

Карпатський національний університет імені Василя Стефаника

Горічок І.В.

**ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ
У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ
КРИСТАЛАХ**

**Івано-Франківськ
2026**

УДК 620.22:544.227.022.341(075)

Г69

*Рекомендовано до друку Вченою радою
Карпатського національного університету імені Василя Стефаника
(протокол № 08 від 26 квітня 2026 року)*

Рецензенти:

доктор фізико-математичних наук, професор **Салій Я. П.**
(Карпатський національний університет імені Василя Стефаника);
кандидат фізико-математичних наук, доцент **Возняк О. М.**
(Карпатський національний університет імені Василя Стефаника);
доктор хімічних наук, професор **Фочук П. М.** (Чернівецький
національний університет імені Юрія Федьковича).

Горічок І. В.

Г69 Точкові дефекти у напівпровідникових кристалах :
навчальний посібник. Івано-Франківськ : Карпат-
ський національний університет імені Василя
Стефаника, 2026. 269 с.
ISBN 978-966-640-593-0

У посібнику описано основні типи дефектів у кристалах та методи їх дослідження. Головний акцент зроблено на аналізі природи точкових дефектів: механізмів їх утворення та факторів, що впливають на концентрацію. Розглянуто аналітичні та експериментальні методи визначення термодинамічних параметрів дефектів, зокрема, ентальпій утворення та енергій йонізації. Викладено основи методів розрахунку концентрацій точкових дефектів з наведеними прикладами конкретного застосування.

УДК 620.22:544.227.022.341(075)

ISBN 978-966-640-593-0

© Горічок І.В., 2026
© Карпатський національний університет
імені Василя Стефаника, 2026

ЗМІСТ

ВСТУП	7
ЧАСТИНА I. ДЕФЕКТИ У КРИСТАЛАХ І МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ	
РОЗДІЛ 1. БУДОВА КРИСТАЛІВ	
1.1. Кристалічна структура	12
1.2. Електронна підсистема кристалів	18
1.3. Коливання кристалічної ґратки	24
Література	26
РОЗДІЛ 2. ТИПИ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ	
2.1. Точкові дефекти	28
2.2. Лінійні дефекти	32
2.3. Поверхневі дефекти	38
2.4. Об'ємні дефекти	41
2.5. Дефектна підсистема кристала та її вплив на властивості	43
Література	47
РОЗДІЛ 3. ОСНОВНІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФЕКТІВ	
3.1. Мікроскопія	49
3.2. Х-променевий аналіз	61
3.3. Оптична спектроскопія	69
3.4. Ефект Холла	72
Література	77
ЧАСТИНА II. ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ: МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ	
РОЗДІЛ 4. МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ	
4.1. Термодинамічне обґрунтування присутності точкових дефектів у кристалах	80
4.2. Теплова генерація точкових дефектів	85

4.3. Бінарні сполуки, область гомогенності і дефекти нестехіометрії	88
4.4. Йонізація дефектів	92
4.5. Домішкові дефекти	96
4.6. Комплекси дефектів	100
4.7. Методи контролю точкових дефектів у кристалах	101
Література	114

РОЗДІЛ 5. ЕНЕРГІЯ УТВОРЕННЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ

5.1. Ab initio розрахунок енергій утворення точкових дефектів	116
5.2. Енергії утворення дефектів у телуриді свинцю: ab initio розрахунок	119
5.3. Напівемпіричний розрахунок енергій утворення точкових дефектів	122
5.4. Енергії утворення дефектів у сполуках A^2B^6 та A^4B^6 : напівемпіричний розрахунок	124
Література	129

РОЗДІЛ 6. ЕНЕРГІЯ ЙОНІЗАЦІЇ ДЕФЕКТІВ

6.1. Зміна енергетичного спектру електронів у кристалі при утворенні дефектів	132
6.2. Методи розрахунку енергій йонізації дефектів	134
6.3. Експериментальні методи визначення енергій йонізації дефектів	141
6.4. Енергії йонізації власних дефектів у телуридах цинку, кадмію та свинцю	146
Література	155

РОЗДІЛ 7. ВІЛЬНА КОЛИВНА ЕНЕРГІЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ

