – С. 1913–1917.
10. Лісняк С.С. Кристалоквазіхімія дефектів в халькогенідах свинцю // Фізика і хімія твердого тіла / С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів та ін. – 2000. – Т. 1, № 1. – С. 131–133.
11. Медведев С.А. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / С.А. Медведев. – М.: Мир, 1970. – 624 с.
12. Nobel D. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride / D. Nobel // Phil. Res. Repts. – 1959. – V. 14. – P. 361–492.
13. Иванов Ю.М. Область гомогенности теллурида кадмия / Ю.М. Иванов, В.А. Лейбов, А.В. Ванюков // Рефераты, доклады и сообщения XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – М.: Наука, – 1981. – Т. 1. С. 50–51.
14. Медведев С.А. Собственные точечные дефекты в нелегированном теллуриде кадмия / С.А. Медведев, В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева // Кристаллография. – 1983. – Т. 28, № 3. – С. 556–561.

15. Мартынов В.Н. О возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном теллуриде кадмия / В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева // Кристаллография. – 1983. – Т. 28, № 2. – С. 394.
16. Глазов В.М. Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий–теллур / В.М. Глазов, Л.М. Павлова // Изв. РАН. Неорган. материалы. – 1994. – Т. 30, № 5. – С. 629–634.
17. Greenberg J.H. P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the CdZnTe system / J.H. Greenberg // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2003. – V. 47. – P. 196–238.
18. Grill R. Point defects and diffusion in cadmium telluride / R. Grill, A. Zappettini // Progress in crystal growth and characterization of materials. – 2004. – V. 48/49. – P. 209–244.
19. Fang R. CdTe I: solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe(s) from optical density measurement / R. Fang, R.F. Brebrick // J. Phys. Chem Solids. – 1996. – V. 57, № 4. – P. 440–450.
20. Brebrick R.F. CdTe II: defect chemistry / R.F. Brebrick, R. Fang // J. Phys. Chem Solids. – 1996. – V. 157, № 4. – P. 451–460.
21. Greenberg J.H. P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the Cd–Zn–Te system / J.H. Greenberg // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2003. – V. 47. – P. 196–238.
22. Greenberg J.H. Vapor pressure scanning implications of CdTe crystal growth / J.H. Greenberg // Journal of Crystal Growth. – 1999. – V. 197 – P. 406–412.
23. Ching-Hua Su. Vapor-phase stoichiometry and heat treatment of CdTe starting material for physical vapor transport / Su Ching-Hua, Sha Yi-Gao, S.L. Lehoczky a. oth. // Journal of Crystal Growth. – 1998. –V. 183. – P. 519–524.
24. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов / А.Н. Несмеянов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961.
25. Karazhanov S. Zh. Ab initio studies of band parameters of $A^{III}B^V$ and $A^{II}B^{VI}$ zinc-blende semiconductors / S.Zh. Karazhanov, L.C. Lew Yan Voon // ФТП. – 2005. – Т. 39, №. 2. – С. 177–188.
26. Su-Hua Wei. Electronic structure of II–VI compounds and their alloys – role of cation d bands / Wei Su-Hua, A. Zunger // Journal of Crystal Growth. – 1988. – V. 86. – P. 1–7.
27. Hlidek P. Refractive index of CdTe: Spectral and temperature dependence / P. Hlidek, J. Bok, J. Franc, R. Grill // Journal of applied physics. – 2001. – V. 90, №. 3. – P. 1672–1674.
28. Berding M.A. Native defects in CdTe / M.A. Berding // Phys. Rev. – 1999. –V. 60, № 12. –P. 8943–8950.

29. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках / Б.М. Аскеров. – М.: Наука, 1985. – 320 с.
30. Алиев Г.П. Параметры энергетического спектра электронов и дырок кубических халькогенидов кадмия и цинка / Г.П. Алиев, О.С. Кошуг, А.И. Несвижский и др. // ФТТ. – 1992. – Т. 34, № 8. – С. 3293–2399.
31. Franc J.. High temperature mobility of CdTe / J. Franc, R. Grill, L. Turjanska a. oth. // Journal of Applied Physics. – 2001. –V. 89, № 1. – P. 786–788.
32. Yujie Li. Point defects in CdTe / L. Yujie, G. Ma, W. Jie // Journal of Crystal Growth. – 2003. – V. 256. – P. 266–275.
33. Лугуева Н.В.. Исследование влияния дефектов структуры на теплопроводность поликристаллических образцов ZnS, ZnSe, CdTe / Н.В. Лугуева, С.М. Лугуев // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – Приложение к спецвыпуску № 10. С. 200–203.
34. Halsted R. E. Band edge emission properties of CdTe / R. Halsted, M.Lobenz, B. Segall // J. Phys. Chem. Solids. – 1961. – V. 22. – P. 109–116.
35. Grill R. High-temperature defect structure of Cd- and Te-rich CdTe / R. Grill, J. Franc, P. Höschl a. oth. // IEEE Transactions on Nuclear Science. –2002. –V. 49, №. 3. – P. 1270–1274.
36. Корбутяк Д.В.. Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості / Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисик. // К.: Іван Федоров, 2000. –198 с.
37. Корбутяк Д.В.. Особливості фотолюмінесценції компенсованих монокристалів CdTe:Cl (огляд) / Д.В. Корбутяк, С.Г. Крилюк, Ю.В. Крюченко, І.Д. Вапняк // Оптоелектроника и полупроводниковая техника. – 2002. –Т. 37. – С. 23–40.
38. Segall B.. Electrical properties of n-type CdTe / B. Segall, M.R. Lorenz, R.E. Halsted // Phys. Rev. –1963. –V. 129, № 6. – P. 2471–2481.
39. Turkevych I.. High-temperature electron and hole mobility in CdTe / I. Turkevych, R. Grill, J. Franc a. oth. // Semicond. Sci. Technol. –2002. – V. 17. – P. 1064–1066.
40. Freik D.M. Phase Diagrams of Equilibrium and Quazychemistry of Own Point Defects of Cadmium, Tin and Lead Telluride CdTe, SnTe, PbTe (Review) / D.M. Freik, V.V. Prokopiv (Jr) // Physics and Chemistry of Solid State. – 2010. – V. 11, № 4. – P. 832–843.
41. Brebrick R.F. Partial pressures and gibbs free energy of formation for congruently subliming CdTe (c) / R.F. Brebrick, A.J. Strauss // J. Phys. Chem. Solids. – 1964. – V. 25, № 9. – P. 1441–1445.

42. Фочук П.М.. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe / П.М. Фочук, О.О. Коров'янку, О.Е. Панчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 3. – С. 475 – 480.
43. Фреїк Д.М.. Термодинамічний n-p перехід у кристалах телуриду кадмію / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 1. – С. 58–61.
44. Прокопів В.В. (мол.) n_x -P-T-діаграми рівноваги для CdTe, PbTe, SnTe при двотемпературному відпалі / В.В. Прокопів (мол.) // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2011. – Вип. XI. – С. 14–20.
45. Фреїк Д.М. Термодинаміка власних точкових дефектів кадмій телуриду на межі області гомогенності / Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, В.В. Прокопів (мол.) // Хімія металів і сплавів. – 2011. – Т. 4, № 3/4. С. 223–228.
46. Прокопів В.В. Ентальпія утворення моновакансій у сполуках $A^{II}B^{VI}$ / В.В. Прокопів, І.В. Горічок // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 4. – С. 717–719.
47. Su-Huai W. Chemical trends of defect formation and doping limit in II–VI semiconductors: The case of CdTe / W. Su-Huai, S. Zhang // Phys. Rev. – 2002. – V. B66. – P. 1552111–15521110.
48. Фочук П.М. Природа домінуючих точкових дефектів у кристалах CdTe: Область насичення Cd / П.М. Фочук, О.Е. Панчук, Л.П. Щербак // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 136–141.
49. Chern S.S. The defect structure of CdTe: Hall data / S.S. Chern, H.R. Vudyanath, F.A. Kroger // J. Phys. Chem. Solids. – 1975. – V. 14, № 1. P. 33–43.
50. Савицкий А.В. Электрические свойства экстрагированного теллурида кадмия / А.В. Савицкий, В.И. Ткачук, П.Н. Ткачук // ФТП. – 1992. – Т. 26, № 5.– С. 952–955.
51. Lany S. Vacancies in CdTe: experiment and theory / S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert // Physica B. – 2001. – V. 308–310. – P. 958–962.
52. Meyer V.K. Native defect identification in II–VI materials / V.K. Meyer, W. Stadler // Journal of Crystal Growth. – 1996. – V. 161. – P. 119–127.
53. Боброва Е.А. Исследование глубоких электронных состояний в текстурированных поликристаллах p-CdTe стехиометрического состава методом DLTS / Е.А. Боброва, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников // ФТП. – 2002. – Т. 36, № 12. – С. 1426–1431.
54. Castaldini A. Deep energy levels in CdTe and CdZnTe / A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni a. oth. // Journal of Applied Physics. – 1998. – V. 83, № 4. – P. 2121–2126.

55. Фреїк Д.М. / Термодинаміка точкових дефектів та їх вплив на фізико-хімічні властивості кадмій телуриду / Д.М. Фреїк І.В. Горічок // Прикарпатський вісник НТШ. – 2009. Т. 1, № 5. – С. 104–127.
56. Максимовский С.Н. О доминирующих собственных точечных дефектах в CdTe / С.Н. Максимовский, С.П. Кобелева // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22, № 6. – С. 922–925.
57. Fochuk P.. The nature of point defects in CdTe / P. Fochuk, R. Grill, O. Ranchuk // J. Electron. Mater. – 2006. –V. 35, № 6. – P.1354–1359.
58. Коров'яно О.О. Квазіхімічні реакції між дефектами в CdTe, легуваному металами III А-підгрупи: Дис. ... канд. хім. наук: 02.0.21. – Чернівці, 2003, 165 с.
59. Фреїк Д.М.. Термодинамічний n-p-перехід у кристалах телуриду кадмію, легуваніх індієм / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець, І.В. Горічок // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2001. – Вип. 2 – С. 86 – 92.
60. Фреїк Д.М.. Вплив технологічних факторів і легуючої домішки індію на дефектну підсистему і тип провідності у кристалах телуриду кадмію / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 3. – С. 526 – 530.
61. Прокопів В.В. Процеси дефектоутворення у кристалах телуриду кадмію при гетеровалентному легуванні / В.В. Прокопів, П.М. Фочук, У.М. Писклинець, А.М. Дмитрів // Тези доповідей 2-гої Української наукової конференції з фізики напівпровідників (за участю зарубіжних науковців) „УНКФН-2”. – Чернівці (Україна). – 2004. – Т. 2. – С. 328–329.
62. Фреїк Д.М. Донорна і акцепторна дія талію у кристалах CdTe:Tl / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець, М.І. Белей // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 65 – 69.
63. Фреїк Д.М.. Донорное и акцепторное действие таллия в кристаллах CdTe:Tl / Д.М. Фреїк, П.М. Фочук, У.М. Писклинець, В.В. Прокопів // Материалы II Всероссийской конференции „Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах “Фагран-2004”. – Воронеж (Россия). – 2004. – Т. 2. – С. 489 – 490.
64. Никонюк Е.С.. Электрическая активность таллия в CdTe / Е.С. Никонюк, О.Э. Панчук, П.И. Фейчук и др... // Изв АН СССР Неорган. материалы. – 1986.– Т. 22, № 10. – С. 1646 – 1650.
65. Писклинець У.М. Атомні дефекти у кристалах CdTe:Ge / У.М. Писклинець // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 514 – 519.
66. Писклинець У.М. Дефектна підсистема у легуваніх германієм кристалах CdTe / У.М. Писклинець // Матеріали II Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих

- вчених, присвячена 75-річчю УДХТУ „Хімія і сучасні технології”. – Дніпропетровськ (Україна). – 2005. – С. 233.
67. C. Canali.. Self-compensation in CdTe / C. Canali, G. Ottaviani, R.O. Bell a. oth. // J. Phys. Chem. Solids. – 1974. – Vol. 35. – P. 1405 – 1413.
68. Корбутяк Д.В.. Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості / Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут та ін. – К.: Іван Федоров, 2000. –198 с.
69. Marfaing Y.. Impurity doping and compensation mechanisms in CdTe / Y. Marfaing // Thin Solid Films. – 2001. –V.387. – P. 123–128.
70. Корбутяк Д.В.. Домішково-дефектна структура CdTe:Cl – матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання (огляд) / Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, П.М.Ткачук // УФЖ. – 1999. – Т. 44, № 6. – С. 730 – 737.
71. Kauppinen H.. Identification of cadmium vacancy complexes in CdTe(In), CdTe(Cl) and CdTe(I) by positron annihilation with core electrons / H. Kauppinen, L. Barouxz, K. Saarinen a. oth. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. – V. 9 –P. 5495–5505.
72. Mochizuki K. Growth of CdTe from Te excess solution and self-compensation of doped donor / Mochizuki K. // Journal of Crystal Growth. – 2000. –V. 214/215. – P. 9–13.
73. Н.В. Агринская. О взаимодействии примесей и дефектов решетки в кристаллах CdTe легированных хлором / Н.В. Агринская, О.А. Матвеев// ФТП. – 1976. – Т.10, №1, С.162–165.
74. Агринская Н.В.. Спектры экситонной люминесценции и их связь с концентрацией мелких примесей в кристаллах телурида кадмия / Н.В. Агринская, Н.Н. Зиновьев, О.А. Матвеев, И.Д. Ярощцкий // ФТП – 1980. – Т.14, №1. – С.172.
75. Агринская Н.В. Спектр локализованных состояний вблизи края собственного поглощения и возможный механизм компенсации в кристаллах CdTe:Cl / Н.В. Агринская, О.А. Матвеев // ФТП. –1983. – Т.17, №3. –С.394–397.
76. Агринская Н.В.. Особенности спектров краевой люминесценции кристаллов CdTe:Cl / Н.В. Агринская, О.А. Матвеев, А.В. Никитин и др. // ФТП. –1987. – Т.21, №4. – P. 676–679.
77. Попович В.Д.. Фізичні властивості напівізолюючих монокристалів CdTe:Cl, вирощених із газової фази / В.Д.Попович, Г.М.Григорович, Р.М.Пелешак, П.М.Ткачук //Журнал фізичних досліджень. – 2002. – Т.6, №1. – С. 86–90.
78. Попович В.Д.. Физические свойства полуизолирующих монокристалов CdTe:Cl, выращених из газовой фазы / В.Д. Попович, Г.М. Григорович, Р.М. Пелешак, П.Н. Ткачук //ФТП. –2002, Т.36, №6. – P. 674–678.

79. Ткачук П.Н.. Спектр фундаментального отражения и электронная структура CdTe, легированного примесью хлора / П.Н.Ткачук // ФТТ – 2000. – Т.42, №11. – Р. 1961–1963.
80. Kuhn T.A.. Evidence of a deep donor in CdTe / T.A. Kuhn, W. Ossau, A. Waag, a. oth. // J. Crystal Growth. – 1992. – 117. – Р. 660–663.
81. Legros R.. description of anomalous centers in chlorine doped-CdTe by a non-purely electronic model / R. Legros, Y. Marfaing R. Triboulet // J. Phys. Chem. Solids – 1978. – V.39. –Р. 179–184.
82. Hoschl P.. Defect equilibrium in semi-insulating CdTe(Cl). / P. Hoschl, P. Moravec, J. Franc a. oth. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research – 1992. – V.A322, – Р. 371–374.
83. Hoschl P.. Native defect equilibrium in semi-insulating CdTe(Cl) / P. Hoschl, R. Grill, J. Franc a. oth. // Materials Science and Engineering. –1993. –V. B16 – Р. 215–218.
84. Fochuk P.. Point defect structure of CdTe<Cl> crystals at high temperatures / P. Fochuk, O. Panchuk, L. Shcherbak, P. Siffert // Phys. stat. sol. – 2005 – V.C2, N.3. – Р. 1178–1183.
85. Матвеев О.А.. Самокомпенсация в CdTe<Cl> в условиях фазового равновесия кристалл-пар кадмия (теллура) / О.А. Матвеев, А.И. Терентьев // ФТП – 1998. – Т.32, №2. – С. 159–163.
86. Матвеев О.А. Основные принципы послеростового отжига слитка CdTe:Cl для получения полуизолирующих кристаллов / О.А. Матвеев, А.И. Терентьев // ФТП –2000. – Т.34, № 11. – С. 1316–1321.
87. Матвеев О.А.. Антиструктурные дефекты Te_{Cd} в кристаллах CdTe / О.А. Матвеев, А.И. Терентьев // Письма в ЖТФ –1997. – Т.23, №4. – С. 30–34.
88. Фреик Д.М.. Модели атомних дефектов в кристалах CdTe, легированных хлором и отожженных в парах кадмия / Д.М. Фреик, У.М. Писклинец, Л.М. Межиловская // НМ – 2005. – Т.41, № 6. – С. 1–6.
89. Фреїк Д.М.. Подвійний термодинамічний n-p перехід у кристалах телуриду кадмію, легованого хлором / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець, А.М. Дмитрів // Фізика і хімія твердого тіла –2002. –.Т.3, №4. –С. 642–646.
90. Lany S. Density functional theory calculations establish the experimental evidence of the DX center atomic structure in CdTe / S. Lany, H. Wolf, T. Wichert // Phys. Rev. Letters. – 2004. – V. 92, № 22. – Р. 2255041–2255044.
91. Su-Huai W. First-Principles Study of Doping Limits of CdTe / W. Su-Huai, S.B. Zhan // Phys. stat. sol. – 2002. – V. B 229, № 1. – Р. 305–310.
92. Berding M.A.. Electronic quasichemical formalism: Application to arsenic deactivation in silicon / M. A. Berding, A. Sher // Phys. Rev. – 1998. – V. B58, № 7. – Р. 3853–3864.