7.1. Вільна коливна енергія дефектів в наближенні Дебая	159
7.2. Вільна коливна енергія дефектів у CdTe	160
Література	163

РОЗДІЛ 8. ДОМІШКОВІ ДЕФЕКТИ ТА ЇХ КОМПЛЕКСИ

8.1. Домішкові дефекти	164
8.2. Енергії йонізації домішкових дефектів у телуридах цинку, кадмію та свинцю	165

8.3. Комплекси дефектів	177
8.4. Ентальпії утворення домішково-вакансійних комплексів у кристалах A^2B^6 та A^4B^6	181
Література	187

ЧАСТИНА ІІІ. ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ: МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ КОНЦЕНТРАЦІЙ

РОЗДІЛ 9. МОДЕЛЮВАННЯ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У НАПІВПРОВІДНИКАХ МЕТОДОМ КВАЗІХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

9.1. Квazăхімічні реакції утворення дефектів	193
9.2. Закон діючих мас	194
9.3. Рівняння, що писують формування точкових дефектів у напівпровідникових сполуках при заданій температурі	196
9.4. Рівняння, що описують формування точкових дефектів у напівпровідникових сполуках при відпалі у парі компонентів	198
9.5. Квazăхімічний аналіз дефектної підсистеми бездомішкового телуриду кадмію	200
9.6. Квazăхімічний аналіз дефектної підсистеми легованого хлором телуриду кадмію	205
Література	209

РОЗДІЛ 10. МЕТОД МІНІМІЗАЦІЇ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ГІББСА ДЛЯ РОЗРАХУНКУ КОНЦЕНТРАЦІЙ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ

10.1. Рівноважна концентрація точкових дефектів у кристалі при заданій температурі	211
10.2. Рівноважна концентрація точкових дефектів у кристалі при його рівновазі з парою	224
10.3. Дефектна підсистема кристалів телуриду кадмію при відпалі у парі кадмію: термодинамічний аналіз	226
10.4. Дефектна підсистема легованого йодом телуриду кадмію при відпалі у парі кадмію: термодинамічний аналіз	232
10.5. Розрахунок констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення у телуриді кадмію	247
Література	253

РОЗДІЛ 11. РОЗРАХУНОК КОНЦЕНТРАЦІЇ ЙОНІЗОВАНИХ ДЕФЕКТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СТАТИСТИЧНОЇ ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ

11.1. Методика розрахунку	255
11.2. Концентрації дефектів у телуридi кадмію отриманi з використанням функції Фермі	257
Література	261

РОЗДІЛ 12. ГАРТУВАННЯ

12.1. Зміна зарядового стану дефектів при гартуванні	262
12.3. Перезарядка дефектів при гартуванні телуриду свинцю	263
Література	268

ВСТУП

Кристали, у яких реалізовується цілковитий порядок в розташуванні його структурних елементів називаються ідеальними. Їх існування може бути обґрунтованим лише при температурі 0 К, а за будь-яких інших температур у кристалах завжди виникають різного роду відхилення від впорядкованого стану. Порушення порядку, або дефекти, можуть бути як динамічного так і статичного характеру. Динамічними є такі порушення, які демонструють функціональну залежність своїх параметрів від часу. Прикладом таких дефектів є коливання атомів навколо своїх рівноважних положень, чи, за певних умов, вільний електрон, що рухається кристалом. Статичними дефектами є порушення порядку в розташуванні атомів у вузлах кристалічної ґратки. До них відносять точкові дефекти (порушення в розміщенні окремих атомів), лінійні (порушення порядку розташування групи атомів вздовж окремих ліній), поверхневі (порушення порядку розташування атомів, що можуть бути представлені фізичною поверхнею у тривимірному просторі), об'ємні дефекти (порушення порядку розташування атомів, які можна об'єднати у окремі тривимірні об'єкти всередині кристала).

Використання поняття динамічних дефектів, на відміну від статичних, іноді видається неоднозначним, оскільки, наприклад, коливання атомів у кристалі при відмінних від 0 К температурах є закономірним, а, отже, скоріше виглядатиме ознакою порядку, аніж безпорядку. Проте, коливання атомів не завжди є строго періодичними функціями, а тому аналіз з позицій представлення їх як динамічних дефектів може видатись продуктивним для інтерпретації пов'язаних з ними властивостей кристалів.