93. Булярский С.В. Термодинамика комплексообразования и кластеризации дефектов в полупроводниках / С.В. Булярский, В.В. Светухин, П.Е. Львов // ФТП. – 2000. – Т. 34, № 4. – С. 385–388.
94. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С. Бацанов. – М: Диалог-МГУ, 2000. – 292 с.
95. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: підручник для студентів вищих навчальних закладів / Н.В. Романова. – К.: ВТФ „Перун”, 2002. – 480 с.
96. Dulal C. Theoretical Calculation of Absolute Radii of Atoms and Ions. Part 1. The Atomic Radii / С. Dulal, В. Ghosh, В. Raka. // International Journal of Molecular Sciences – 2002. – V.3. – P. 87–113.
97. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов / С.А. Медведев. – М.: Высшая Школа, 1970. – 504 с.
98. Бацанов С.С.. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С. Бацанов. – М: Диалог-МГУ, 2000. – 292 с.
99. Светухин В.В. Термодинаміка взаємодії примісних атомів з системою квантових точок / В.В. Светухин, С.В. Булярский, Д.В. Санчищин // Письма в ЖТФ – 2004. – Т. 30, № 6. – С. 9–15.
100. Городниченко О.К. Закономерности упрочнения монокристаллов арсенида галлия при легировании / О.К. Городниченко // ФТТ. – 1989. – Т. 31, № 3. – С. 171–174.
101. Сергеєва Л.А.. Упругие свойства и дефекты полупроводниковых пленок A^2B^6 / Л.А. Сергеєва // НМ. – 1980. – Т. 16, №. 8. – С. 1346–1351.
102. Георгобиани А.Н. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$ / А.Н. Георгобиани, М.К. Шейкман. – М.: Наука, 1986. – 465 с.
103. Bell R.O.. Binding energy of an electron to a three-defect-complex in CdTe / R.O Bell // Solid State Communications – 1975. – V. 16. – P. 913–916.
104. Кузнецов В.Л. Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств в системе Sn-Te/ В.Л. Кузнецов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 261–272.
105. Шперун В.М. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. За заг. ред. Фреїка Д.М. / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. – Івано-Франківськ: Плай. – 2002. – 250 с.
106. Rogacheva E.I Defects of non-stoichiometry and dynamic stability of SnTe crystal lattice / E.I. Rogacheva, N.A. Sinelnik, O.N. Nashchekina, V.P. Popov, T.A. Lobkovskaya // Acta Physica Polonica (a). – 1993. – V. 84, № 4. – P. 733–736.
107. Rogacheva E.I Deviation from stoichiometry and lattice properties of semiconducting SnTe phase / E.I. Rogacheva, G.V. Gorne,

- O.N. Nashchekina // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1995. – V. 378. – P. 107–112.
108. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. – М.: Наука. – 1975. – 194 с.
109. Biltz W. Uber die Zustandsdiagramm von Zinn mit Schwefel, Selen und Tellur / W. Biltz, W. Mecklenburg // *Z. Anorg. Al-gem. Chem.* – 1909. – V. 64, №3. – P. 226–235.
110. Kobayashi M. Uber die Legierungen des Tellurs mit Cadmium und Zinn / M. Kobayashi // *Z. Anorg. Algem. Chem.* – 1911. – V. 69, №1. – P. 1–9.
111. Hanson D. The Effect of Small Additions of Tellurium on the Mechanical Properties of Pure Tin / D. Hanson, W.T. Pell-Walpole // *J. Inst-Metals.* – 1938. – V. 63, № 2. – P. 109–122.
112. Нестерова Я.М. Определение давления насыщенного пара твердых селенида и теллурида олова / Я.М. Нестерова, А.С.Пашинкин, А.В. Новоселова // *Журн. неорганической химии.* – 1961. – Т. 6, № 9. – С. 2014–2018.
113. Umeda J. Tin-Tellurium Phase Diagram in the Vicinity of Stannous Telluride SnTe / J. Umeda, M. Jeong, T. Okada // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1962. – V. 1, № 5. – P. 277–282.
114. Brebrick R.F. Deviation from Stoichiometry and Electrical Properties in SnTe / R.F. Brebrick // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1963. – V. 24, № 1. – P. 27–36.
115. Глухих Л.Е. Исследование системы Sn-Te в области соединения SnTe / Л.Е. Глухих, Н.Х. Абрикосов // *Журн. неорганической химии.* – 1963. – Т. 8, № 7. – С. 1792–1797.
116. Шелимова Л.Е. Система Sn-Te в области соединения SnTe / Л.Е. Шелимова, Н.Х. Абрикосов // *Журн. неорганической химии.* – 1964. – Т. 9, № 8. – С. 1879–1882.
117. Pool M.J. Calorimetric Investigation of Cadmium, Silver, and Tin tellurides / M.J. Pool // *Trans. Met. Soc. AIME.* – 1965. – V. 233, № 9. – P. 1711–1715.
118. Wohlrab M. Die spezifische Wanne von Bi_2Te_3 , CdTe, PbTe und SnTe / M Wohlrab // *Ann. Phys.* – 1966. – V. 17, № 1. – P. 89–90.
119. Mariano A.N., Polymorphism in Some IV-VI Compounds induced by High Pressure and Thin-Film Epitaxial Growth / A.N. Mariano, K.L Chopra // *Appl. Phys. Lett.* – 1967. – V.10, № 10. – P. 282–284.
120. Pool M.J. Heats of Solution of Tellurium in Liquid Ti / M.J. Pool, P.J. Spencer J.R. Guadagno // *Trans. Met. Soc. AIME.* – 1968. – V. 242, № 7. – P. 1481–1483.
121. Глазов В.М. К вопросу об отклонении от стехиометрии теллуридов германия и олова / В.М. Глазов, Н.Н. Глаголева, Н.М.

- Махмудов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1969. – Т. 5, № 9. – С. 1508–1512.
122. Абакаров С.А. Растворимость различных элементов в теллуре / С.А. Абакаров, Г.Б. Багдугев, П.Ш. Дажаев. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – Т. 6, № 6. – С. 1169–1170.
123. Милославов С.А. Определение концентрации заряженных точечных дефектов в сплавах системы PbTe-SnTe / С.А. Милославов, С.М. Таиров, Б.Ф. Ормонт // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – Т. 6, № 11. – С. 2063–2065.
124. Таиров С.М. Исследование системы Pb-Sn-Te вблизи псевдобинарного разреза / С.М. Таиров, Н.Б. Шостак, Б.Ф. Ормонт // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – Т. 6, № 9. – С. 1584–1588.
125. Brebrick R.F. Composition Stability Limits for the Rocksalt-Strunz Phase $(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_{1-x}\text{Te}_x$ from Lattice Parameter Measurements / R.F. Brebrick // J. Phys. Chem. Solid. – 1971. – V. 32, № 2. – P. 551–562.
126. Милославов С.А. Влияние температуры закалки на концентрацию свободных носителей заряда в теллуриде олова / С.А. Милославов, Б.Ф. Ормонт // Изв. Ленинградского электротехн. ин-та. – 1971. – Вып. 100. – С. 70–71.
127. Predel B. Beitrag zur Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften flüssiger binären Legierungen des Tellurs mit Zinn, Blei und Wismut / B. Predel J. Piehl, M.J. Pool // Z. Metallkd. – 1975. – V. 66, № 6. – P. 347–352.
128. Thurn H. Dichtemessungen an Schmelzen der binären Systeme In-Te, Sn-Te und Ag-Te bis 1000°C / H. Thurn, J. Ruska // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1976. – V. 426, № 3. – P. 237–246.
129. Brebrick R.F. Analysis of the Solidus Lines for PbTe and SnTe / R.F. Brebrick // J. Electron. Mater. – 1977. – V. 6, № 6. – P. 659–692.
130. Hatta I. A Mean-Field Behavior of the Specific Heat at the Phase transition of SnTe with a Low Carrier Concentration / I. Hatta, K.L. Kabayashi // Solid State Commun. – 1977. – V. 22, № 12. – P. 775–777.
131. LeBouteller M. Thermodynamic Measurements in Liquid Tin-Tellurium Alloys / M. LeBouteller A.M. Martr, R. Farhi // Metall. Trans. B. – 1977. – V. 8, № 2. – P. 339–404.
132. Акчурин Р.Х. Расчет границ области гомогенности теллуридов свинца и олова / Р.Х. Акчурин, В.Б. Уфимцев // Журн. физ. химии. – 1979. – Т. 53, № 6. – С. 1441–1445.
133. Меджидов Р.А. Вклад точечных дефектов в избыточную энтальпию, теплоемкость и энтропию SnTe и Sb_2Te_3 / Р.А. Меджидов, С.М. Расулов // Журн. физ. химии. – 1979. – Т. 53, № 1. – С. 191–192.

134. Kurosawa S. The Electrical Conductivity and the Phase Diagram of the Molten Tin-Tellurium System / S. Kurosawa, Y. Nakamura, M. Shimoji // *J. Less-Common. Met.* – 1980. – V. 70, № 1. – P. 119–121.
135. Rakotomavo J. Thermodynamic Properties of Liquid Tin-Tellurium Alloys at High Temperature / J. Rakotomavo, M. Baron, C. Petot // *Metall. Trans. B.* – 1981. – V. 12, № 3. – P. 461–467.
136. Дедегкаев Т.Т. Исследование области гомогенности твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Te}_y$ / Т.Т. Дедегкаев, Н.Е. Мокроусов, В.А. Мошников, Д.А. Яськов // *Деп. ВИНТИ 21.10.82, № 5683-8.2.* – 19 с.
137. Сидоров Ю.Г. Ассоциация и активность компонентов в расплавах системы Pb-Sn-Te / Ю.Г. Сидоров, И.В. Сабина, Л.Ф. Васильева // *Журн. физ. химии.* – 1982. – Т. 56, №5. – С. 1166–1170.
138. Хариф Я.Л. Расчет диаграмм фазовых равновесий в системах Sn-Te и Pb-Sn-Te / Я.Л. Хариф, П.В. Ковтуненко, А.А. Майер, И.Х. Аветисов // *Журн. физ. химии.* – 1982. – Т. 56, № 9. – С. 2313–2315.
139. Глазов В.М. Исследование термической стабильности теллуридов Ge, Sn, Pb на основе данных по кривизне ликвидуса и оценка термодинамических свойств растворов в соответствующих двойных системах / В.М. Глазов, Л.М. Павлова // *Журн. физ. химии.* – 1983. – Т. 57, № 9. – С. 2155–2162.
140. Hsieh K.A Thermodynamic Analysis of the Tin-Tellurium System and Calculation of the Phase Diagram / K. Hsieh, M.S. Wei, Y.A. Chang // *Z. Metallkd.* – 1983. – V. 74, № 5. – P. 330–337.
141. Oztalli I. How Many Phase Transitions in SnTe / I. Oztalli // *Ferroelectrics.* – 1984. – V. 54, №1–4. – P. 665–668.
142. Kattner U. Optimization and Calculation of the Sn-Te System / U. Kattner, H.L. Lukas, G. Petzow // *J. Less-Common. Met.* – 1985. – V. 114, № 1. – P. 129–144.
143. Лаптев С.А. Резонансная полоса вакансий олова и кинетические явления в SnTe / С.А. Лаптев, Е.И. Рогачева // *Физ. электроника.* – 1986. – Вып. 32. – С. 40–45.
144. Рогачева Е.Г. Концентрационные зависимости свойств в области гомогенности SnTe / Е.И. Рогачева, Г.В. Горне, С.А. Лаптев и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1986. – Т. 22, № 1. – С. 41–44.
145. Мержанов И.А. Оптимизация данных по термодинамическим свойствам и фазовой диаграмме системы олово-теллур / И.А. Мержанов, В.И. Горячева, В.А. Гейдршс // *Вестн. МГУ. Сер. Химия.* – 1988. – Т. 29, № 5. – С. 471–474.
146. Sha Y.G. Explicit Incorporation of the Energy-Band Structure into and Analysis of the Defect Chemistry of PbTe and SnTe / Y.G. Sha, R.F. Brebrick // *J. Electron. Mater.* – 1989. – V. 18, № 3. – P. 421–443.

147. Рогачева Е.Г. Область гомогенности монотеллурида олова / Е.И. Рогачева, Г.В. Горне, Н.К. Жигарева, А.Б. Иванова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27, № 1. – С. 267–270.
148. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая, Е. Скуднова, Л.Е. Шелимова – М.: Наука. – 1967. – 175 с.
149. Фреїк Д.М. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак та ін. – Івано-Франківськ: Плай. – 2000. – 164 с.
150. Baltrunas D. Effect of the deviation from Stoichiometry on the Mössbauer Parameters of SnTe / D. Baltrunas, S. Motiejunas, E.I. Rogacheva // Phys. Stat. Sol. (a). – 1986. – V. 97. – P. 131–133.
151. Смородина Т.А. Использование методов эмиссионной спектроскопии для определения величины эффективного переноса заряда и степени ионности халькогенидов свинца, олова и германия / Т.А. Смородина, А.И. Цуранов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20, № 8. – С. 1358–1361.
152. Kurosawa S., Nakamura Y., Shimoji M. The Electrical Conductivity and the Phase Diagram of the Molten Tin-Tellurium System // J. Less-Common. Met. – 1980. – V. 70, № 1. – P. 119–121.
153. Shirley D.A. Electron spectroscopy for chemical analysis. – Adv. Chem. Phys. – 1973. – V. 23. – P. 86–90.
154. Кораблев В.В. Электронная оже-спектроскопия. – Л.: Изд-во Ленинградского политехн. ин-та, 1973. – 53 с.
155. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твердом теле. – М.: Наука, 1976. – 315 с.
156. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. – М.: Мир, 1971. – 145 с.
157. Даутов Л.М., Журнанбаев Б.Д., Ишкенов Э.Р., Эргард Н.К. Электронное строение атомов олова в твердых телах по данным мессбауэровской и электронной спектроскопии // Физика твердого тела. – 1985. – Т. 27, №10. – С. 3150–3152.
158. Dautov L.M., Ergard N.K. Electronic structure of Tin atom in compounds studied by Mössbauer effect// Int. conf. on the Appl. of Mössbauer Effect. – Alma-Ata. – 1983. – P. 125.
159. Tung Y.W., Cohen M.L. Relativistic Band Structure and Electronic Properties of SnTe, GeTe and PbTe // Phys. Rev. B. – 1969. – V. 180, № 3. – P. 823–826.
160. Кайданов В.И., Черник И.А., Ефимова Б.А. Исследование зонной структуры и механизм рассеивания носителей тока в SnTe // ФТП. – 1967. – Т. 1, №6. – С. 869–872.

161. Tsu R., Howard W.E., Esari L. Optical and electrical properties and band structure of GeTe and SnTe // *Phys. Rev.* – 1968. – V. 172. – P. 779–784.
162. Лаптев С.А., Рогачева Е.И. Энергетическое состояние вакансий в SnTe. // *Физ. электроника.* – 1986. – № 32. – С. 56–61.
163. Ota Y., Rabii S. Energy band models for SnTe // *G. Nonmetals.* – 1973. – V. 1, №1. – P. 117–123.
164. Parada N.J., Pratt G.W. New model for vacancy states in PbTe // *Phys.Rev.Lett.* – 1969. – V. 22, No.5. – P. 180–183.
165. Pratt G.W. Vacancy and interstitial states in the lead salts // *J.Nonmetals.* – 1973. – V. 1. – P. 103–109.
166. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb. – М.: Наука, 1991. – 172 с.
167. Blend J., Thomas M., Вирченко В., Кузьмин В., Ткаченко Т. Нецентральные атомы в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ по данным мессбауэровской спектроскопии. // *ФТП.* – 2001. – Т. 35, №1. – С. 15–20.
168. Заячук Д.М. Власні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський // *УФЖ.* – 1991. – Т. 36, № 11. – С. 1692–1713.
169. Волков Б.А. Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ / Б.А. Волков, О.А. Панкратов // *Ж. эксперим. и теор. физики.* – 1978. – Т. 75, № 4. – С. 1362–1379.
170. Мастеров В.Ф. Электрическая активность изоэлектронной примеси германия в халькогенидах свинца / В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов и др. // *ФТП.* – 1997. – Т. 31, № 3. – С. 381–383.
171. Фреїк Д.М. Кристалохімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів (мол.), В.В. Борик, Я.І. Дроняк // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2001 – Т. 2, № 4. – С. 543–548.
172. Зломанов В.П. Собственные и примесные дефекты в соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ / В.П. Зломанов, А.М. Гаськов. // *Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: Новые методики, легирование, критерии функциональной пригодности материалов.* Новосибирск, Ч.П. – 1984. – С. 116–133
173. Brebrick R. F. Partial Pressures in Equilibrium with Group IV Tellurides. II Tin Telluride / R.F. Brebrick A.J. Strauss // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 4, № 1. – P. 197–215.

174. Прокопів В.В. Квазіхімічний опис власних атомних дефектів телуриду олова / В.В. Прокопів, // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002 – Т. 3, № 2. – С. 281–284.
175. Прокопів В.В. (мол.) n_x - P - T -діаграми рівноваги для CdTe, PbTe, SnTe при двотемпературному відпалі / В.В. Прокопів (мол.) // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2011. – Вип. XI. – С. 14–20.
176. Вернер В.Д. Энергия образования вакансий атомов металлов в арсениде галлия и в антимониде индия / В.Д. Вернер, Д.К. Ничуговский // ФТТ. – 1973. – Т. 15. – С. 2012–2013.
177. Сакалас А Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях / А. Сакалас, З. Янушкявичюс. – Вильнюс: Мокслас, 1988.
178. Ганина Н.В. Квантово-химический метод определения энтальпии образования моновакансий в полупроводниках / Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 430–435.
179. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. / И.Л. Кнунянц // В пяти томах. – М.: Советская энциклопедия, 1988.
180. Фреїк Д.М. Термодинаміка власних точкових дефектів станум телуриду / Д.М.Фреїк, В.В. Прокопів (мол.), І.В. Горічок // Український хімічний журнал. – 2011. – Т. 77, № 12. – С. 92–95.
181. Фреїк Д.М. Кристалохімічні моделі дефектоутворення у нестехіометричних кристалах CdTe, SnTe, PbTe / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів (мол.), М.О. Галушак // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 1. – С. 113–121.
182. Прокопів В.В. (мол.). Область гомогенності та квазіхімія власних точкових дефектів у тонких плівках станум телуриду, вирощених з парової фази / В.В. Прокопів (мол.) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. С. 438–444.
183. Прокопів В.В. (мол.). Дефектоутворення у тонких плівках станум телуриду при їх вирощуванні з парової фази / В.В. Прокопів (мол.) // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2011. – Вип. XII. – С. 119–123.
184. Бергер Л.И. Физико-химическое исследование расплавов систем Ga(In)Te-SnTe / Л.И. Бергер, К. Довлетов, Х. Эрниязов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы – 1978. – Т. 14, №6. – С. 1040–1042.
185. Іванишин І.М. Механізми утворення твердих розчинів SnTe-GaTe і SnTe-Ga₂Te₃ та їх дефектна підсистема / І.М. Іванишин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3, №3. – С. 549–556.
186. Палатник Л.С. Характер растворимости третьего компонента в бинарном полупроводниковом соединении / Л.С. Палатник, Е.И. Рогачева, А.Н. Мелехова, и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977. – Т. 13, №4. – С. 591–595.