Серед статичних дефектів особливе місце займають точкові дефекти. На відміну від дефектів більших розмірностей, їх концентрація суттєво залежить від температури кристала. При відносно високих T , зміна цієї величини практично одночасно призводить до зміни концентрації дефектів. Причиною цього є відносно малої енергії необхідної для утворення точкового дефекту. В той же час, для формування лінійних, поверхневих чи об'ємних дефектів повинна бути затрачена значно більша енергія, що значно перевищує теплову енергію кристалічної ґратки. Тому їх утворення, переважно, відбувається при вирошуванні кристала чи його

спеціальних обробках, коли енергія в кристал підводиться ззовні чи виділяється, наприклад, при кристалізації. При цьому, кількість таких дефектів залишатиметься практично незмінною за будь яких інших умов експлуатації кристала.

Важливим є те, що і статичні і динамічні дефекти суттєво впливають на більшість властивостей кристалічних матеріалів: електро- і теплопровідність, спектри пропускання і поглинання, твердість та ін.. Ідеальний кристал можна вважати моделлю, яка дає можливість зрозуміти багато закономірностей характерних для кристалічних речовин. Проте, розрахунок конкретних числових значень більшості фізичних параметрів кристала неможливо провести з потрібною точністю без врахування наявності різного типу дефектів. Таким чином, дослідження умов формування дефектів, розробка методик розрахунку їх концентрацій, встановлення механізмів впливу дефектів на конкретні фізичні властивості кристала є важливою задачею фізики твердого тіла. Практична цінність вивчення порушень впорядкованого стану полягає у тому, що при наявності усієї потрібної інформації, можна цілеспрямовано отримувати кристали з потрібним типом і концентрацією дефектів, а отже, і з потрібними фізичними властивостями матеріалу, що необхідні для створення того чи іншого приладу на його основі.

Вивчення дефектів у кристалах є невід'ємною частиною сучасної фізики твердого тіла. Відповідні розділи є у більшості підручників і посібників з цього курсу, зорема [1-4]. Опрацьовуючи їх можна отримати базові знання про види дефектів у кристалах та їх вплив на формування властивостей. Для більш детального розуміння природи дефектів, факторів, що впливають на їх утворення, механізмів впливу дефектів на властивості кристалів можуть бути використані більш спеціалізовані посібники, наприклад, [5-10]. Пропонований посібник також відноситься до таких робіт, а основним завданням при його написанні було детально відобразити методи кількісного розрахунку концентрацій точкових дефектів в обсязі, що дозволить їх самостійне застосування. Через об'ємність таких розрахунків, у навчальній літературі переважно представляють найбільш прості варіанти, що базуються на моделі домінування одного-двох типів дефектів у кристалах. Такі випадки дійсно іноді можуть реалізовуватись, але, зазвичай, у вузьких діапазонах технологічних факторів, що впливають на концентрації дефектів. Тому можливість

проведення моделювання, враховуючи більш широкий спектр можливих типів точкових дефектів, може бути корисним інструментом у дослідженні кристалів.

Питання, що не стосуються безпосередньо розрахунку концентрацій дефектів у посібнику представлено в об'ємі, достатньому для розуміння задачі. Але для детальнішого вивчення рекомендовано використовувати додаткову літературу. Наприклад, це стосується експериментальних методів дослідження дефектів, чи методів розрахунку енергетичних параметрів дефектів. Доречно тут також зазначити про квантово-механічні розрахунки параметрів дефектів. На даний час це один з найбільш перспективних методів, що використовується, зокрема, для розрахунку енергій утворення дефектів та локалізованих енергетичних рівнів зумовлених ними. У даній роботі лише описані загальні підходи, переваги і недоліки різних варіантів застосувань цього методу. Обсяг матеріалу за цією темою зробив би посібник надто об'ємним. Для детального вивчення даного питання можна рекомендувати роботу [11].