187. Дзюбенко Н.И Влияние индия, галлия, сурьмы и висмута на свойства теллурида олова / Н.И. Дзюбенко, Е.И. Рогачева, В.М. Косевич, и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, №9. – С. 1457–1461.
188. Kuliev V.B. (a) Ultrasonic Studies on the Interaction of SnTe-InTe Systems / V.B. Kuliev (a), P.G. Rustamov (b), M.A. Aliyanov // Phys.Stat.Sol. (a). – 1971. – V. 4. – К. 127–130.
189. Абрикосов Н.Х. Свойства твердых растворов InTe и In₂Te₃ в SnTe / Н.Х. Абрикосов, Р.А. Цхадая // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1975. – Т. 11, №9. – С. 1702–1703.
190. Рогачева Е.И. Особенности твердых растворов на основе SnTe в системе Sn-In-Te / Е.И. Рогачева, Н.И. Дзюбенко, А.И. Евдокимов и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1976. – Т. 12, №11. – С. 1960–1963.
191. Рустамов В.Г. Термоэлектрические свойства In₂Te₃ и твердых растворов [In₂Te₃]_{1-x}-[SnTe]_x / В.Г. Рустамов, Я.Н. Насиров, М.А. Алиджанов и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1977. – Т. 13, №4. – С. 746–747.
192. Рогачева Е.И. Влияние индия на свойства SnTe с различной степенью отклонения от стехиометрии / Е.И. Рогачева, Н.И. Дзюбенко, С.А. Лаптев и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, №4. – С. 573–577.
193. Дудкин Л.Д. Влияние примеси In на электрофизические свойства SnTe / Л.Д. Дудкин, Н.А. Ерасова, В.И. Кайданов, и др. // ФТП. – 1972. – Т. 6, №11. – С.2294–2297.
194. Ivanyshyn I.M. Defects in Nonstoichiometric Tin Telluride at the Different Accomodation of Indium / I.M. Ivanyshyn, L.Y. Mezhylovska, V.V. Boryk // Physics and Chemistry of Solid State. – 2001. – V2, №3. – P.501–506.
195. Іванишин І.М. Дефекти в нестехіометричному телуриді олова при тетраедричному і октаедричному розміщенні індію / І.М. Іванишин // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2000. – Випуск 1. – С.92–96.
196. Межиловська Л.Й. Зарядовий стан індію і атомні дефекти у твердих розчинах SnTe-InTe / Л.Й. Межиловська, І.М. Іванишин, С.С. Лісняк і ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3, №1. – С.109–114.
197. Фреїк Д.М. Кристалоквазіхімія дефектів твердого розчину SnTe-In₂Te₃ / Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин, Л.Й. Межиловська і ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2, №4. – С.677–683.

198. Балтрунас Д.И. О природе твердых растворов на основе SnTe в системе SnTe-InTe / Д.И. Балтрунас, Г.В. Горне, С.А. Лаптев и др., // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. – 1987. – Т. 23, №8. – С. 1298–1301.
199. Абрикосов Н.Х. Исследование разрезов SnTe-Sb и SnTe-SnSb в тройной системе Sn-Te-Sb / Н.Х. Абрикосов, Е.В. Скуднова, Л.В. Порецкая // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. – 1968. – Т. 4, №10. – С. 1670–1675.
200. Рогачева Е.И. Влияние отклонения от стехиометрии на растворимость сурьмы в монотеллуриде олова / Е.И. Рогачева, Г.В. Горне, С.А. Лаптев // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24, №6. – С. 928–931.
201. Рогачева Е.И. Фононная теплопроводность и структура SnTe, легированного Sb / Е.И. Рогачева, Г.В. Горне // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27, №2. – С. 276–278.
202. Фреїк Д.М. Фізико-хімічні властивості і домінуючі дефекти у кристалах систем Sn-Sb-Te, Sn-Bi-Te / Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, №2. – С.289–296.
203. Рогачева Е.И. Рентгенографическое исследование комплексообразования в твердых растворах на основе SnTe / Е.И. Рогачева, Г.В. Горне, Н.К. Жигарева и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22, №1. – С. 45–48.
204. Равич Ю.М. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS / Ю.М. Равич, Б.А. Ефимова, Н.А. Смирнов //–М.: Наука. – 1968. – 384 с.
205. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах: Под ред. Когарта К. – М.: Мир. – 1968. – 349 с.
206. Гаськов А.М. Исследование теллурида свинца / А.М. Гаськов, О.В. Матвеев, В.П. Зломанов и др. // Неорган. материалы. –1969. – Т. 4, №11. – С. 1889–1894.
207. Новожилов А.Ф. Спектрометрическое исследование системы свинец-теллур / А.Ф. Новожилов, А.В. Макаров, В.П. Зломанов и др. // Вестник МГУ. – Химия. – 1975. – 24 с. Рукопись деп. ВИНТИ электроника. – 1975. – № 3471–3475.
208. Hinkel V. Investigation of the bulk band structure of IV-VI compound semiconductors: PbSe and PbTe / V. Hinkel, H. Naak, C. Mariani // Physical Review B: Condensed matter. –1989. – V. 40, № 8. – P. 5549.
209. Гаськов А.М. Область гомогенности теллурида свинца / А.М. Гаськов, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова // Неорган. материалы. – 1979. – Т. 15, № 8. – С. 1476–1478.
210. Sealy B.J. The P-T-x phase diagram of PbTe and PbSe / B.J. Sealy, A.J. Crocker // J. Mat. Sci. – 1973. – V. 8, № 12. – P. 1737–1743.

211. Пашкин А.С. Определение давления насыщенного пара твёрдого PbTe / А.С. Пашинкин, А.В. Новоселова // Ж. неорганической химии. – 1959. – Т. 4, № 12. – С. 2657–2660.
212. Govez M.P. Self diffusion of Pb and Te in lead telluride / M.P. Govez, P.A. Stevenson, R.A. Huggins // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – V. 32 – P. 335–344.
213. Прокопів В.В. Розрахунок констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у халькогенідах свинцю на основі експериментальних даних по границі області гомогенності / В.В. Прокопів, М.В. Пиц // Фізика і хімія твердих тіл. – 2000. – Т. 1, №2. – С. 325–330.
214. Allgaier R.S. Mobility of Electrons and Holes in PbS, PbSe, and PbTe between Room Temperature and 4,2 K / R.S. Allgaier, W.W. Scanlon // Phys. Rev. – 1958. – Т. 111, N. 4. – P. 1029–1037.
215. Виноградова М.Н. Влияние межзонного взаимодействия легких и тяжелых дырок на число Лоренца в легированных монокристаллах р-PbTe в области низких и высоких температур / М.Н. Виноградова, Н.В. Коломоець, А.А. Смирнов и др. // ФТТ. – 1967. – Т. 9. – № 10. – С. 3004–3006.
216. Андреев А.А. Температурная зависимость коэффициента Холла в р-PbTe / А.А. Андреев // ФТТ. – 1968. – Т.10, № 10. – С. 2818–2819.
217. Алексеева Г.Г. Температурная зависимость коэффициента Холла в n-PbTe / Г.Г. Алексеева, Л.В. Прокофьева, Г.С. Ставицкая // ФТТ. – 1968. – Т. 10. – С. 2819–2820.
218. Davlen R. Energy-Gap Anomaly in the Semiconductor Sequence PbS, PbSe, and PbTe / R. Davlen // Phys. Rev. B. – 1970. – Т. 3, N. 10. – P. 3359–3367.
219. Harris J.J. High field transport in p-type PbTe / J.J. Harris B.K. Ridley // J. Phys. C. Solid State Phys. – 1972. – V. 5. – P. 2746–2756.
220. Поверхностные свойства твердых тел. / [под ред. М. Грина. Перевод с англ.] – М.: Мир. – 1972. – 452 с.
221. Balkanski M. Band structure and optical properties of small gap semiconductors and alloys / M. Balkanski // J. Luminescence. – 1973. – V. 7. – P. 451–453.
222. Michsel N. Nuclear spinrelaxation study of the electronic structure of lead telluride / N. Michsel, L. Panl, D. Stephen and oth. // J. Nonmetals. – 1973. – V. 1. – P. 251–256.
223. Арешев И.П. Двухфотонное селективное заполнение энергетических долей в PbTe и скачки направления поляризации рекомбинационного излучения / И.П. Арешев, А.М. Данишевский, С.Ф. Кочегаров и др. // Письма ЖЭТФ. – 1976. – Т. 24, №1. – С. 594–598.

224. Вейс А.Н. Исследование коэффициента поглощения в p-PbTe / А.Н. Вейс, Ю.И. Юханов // Физ. и техн. полупроводников. – 1976. – Т. 10, № 7. – С. 1315–1320.
225. Brichner U. Wave-Vector Dependence of the Electron Energy Losses of PbS, PbSe and PbTe / U. Brichner // Phys. Stat. Sol. B. – 1977. – V. 83. – P. 493–500.
226. Новоселова А.В. Методы определения отклонений от стехиометрического состава в кристаллах и пленках полупроводниковых соединений. В кн.: Современные методы анализа микрообъектов и тонких пленок / А.В. Новоселова, Б.А. Луфт, Ю.С. Милявский // – М.: Наука. – 1977. – С. 26–51.
227. Burkhardt H. Far-infrared magnetospectroscopy in PbTe / H. Burkhardt, G. Bauer, P. Grosse // Physika. – 1977. – V. 89B. – P. 22–26.
228. Foley G.M. Electronic structure of PbTe near the band-gap / G.M. Foley, B.N. Langenberg // Phys. Rev. – B. 1977. – V. 15, № 10. – P. 4850–4864.
229. Kuchar F: Farinfrared observation of shallow bound states in p-PbTe in high magnetic fields / F. Kuchar J.C. Ramage, R.A. Stradlmg and oth // J. Phys. C. Solid State Phys. – 1977. – V. 10, N. 24. – P. 5101–5109.
230. Медведев С.А. Электрические свойства теллурида свинца n-типа / С.А. Медведев, А.Н. Ковалев, В.И. Туринов // Электронная техника. – Материалы. – 1977. – Вып. 2. – С. 88–92.
231. Ramage J.C. Magneto-optics affree and baund carriers in p-PbTe / J.C. Ramage, F. Kuchar, K.A. Stradling and oth // Phys. Narrow Gap. Semicond. Proceedings of the 3d International Conference. Warszawa. – 1977–1978. – P. 125–130.
232. Grisar R. Magneto-optical transinions and band parametrs of PbTe-In / R. Grisar, H. Burkhardt, E. Bauer and oth // Physics of narrow gap semiconductors. Proceedings of the 3d International Conference. Warszawa. – 1977–1978. – P. 115–123.
233. Грузинов Б.Ф. / Зонная структура и рассеивание дырок в p-PbTe / Б.Ф. Грузинов, И.А. Драбкин, Ю.И. Равич // Физ. и техн. полупроводников. – 1979. – Т. 13. – № 3. – С. 535–541.
234. Гольцман Б.М. Пленочные термоэлементы. Физика и применение / Б.М. Гольцман, Э.М. Дашевский, В.Н. Кайданов и др. – М: Наука. – 1985. – 232 с.
235. Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца / Д.М. Заячук // Физ. и техн. полупроводников. – 1997. – Т. 31, № 2. – С. 217–220.
236. Фреїк Д.М Зонна структура і механізм розсіювання носіїв струму в n-PbTe при 4,2 К / Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, Я.П. Салій та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, №1. – С. 95–99.

237. Волков Б.А. Электронная структура точечных дефектов в полупроводниках A^4B^6 / Б.А. Волков, О.А. Панкратов // ЖЕТФ. – 1985. – Т. 88, № 1. – С. 280–293.
238. Панкратов О.А. Многоэлектронные эффекты и зарядовые состояния вакансий в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ / О.А. Панкратов, П.П. Поваров // ФТТ. – 1988. – Т. 30, № 3. – С. 880–882.
239. Волков Б.А. Ян-Теллеровская неустойчивость кристаллического окружения точечных дефектов в полупроводниках A^4B^6 / Б.А. Волков, О.А. Панкратов // ДАН СССР. – 1980. – Т. 255, № 1. – С. 93–97.
240. Заячук Д.М. Власні дефекти та електронні процеси в A^4B^6 / Д.М. Заячук, А. Шендеровський // УФЖ. – 1991. – Т. 36, № 11. – С. 1692–1713.
241. О природе глубоких акцепторных уровней в запрещенной зоне неотожженных образцов монокристаллов PbTe / Г.А. Ахмедова, Г.З. Багиева, З.Ф. Агаев та ін. // ФТП. – 2009. – Т. 43, № 11. – С. 1456–1459.
242. Мустафаев Н.Б. Неоднородность электрических свойств монокристаллов PbTe в направлении роста / Н.Б. Мустафаев, Г.З. Багиева, Г.А. Ахмедова и др. // ФТП. – 2009. – Т. 43, № 2. – С. 149–151.
243. Вейс А.Н. Энергетический спектр теллурида свинца, имплантированного кислородом, по данным оптического поглощения / А.Н. Вейс // ФТП. – 1997. – Т. 31, № 12. – С. 1419–1421.
244. Chernic I.A Direct observation of resonant states associated with vacancy defects in the chalcogenide sublattice of PbTe / I.A. Chernic, A.V. Berezin, S.N. Lykov and others // Jap. Let. – 1988. – V. 48, № 10. – P. 596–600.
245. Кайданов В.И. Резонансное рассеяние носителей тока в полупроводниках типа A^4B^6 / В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич // ФТП. – 1992. – Т. 26, № 2. – С. 201–222.
246. Вейс А.Н. Резонансные уровни в сильно компенсированном р-PbTe по данным ИК поглощения / А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, Р.Ю. Крупицкая // ФТП. – 1988. – Т. 22, № 2. – С. 349–352.
247. Кайданов В.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, Ю.И. Равич // УФН. – 1985. – Т. 145, № 1. – С. 51–83.
248. Пляцко С.В. Состояние собственных дефектов в монокристаллических пленках PbTe, выращенных модулированной лазерным излучением эпитаксией / С.В. Пляцко // ФТП. – 1998. – Т. 32, № 1. – С. 47–49.
249. Бойчук В.М. Кристаллоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і

- процеси самолегуювання / В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 2. – С. 366–373.
250. Туровська Л.В. Кристалохімія дефектної підсистеми нестехіометричного плюмбум телуриду / Л.В. Туровська // Прикарпатський вісник НТШ. Число. – 2011. – 1 (13). – С. – 211–229.
251. Пшенай-Северин Д.А. Искусственно анизотропный термоэлектрический материал с полупроводниковыми и сверхпроводящими слоями / Д.А. Пшенай-Северин, Ю.И. Равич, М.В. Ведерников. // Физика и техника полупроводников – 2000. – Т. 34, № 10. – С. 1265–1269.
252. Дубровская И.Н. Исследование непараболичности зоны проводимости PbTe методом измерения термоэдс в сильном магнитном поле / И.Н. Дубровская, Ю.И. Равич // ФТТ. – 1966. – Т. 8, № 5. – С. 1455–1460.
253. Фреїк Д.М. Власні точкові дефекти у плюмбум телуриді на межі області гомогенності / Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, М.В. Шевчук, Л.В. Туровська // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2 – С. 378–388.
254. Панкратов О.А. Многоэлектронные эффекты и зарядовые состояния вакансий в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ / О.А. Панкратов, П.П. Поваров // Физика твердого тела. – 1988. – Т. 30, № 2. – С. 203–208.
255. Parada N.J. New Model for Vacancy States in PbTe / N.J. Parada, G.W. Pratt // Phys. Rev. Lett. – 1969. – V. 22, № 5. – P. 180–182.
256. Черник И.А. Прямое наблюдение резонансных состояний, связанных с вакансионными дефектами в халькогенной подрешетке PbTe / И.А. Черник, А.В. Березин, С.Н. Лыков и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т. 48, В. 10. – С. 550–553.
257. Прокопів В.В. Енергії утворення моновакансій у кристалах A^3B^5 та A^4B^6 / В.В. Прокопів, І.В. Горічок, Л.Д. Юрчишин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 849–852.
258. Панкратов О.А. Многоэлектронные эффекты и зарядовые состояния вакансий в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ / О.А. Панкратов, П.П. Поваров // ФТТ. – 1988. – Т. 30, № 3. – С. 880–882.
259. Khang H. Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTe and in thin films / H. Khang, S.D. Mahanti, J. Puru // Phys. Rev. – 2007. – V 76. – P. 115432-1–115432-18.
260. Чеснокова Д.Б. Моделирование процессов дефектообразования и свойства халькогенидов свинца / Д.Б. Чеснокова, М.И. Камчатка // НМ. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 157–164.
261. Грузинов Б.Ф. Положение уровня Ферми в сплавах PbTe, легированных примесью In, в области высоких температур /