Для швидкого освоєння матеріалу посібника рекомендовано знання курсу фізики твердого тіла та деяких основ квантової механіки. Посібник складається з трьох частин. У першій наведено основну інформацію про будову кристалів, можливі типи дефектів у них та основні методи їх дослідження. Друга та третя частини стосуються природи і властивостей точкових дефектів. Так, у другій частині детально аналізуються можливі механізми їх утворення та основні термодинамічні параметри: ентальпії утворення, енергії йонізації, вільні коливні енергії дефектів. Ці параметри є необхідними для чисельного розрахунку концентрацій дефектів. Основні методи таких розрахунків представлено у третій частині. У другій та третій частинах наведено також приклади розрахунку параметрів дефектів чи, власне, концентрацій за різними методиками. Їх було взято з наукових статей чи спеціальних монографій. Це мало б сприяти кращому розумінню особливостей формування підсистем точкових дефектів у різних матеріалах і різноманітності підходів до їх вивчення. Основний акцент у прикладах зроблено на добре вивчених напівпровідникових матеріалах груп A^2B^6 та A^4B^6 , в основному телуридів кадмію та свинцю. Проте, описані підходи можуть бути застосовані і до інших матеріалів.

1. Kittel C.. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. Hoboken: John Wiley & Sons. 2005. 704 p.
2. Harrison Walter A.. *Electronic structure and the properties of solids*. New York. Dover Public. Inc.. 1989. 384 p.
3. Aven M., Prener J.S.. *Physics and Chemistry of II-VI compounds*. Amsterdam. North-Holland Publishing company. 1967. 624 p.
4. Болеста І. *Фізика твердого тіла. Навчальний посібник*. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2003.
5. Kröger F. A.. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam. North-Holland Publishing Company. 1964. 1039 p.
6. Sakalas A., Yanushkevichius S.. *Point defects in semiconductor compounds*. Vilnius. Mokslas. 1988. 153 c.
7. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д.. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A^4B^6* . Івано-Франківськ. Плай. 1999. 164 с.
8. Махній В.П., Раранський М.Д.. *Точкові дефекти в алмазоподібних напівпровідниках. Навчальний посібник*. Чернівці. Рута. 2002. 112 с.
9. Махній В.П., Раранський М.Д.. *Фізико-хімічні основи методів створення та аналізу точкових дефектів у напівпровідниках. Навчальний посібник*. Чернівці. Рута. 2003. 135 с.
10. Оліх О.Я.. *Дефекти у напівпровідникових та діелектричних кристалах*. Вінниця. ФОП Корзун Д.Ю.. 2016. 152 с.
11. Drabold D. A., Estreicher S. K.. *Theory of defects in semiconductors*. Berlin. Springer-Verlag. 2007. (Topics in Applied Physics; Vol. 104). DOI: <https://doi.org/10.1007/11690320>.

ЧАСТИНА I
ДЕФЕКТИ У КРИСТАЛАХ І МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

РОЗДІЛ 1. БУДОВА КРИСТАЛІВ

1.1. Кристалічна структура

Тверді тіла – речовини, у яких структурні елементи (атоми чи молекули) розташовані у фіксованих позиціях, що є наслідком значного переважання потенціальної енергії їх взаємодії над кінетичною. Залежно від впорядкованості цих позицій, розрізняють тверді тіла з кристалічною або аморфною структурою. Особливістю будови кристалічних речовин є наявність “дальнього” порядку – кореляції у взаємному розташуванні атомів (молекул) на відстанях, значно більших за міжатомну. Для аморфних речовин притаманний “ближній” порядок – певна узгодженість у розташуванні лише найближчих атомів. Багато речовин можуть бути отримані як у кристалічному так і аморфному станах, а іноді ці стани можуть бути отримані в одній кристалі (рис. 1.1).

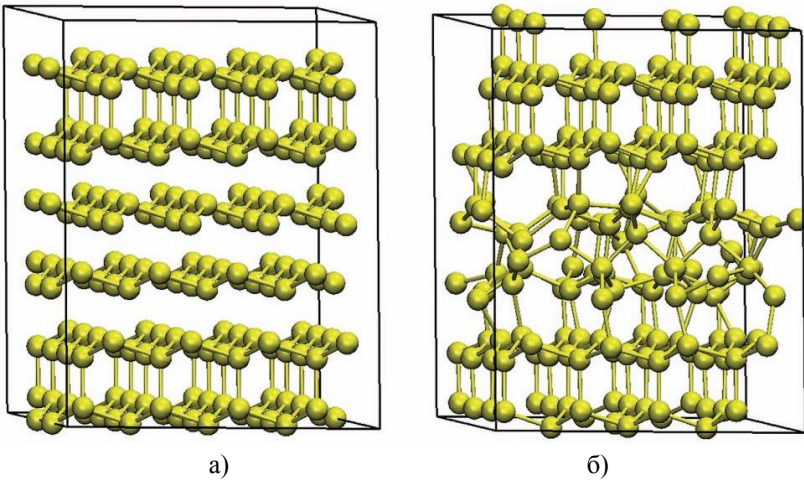


Рис. 1.1. Кристалічна (а) та частково аморфізована (б) структури кремнію Si [1].

Вищий рівень впорядкованості кристалічних матеріалів забезпечив можливість розробки теоретичних моделей і методів розрахунку багатьох їх параметрів. Порушення порядку в

розташуванні атомів (молекул) для кристалічних речовин, у порівнянні з аморфними, призводить до суттєвих змін його властивостей. Крім того, сфера практичного використання кристалічних матеріалів є суттєво ширшою ніж аморфних. Сказане, пояснює значно більший практичний інтерес до дослідження структури саме кристалічних речовин.

У найпростішому випадку кристал можна сконструювати шляхом трансляцій (переміщень) одного атома. Такий випадок показано на рис. 1.2. Вектори, вздовж яких здійснюються переміщення називаються векторами трансляції. Кути між ними не обов'язково повинні бути прямими. У складних багатоатомних сполуках транслявати необхідно кілька атомів різного сорту. Тому зручніше проводити трансляцію групи атомів, які об'єднують у примітивні чи елементарні комірки. Багатогранник з певним чином розміщеними в ньому атомами, трансляціями якого можна без пропусків і перекривань повністю заповнити весь об'єм кристала, називається елементарною коміркою. Довжини його ребер називають параметрами елементарної комірки (a , b , c) або сталими ґратки. Паралелепіпед утворений векторами елементарних переміщень називається примітивною коміркою. Примітивна комірка це частинний випадок елементарної комірки. Її можна вважати елементарною коміркою мінімально можливого об'єму.

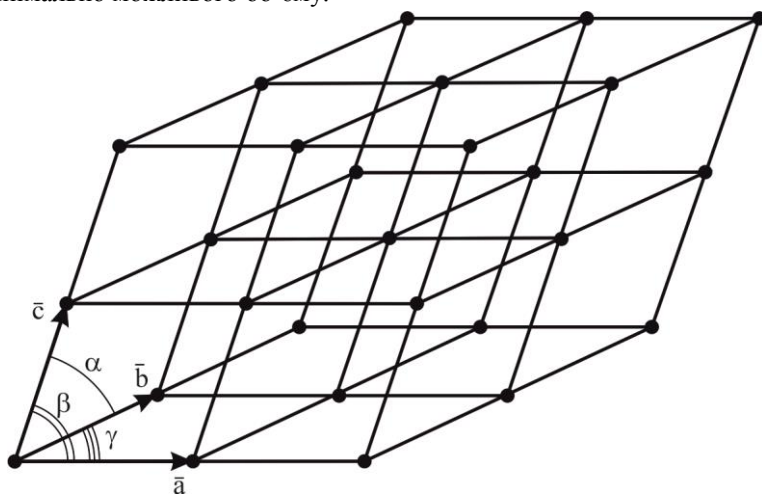


Рис. 1.2. Фрагмент кристалічної ґратки. \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} – вектори трансляції, α , β , γ – кути між ними.

Кількість найближчих сусідніх атомів навколо деякого вибраного атома називається координаційним числом (КЧ). Напрямок (вісь) в кристалах позначають цілими числами (в круглих дужках) що відповідають координатам відповідного вектора в просторі. Наприклад напрямок вздовж осі X буде позначатись як [100]. Площини у кристалі позначають індексами Міллера (які є обереними числами, що визначають координати перетину даної площини з осями, пропорційно приведеними до цілих значень) в квадратних дужках. Наприклад, площина перпендикулярна координатній осі X буде позначатись (100).