- Б.Ф. Грузинов, И.А. Драбкин, Г.Ф. Захарюгина и др. // ФТП. –1979. – Т. 13. № 2. –С. 330–334.
262. Виноградова М.И. Параметры сложной валентной зоны и особенности проводимости в р-PbTe / М.И. Виноградова, В.И. Тамарченко, Л.В. Прокофьева // ФТП. – 1975. – Т. 9, № 3. – С. 483–487.
263. Фреїк Д.М. Термодинаміка і кристалохімія точкових дефектів у кристалах PbTe при двотемпературному відпалі / Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, Л.Й. Межиловська та ін. // Український хімічний журнал. – 2011. – Т. 77, № 2. – С. 91–95.
264. Фреїк Д.М. Аналіз дефектної підсистеми нестехіометричного плюмбум телуриду методами термодинаміки та кристалоквазіхімії / Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, І.В. Горічок // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 3. – С. 651–656.
265. Волков Б.А. Зонная структура полупроводников группы A^4B^6 в приближении сильной связи на р-орбиталях / Б.А. Волков, О.А. Панкратов, А.В. Сазонов // ФТП. – 1982. – Т. 16, № 10. – С. 1734–1742.
266. Lopez-Otero A. The use of a phase diagram as a guide for the growth of PbTe films / A. Lopez-Otero // Appl. Phys. Lett. – 1975. – V.26, № 8. – P. 470–472.
267. Вейс А.Н. Энергетический спектр теллурида свинца, имплантированного кислородом, по данным оптического поглощения / А.Н. Вейс // ФТП. – 1997. – Т. 31, № 12. – С. 1419–1421.
268. Chernic I.A. Direct observation of resonant states associated with vacancy defects in the chalcogenide sublattice of PbTe / I.A. Chernic, A.V. Berezin, S.N. Lykov and others // Jexp. Let. – 1988. – V. 48, № 10. – P. 596–600.
269. Кайданов В.И. Резонансное рассеяние носителей тока в полупроводниках типа A^4B^6 / В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич // ФТП. – 1992. – Т. 26, № 2. – С. 201–222.
270. Вейс А.Н. Резонансные уровни в сильно компенсированном р-PbTe по данным ИК поглощения / А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, Р.Ю. Крупицкая // ФТП. – 1988. – Т. 22, № 2. – С. 349–352.
271. Кайданов В.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, Ю.И. Равич // УФН. – 1985. – Т. 145, № 1. – С. 51–83.
272. Пляцко С.В. Состояние собственных дефектов в монокристаллических пленках PbTe, выращенных модулированной лазерным излучением эпитаксией / С.В. Пляцко // ФТП. – 1998. – Т. 32, № 1. – С. 47–49.

273. Волков Б.А. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца / Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов // УФН. – 2002. – Т. 178, № 8. – С. 875–906.
274. Белогорохов А.И. Модель «DX-подобных» примесных центров в PbTe:Ga / А.И. Белогорохов, Б.А. Волков, И.И. Иванчик и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 72, № 3. – С. 178–182.
275. Немов С.А. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности / С.А. Немов, Ю.И. Равич // УФН. – 1998. – Т. 168, № 8. – С. 817–842.
276. Вейс А.Н. Примесные состояния таллия в теллуриде свинца / А.Н. Вейс, В.И. Кайданов, С.А. Немов и др. // ФТП. – 1979. – Т. 13, № 1. – С. 185–187.
277. Асоцкий В. Электрически активное состояние примеси кобальта в теллуриде свинца / В. Асоцкий, Т.А. Кузнецова, Г.В. Лашкарев и др. // ФТП. – 1996. – Т. 30, № 1. – С. 153–158.
278. Freik D.M. Chrystal chemical models of point defects in compaunds of the Pb-Cr-Te system / D.M. Freik, L.V. Turovska, L.Yo. Mezhylovska and others // Chemistry of Metals and Alloys. – 2010. – Т. 3, № 1–2. – С. 29–34.
279. Popov Yu.M. Stoishiometry in crystal compounds and its influence on their physical properties / Yu.M. Popov // Proceedings of the Lebedev Physics institute Fcademy of sciences of the USSR. Series editor N.G.Basov. – 1988. – V. 177. – P. 530.
280. Wagner J.W. Growth of Pb_{1-x}Sn_xTe single crystals from nonstoichiometric melts / J.W. Wagner, R.K. Willardson // Transactions of the metallurgical society of AIME. – 1969. – V. 245. – P. 461–464.
281. Alchalabi K. Eigenschaften und Anwendung epitaktischer IV–VI Schichten. Abhandlung zur Erlangung des Titels Doctor der naturwissenschaften der Eidgenossischen technischen hochschule Zurich. – 1968.
282. Muhlberg M. Phase Diagrams for Crystal Growth / M. Muhlberg // Crystal growth technology. – 2008.
283. Бушмарина Г.С. Изменение носителей тока при легировании PbTe галлием / Г.С. Бушмарина, Б.Ф. Грузинов, И.А. Драбкин и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23, № 2. – С. 222–227.
284. Рогачева Е.И. Твердые растворы на основе PbTe в системе Pb-Ga-Te / Е.И. Рогачева, Б.А. Ефимова, С.А. Лаптев // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. –Т. 19, № 2. – С. 204–206.
285. Шелимова Л.Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедение: системы на основе соединений халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb / Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик, В.И. Грыцив. – М.: Наука, 1991. – 368 с.

286. Рустамов П. Г. Исследование взаимодействия $PbTe$ и Ga_2Te_3 / П.Г. Рустамов, М.А. Алиджанов, Ч.И. Абилов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1979. – Т. 15, № 7. – С. 1294–1295.
287. Батюшкова Т.Ю. Влияние отклонения от стехиометрии на структуру и свойства сплавов $Pb_{1-x}In_xTe$ / Т.Ю. Батюшкова, Б.А. Ефимова, Е.И. Рогачева // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17, № 11. – С. 2006–2010.
288. Белоконь С.А. Поведение примеси индия в монокристаллах теллурида свинца / С.А. Белоконь, С.Д. Ларчук, С.В. Пляцко и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24, № 10. – С. 1618–1622.
289. Латыпов З.М. Поверхность ликвидуса системы $In-Pb-Te$ / З. М. Латыпов, Н. Р. Файзуллина, Р. Ю. Давлетшин и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1989. – Т. 25, № 12. – С. 2073–2075.
290. Рогачева Е.И. Фазовое взаимодействие и природа твердых растворов в системе $PbTe-InTe$ / Е.И. Рогачева, Г.В. Горне, Н.М. Панасенко // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1979. – Т. 15, № 8. – С. 1366–1369.
291. Латыпов З.М. Исследование разреза In_2Te_3-PbTe тройной системы $In-Pb-Te$ / З.М. Латыпов, Н.Р. Файзуллина, Р.Ю. Давлетшин и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977. – Т. 13, № 5. – С. 824–826.
292. Берг Л.Г. Исследование системы $PbTe-TlTe$ / Л.Г. Берг, З.М. Латыпов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8, № 9. – С. 1573–1576.
293. Жытинская М.К. Особенности явления самокомпенсации в $PbTe<Tl, Pb_{изб.}>$ / М.К. Жытинская, М.К. Кайданов, С.А. Немов и др. // ФТП. – 1988. – Т. 22, № 11. – С. 2043–2045.
294. Берг Л.Г. Твердые растворы соединений таллия и теллура в $PbTe$ / Л.Г. Берг, З.М. Латыпов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6, № 10. – С. 1889–1890.
295. Словно С.А. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности / С.А. Словно, Ю.И. Равич // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168, № 8. – С. 817–832.
296. Кайданов В.И. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич // ФТП. – 1994. – Т. 28, № 3. – С. 369–393.
297. Фреик Д.М. Атомные дефекты и физико-химические свойства легированных таллием кристаллов теллурида свинца / Д.М. Фреик, В.М. Бойчук, Л.И. Межиловская // Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47, № 4. – С. 116–121.

298. Семилетов С.А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы / С.А. Семилетов // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, № 4. – С. 752–758.
299. Фреик Д.М.. Кристаллохимический механизм легирования кристаллов PbTe примесями Ga, In, Tl / Д.М. Фреик, Л.В. Туровская, В.В. Борык и др. // Химия и химическая технология. – 2010. -Т. 53, № 12. - С. 40–43.
300. Фреїк Д.М. Кристалохімічний механізм диспропорціювання зарядового стану домішки Індію у легованих кристалах плюмбум телуриду $p\text{-PbTe}\langle\text{Te}\rangle:\text{In}$ і $n\text{-PbTe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{In}$ / Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.В. Борик та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 573–582.
301. Вейс А.П. Примесные состояния галлия в теллуриде свинца / А.П. Вейс, В.И. Кайданов, Н.А. Костылева и др. // ФТП. – 1973. – Т. 7, № 5. – С. 928–932.
302. Лакеенков В.М. Поведение примеси Ga в монокристаллах PbTe / В.М. Лакеенков, В.В. Тетеркин, Ф.Ф. Сизов // Успехи физических наук. – 1984. – Т. 29, № 5. – С. 757–759.
303. Борик В.В. Диспропорціювання зарядового стану домішки та фізико-хімічні властивості легованих кристалів плюмбум телуриду PbTe:Tl / В.В. Борик, Л.В. Туровська, Л.Й. Межиловська // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 3. – С. 598–603.
304. Рустамов Н.Т. Исследование взаимодействия PbTe-Ga₂Te₃ / Н.Т. Рустамов, М.А. Алиджанов, Ч.И. Авилов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1979. – Т. 15, № 7. – С. 1294–1295.
305. Zhu P. Enhanced thermoelectric properties of PbTe alloyed with Sb₂Te₃ / P. Zhu, Y. Imal, Y. Isoda and others // Journal of Physics Condensed Mater. – 2005. – V. 17. - P. 7319–7326.
306. Rogacheva E.I. Non-stoichiometry and properties of ternary semiconductor phases of variable composition based on IV–VI compounds / E.I. Rogacheva // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – V. 66. – P. 2104–2111.
307. Ikeda T. Formation of Sb₂Te₃ Widmanstatten precipitates in thermoelectric PbTe / T. Ikeda, V.A. Ravi, G.J. Snyder // Acta Materialia. – 2009. – V. 57. – P. 666–672.
308. Рогачева Е.И. Область гомогенности монотеллурида свинца в системе Pb-Sb-Te / Е.И. Рогачева, С.А. Лаптев // Изв. АН СССР Неорган. Материалы. – 1984. – Т. 20, № 8. – С. 1347–1349.
309. Ikeda T. Development and Evolution of Nanostructure in Bulk Thermoelectric Pb-Te-Sb Alloys / T. Ikeda, V.A. Ravi, L.A. Collins and others // J. Elect. Mat. 37. – 2007. – P. 716–720.