Характерною особливістю кристалів є їх симетричність. Симетрією називається властивість об'єкта суміщатися з самим собою при певних переміщеннях у просторі. Наприклад, при дзеркальному відображенні відносно деяких площин чи суміщенні при поворотах на певні кути навколо деякої осі. Ці переміщення – операції симетрії, а відповідні їм геометричні форми (площина, вісь) – елементи симетрії. Повний набір елементів симетрії, властивих даному об'єкту, становить його групу симетрії. Елементарну комірку стараються вибрати таким чином, щоб вона характеризувалася всіма елементами симетрії кристала. Примітивна комірка може їх не мати, або мати, але не всі.

Аналіз всіх можливих елементів симетрії приводить до висновку, що існує лише 14 можливих просторових ґраток, які називають ґратками Браве. Тобто, всі можливі варіанти симетрії в розташуванні атомів у кристалах можуть бути представлені цими ґратками. За зовнішніми формами їх можна згрупувати у 7 груп (сингоній). Відмінності будуть стосуватись співвідношення між величинами векторів трансляцій та кутами між ними (табл. 1.1).

Таблиця. 1.1

Типи сингоній кристалів

Сингонія	Параметри елементарної комірки	
Кубічна	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбічна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Тригональна (або ромбоедрична)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Моноклинна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Триклинна	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

На рис. 1.3 наведено елементарні комірки, які характерні для деяких одноатомних речовин другої та четвертої груп Періодичної таблиці елементів. На рис. 1.3, а показано гексагональна гратка, а на рис. 1.3, б – гранецентрована гратка. Ці дві гратки характеризуються найбільш щільним розташування атомів (пакуванням) з усіх можливих варіантів за однакового розміру атомів, якщо їх вважати ідеальними сферами.

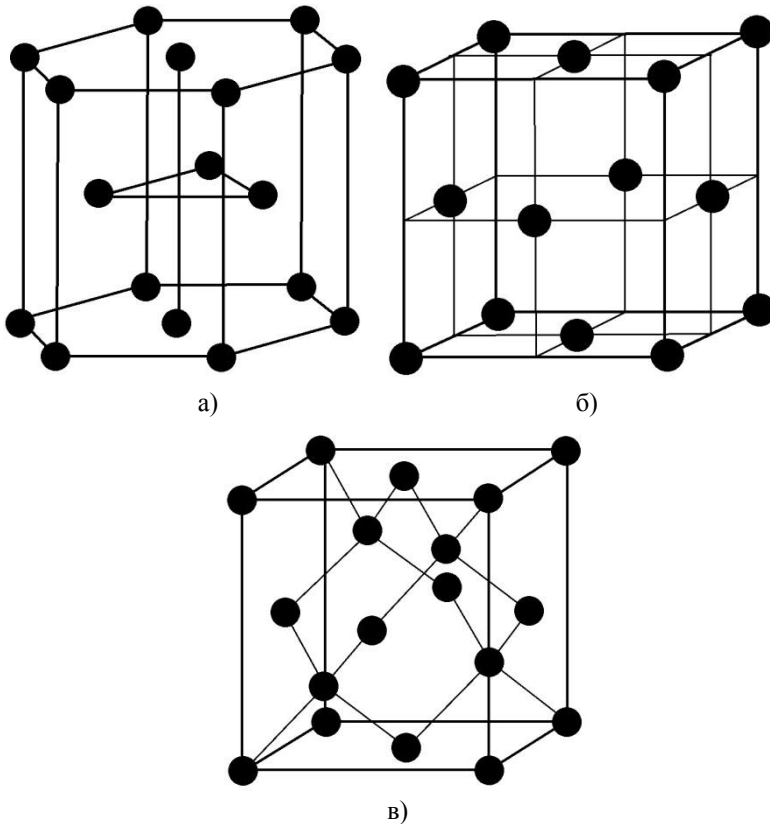


Рис. 1.3. Елементарні комірки структур типу Mg (а), типу Cu (б), типу алмазу С (в).

Метали кадмій Cd і цинк Zn характеризуються гексагональними щільними упаковками яка передбачає КЧ = 12. Проте, для цих металів елементарна комірка дещо деформована, а саме витягнута вздовж осі с. Так, для ідеальної гексагональної щільної

упаковки відношення c/a повинно бути 1,633. Тоді як для цинку $c/a = 1,86$, а кадмію $c/a = 1,88$. Внаслідок цього найближчі сусіди з паралельних площин (3 з однієї і 3 з іншої) є дещо віддалені порівняно з шістьма сусідами з тієї ж площини, що й вибраний атом. Одним з найближчих до ідеального значень $c/a = 1,61$ характеризуються кристали магнію [2]. Для елементів четвертої групи C, Si, Ge характерна структура алмазу, показана на рис. 1.3, в. Така структура передбачає наявність чотирьох атомів у першій координаційній сфері ($KЧ = 4$), що зумовлено формуванням сильних ковалентних зв'язків. Алмаз є діелектриком, а кремній та германій – напівпровідниками. Для олова, теж елемента 4 групи, зростає металічна складова зв'язку настільки, що структура алмазу не є для даної речовини єдиною стабільною. Олово, що кристалізується у структурі алмазу називають «сірим оловом». Такий кристал є напівпровідником з шириною забороненої зони 0,08 еВ [2]. При $T \approx 20\text{ C}$ сіре олово трансформується у біле олово з тетрагональною елементарною коміркою, в якій кристал проявляє металічні властивості [3]. Наступний (за періодом) елемент 4 групи – плумбум Pb – типовий метал, що кристалізується у гранецентрованій щільноупакованій гратці з $KЧ = 12$ [2]. У таблиці 1.2 наведено дані про структури деяких простих кристалів. Варто зазначити, що за певних умов можна отримати вищезгадані речовини у інших структурних модифікаціях. Зокрема, на рис. 1.1 було

Таблиця 1.2

Параметри кристалічних структур деяких речовин [2]

Кристал	Тип структури	Відстань між найближчими сусідами, Å
Cu	Cu	2,56
Ag	Cu	2,89
Au	Cu	2,88
Mg	Mg	3,21
Zn	Mg	2,66
Cd	Mg	2,98
Si	алмаз	2,35
Ge	алмаз	2,45
Sn	алмаз	2,81
Pb	Cu	3,49

продемонстровано можливість отримання аморфного кремнію. А вуглець, крім структури алмазу, може бути отриманий у гексагональній структурі графіту чи аморфний.

На рис. 1.4 наведено елементарні комірки кристалів деяких хімічних сполук: хлориду натрію NaCl (кам'яна сіль) та сульфїду цинку ZnS , який, в залежності від умов отримання, може кристалізуватись у двох типах структур: сфалериту (або цинкової обманки) та в'юрциту. Перша з них характерна для сполук A^4B^6 , а інші дві – для сполук A^2B^6 . Для сполук A^2B^6 координаційне число становить 4, а для A^4B^6 – 6.