310. Ikeda T. Solidification processing of alloys in the pseudo-binary PbTe–Sb₂Te₃ system / T. Ikeda // *Acta Materialia*. – 2007. – V. 55. – P. 1227–1239.
311. Абрикосов Н.Х. Исследование системы PbTe–Sb₂Te₃ / Н.Х. Абрикосов, Е.И. Елагина, М.А. Попова // *Изв. АН СССР Неорган. материалы*. – 1965 – Т. 1, № 12. – С. 2151–2154.
312. Reynolds R.A. Phase relations and thermoelectric properties of the alloy system SnTe–Bi₂Te₃ and PbTe–Sb₂Te₃ / R.A. Reynolds // *J. Electrochem. Soc.* – 1967 – V. 114, № 5. – P. 526–529.
313. Абрикосов Н.Х. Исследование системы Bi–Pb–Te / Н.Х. Абрикосов, Е.В. Скуднова, Л.В. Порецкая и др. // *Журнал неорганической химии*. – 1969. – Т.5, №10. – С. 1682–1686.
314. Елагина Е.И. Исследование систем PbTe–Bi₂Te₂ и SnTe–Sb₂Te₃ / Е.И. Елагина, Н.Х. Абрикосов // *ЖНХ*. – 1959. – Т. 4, № 7. – С. 1638–1642.
315. Ефимова Б.А. Термоэлектрические свойства твердых растворов PbTe–Bi₂Te₃ и PbSe–Bi₂Se₃ / Б.А. Ефимова, Г.Ф. Захарюгина, Л.А. Коломоец // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. – 1968 – Т. 4, № 1 – С. 32–38.
316. Рогачева Е.И. Твердые растворы на основе PbTe в системе Pb–Bi–Te / Е.И. Рогачева, С.А. Лаптев, В.С. Плоская и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. – 1984 – Т.20, №8. – С. 1350–1353.
317. Tavrina T.V. Structural, thermoelectric and galvanomagnetic properties of PbTe–BiTe semiconductor solid solutions / T.V. Tavrina, E.I. Rogacheva, V.I. Pinegin // *Moldavian Journal of the Physical Sciences* – 2005. – V. 4, № 4. – С. 430–434.
318. Бытенський Л.Н. Самокомпенсация донорного действия висмута в теллуриде свинца / Л.Н. Бытенський, В.И. Кайданов, В.П. Максенко и др. // *ФТП*. – 1984. – Т. 18, № 3. – С. 489–492.
319. Фреїк Д.М. Механізми дефектоутворення в кристалах у системі Pb–Bi–Te / Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія*. – 2012. – В. 14. – С. 92–102
320. Горічок І.В. Кристалохімічний зміст амфотерного впливу домішки вісмуту у п्लомбум телуриді / І.В. Горічок, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук та ін. // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2011. – Т. 12, № 1 – С. 147–152.
321. Borisova L.D. Thermoelectric Properties of Impurity Doped PbTe / L.D. Borisova // *Phys. stat. sol. (a)*. – 1979. – V. 53. – P. K19–K22.
322. Рогачова О.І. Термоелектричні та механічні властивості телуриду свинцю, легованого вісмутом / О.І. Рогачова, С.Г. Любченко // *Термоелектрика*. – № 3.– 2005. – С. 23–30.

323. Старик П.М. Электричні властивості PbTe з домішками вісмуту / П.М. Старик // УФЖ. – 1966. – Т. 11, № 3. – С. 265–269.
324. Атакулов Ш.Б. Термоэлектрическая эффективность пленок теллурида свинца при легировании элементами V группы / Ш.Б. Атакулов, С.М. Отажонов, Р.Т. Расулов и др. // Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 1–2. – С. 119–122.
325. Ковальчик Т.Л. Влияние примесей на электрические свойства теллуристого свинца / Т.Л. Ковальчик, Ю.П. Маслаковец // ЖТФ. – 1956. – Т. 26, № 11. – С. 2417–2431.
326. Фреїк Д.М. Дефектна підсистема і кристалохемічна модель амфотерної дії атомів Стилбію у кристалах плюмбум телуриду PbTe:Sb / Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук та ін. // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2011. – В. 13. – С. 88–95.
327. Кайданов В.И. Влияние примеси висмута на энергетический спектр и рассеяние электронов в теллуриде свинца / В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, Л.А. Шапиро // ФТП. – 1972. – Т. 6, № 11. – С. 2140–2143.
328. Zhu P.-W. High thermoelectric properties of PbTe doped with Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ / P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda and others // Chin. Phys. Lett. – 2005. – V. 22, № 8. – P. 2103–2105.
329. Kishimoto K. Influences of potential barrier scattering on the thermoelectric properties of sintered n-type PbTe with a small grain size / K. Kishimoto, K. Yamamoto, T. Koyanagi // Jpn. J. Appl. Phys. – 2003. – V. 42. – P. 501–508.
330. Водорез О.С. Влияние прессования и старения на микротвердость и коэффициент Зеебека твердых растворов PbTe-Bi₂Te₃ / О.С. Водорез, А.А. Месечко, Н.В. Щуркова и др. // Нові технології. – 2010. – № 2. – С. 84–89.
331. Голованова Н.С. Легирование кристаллов теллурида свинца висмутом в процессе выращивания / Н.С. Голованова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20, № 4. – С. 574–577.
332. Christakudi T.A. Thermoelectric power of the (PbTe)_{1-x}(Bi₂Te₃)_x solid solutions (0 ≤ x ≤ 0.02) / T.A. Christakudi, G.Ch. Christakudis, L.D. Borissova // Phys. Stat. Sol. (b). – 1995. – V. 190. – P. 537–544.
333. Шелимова Л.Е. Синтез и структура слоистых соединений в системах PbTe-Bi₂Te₃ и PbTe-Sb₂Te₃ / Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов и др. // Персп. Матер. – 2009. – № 5. – С. 5–13.
334. Вертелецкий П.В. Легирование PbTe хромом, кобальтом, никелем / П.В. Вертелецкий, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов и др. //

- Электронная техника. Сер. Материалы – 1989. – Т. 4, № 241. – С. 67–70.
335. Кузнецова Т.А. Особенности легирования теллурида свинца кобальтом и никелем / Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева // Неорган. материалы. – 1998. – Т. 34, № 9 – С. 1055–1061.
336. Асоцкий В.В. Электрически активное состояние примеси кобальта в теллуриде свинца / В.В. Асоцкий, Т.А. Кузнецова, Г.В. Лашкарев и др. // ФТП. – 1996. – Т. 30, № 1. – С. 153–158.
337. Угай Я.А. Общая и неограниченная химия / Я.А. Угай // – Высш. шк. М., 1997 – 527 с.
338. Омелянский Э.М. Примеси металлов в полупроводниках / Э.М. Омелянский, В.И. Фистуль // – М.: Metallurgy, 1983. – 192 с.
339. Туровська Л.В. Легування плюмбум телуриду перехідними металами (Co, Ni) / Л.В. Туровська // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2011. – В. 11. – С. 21–25.

Наукове видання

Володимир Васильович Прокопів
Ігор Володимирович Горічок
Володимир Володимирович Прокопів
Лілія Вадимівна Туровська

**ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ КАДМІЙ, СТАНУМ ТА ПЛЮМБУМ
ТЕЛУРИДІВ**

Монографія

Літературний редактор	<i>Туровська Л.В.</i>
Комп'ютерний набір	<i>Данилюк О.В.</i>
Дизайнер	<i>Туровська Л.В.</i>
Коректор	<i>Прокопів Л.М.</i>

Підписано до друку 17.04.2016 р. Формат 60x84/16.
Папір офсетний. Друк цифровий.
Гарнітура «Times New Roman». Умов. друк. арк. 14,5.
Наклад 300 пр. Зам. № 106 від 17.04.2016р.

Видавець Супрун В.П.
м. Івано-Франківськ, вул. Володимира Великого, 12а/Х
Тел./ф.: +38(0342) 71-04-40, e-mail: prints@ukr.net

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовників і
розповсюджувачів видавничої продукції
Серії ІФ №25 від 17.10.2005.

Друк: підприємець Голіней О.М.
76008 м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128
Тел. +38 (0342) 58-04-32, +38 050 540 30 64
E-mail: gsm1502@ukr.net