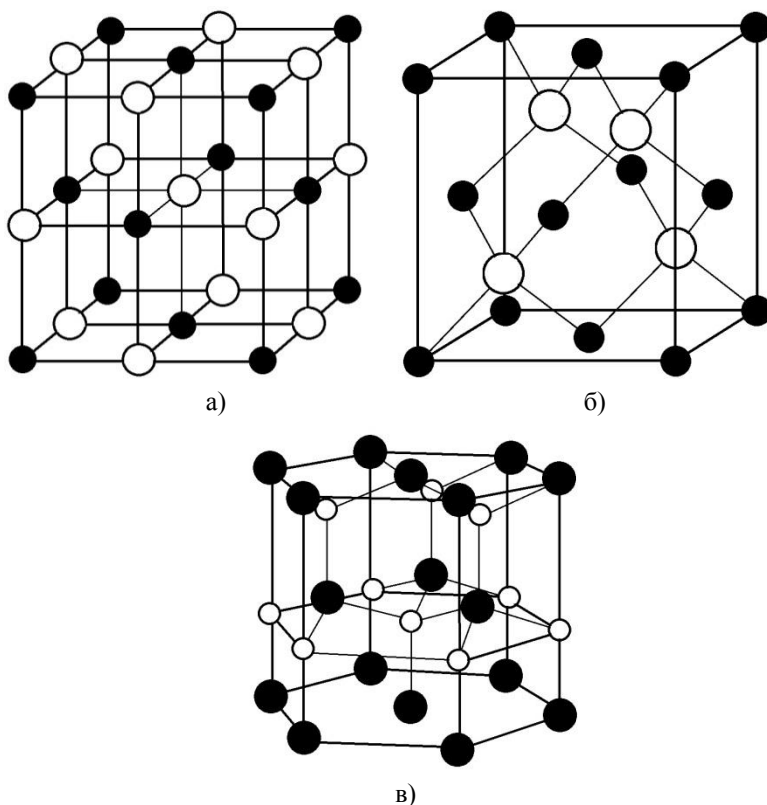


Рис. 1.4. Елементарні комірки хлориду натрію NaCl (а) та сульфїду цинку ZnS у структурі сфалериту (б) і в'юрциту (в). Світлі та темні кульки – атоми різних сортів.

Важливою характеристикою кристалічної структури є щільність упаковки (коефіцієнт упаковки). Якщо атоми вважати сферами, кожна з яких стикається з найближчими сусідами, то відношення об'єму даних атомів (тих частин, що припадають на одну комірку) до об'єму елементарної комірки і буде називатись щільністю упаковки. Для структури типу алмазу цей параметр становить 0.34, а для структури типу міді – 0.74.

Варто зазначити, що тверді кристалічні тіла можуть бути отримані у вигляді монокристалів чи полікристалів. Монокристали отримуються при вирощуванні з одного зародка. У природі частіше трапляються полікристалічні тверді тіла, отримані внаслідок росту та наступного зрощування кількох (чи багатьох) зародків одночасно. Наявність площин зрощування призводить до суттєвих відмінностей властивостей моно і полікристалічних речовин.

1.2. Електронна підсистема кристалів

Окрім структури кристалічних тіл важливим аспектом дослідження є аналіз їх електронної підсистеми, зокрема, особливостей локалізації електронів та можливі значення їх енергій. Локалізація електронів у твердих тілах взаємопов'язана з типом хімічного зв'язку. Наприклад, у кристалах сполук елементів першої (метали) та сьомої груп (неметали) періодичної таблиці елементів валентні електрони металів заповнюють вакантні орбіталі неметалів. При цьому вони локалізуються в околі ядер неметалів. Таким чином хімічний зв'язок у таких речовинах забезпечується електростатичною взаємодією між катіоном (атомом металу, який віддав електрон) та аніоном (неметалом, який прийняв електрон від металу). Такий зв'язок називатиметься іонним.

У випадку кристалів елементів 4-ої групи атоми є однаковими і перехід електронів від одних атомів до інших не реалізовується. Натомість електрони локалізовані в основному вздовж прямих, що з'єднують сусідні атомні серцевини (умовна назва атомів без їх валентних електронів). При цьому вони слугують зв'язуючим елементом між атомними серцевинами. Такий тип зв'язку називають ковалентним.

У випадку кристалів металів, на відміну від ковалентних кристалів, електрони не локалізуються в яких небудь точках простору між атомами. Натомість, електрони практично рівномірно розподілені у всьому просторі між атомними серцевинами. Такий зв'язок називають металічним, а його енергія значно менша, порівняно енергіями зв'язку у іонних чи ковалентних кристалах.

Існують ще два типи зв'язків: Ван дер Ваальса та водневий. Енергія таких зв'язків зазвичай ще менша ніж металічного. Перший реалізовується у кристалах атомів галогенів, які характеризуються повністю заповненими атомними оболонками. У таких випадках зв'язок здійснюється внаслідок взаємодії електричних диполів, що виникають внаслідок флуктуацій координат позитивного та негативного заряду в атомах. Другий реалізовується у кристалах, переважно, органічних молекул, що містять атоми гідрогену. Природа цього зв'язку може бути означена як іонна. Атом гідрогену може віддати для утворення зв'язку один єдиний електрон іншим атомам. При цьому протон, що залишився, здійснює електростатичну взаємодію з негативними іонами. Відмінність даного зв'язку від чисто іонного зумовлена малими розмірами протона: внаслідок цього водневий зв'язок може встановлюватись не більше ніж між двома атомами.

Для більшості кристалів сполук, особливо напівпровідникових, зв'язок не може бути чітко визначений. Зазвичай в ньому присутні кілька складових одночасно. Зокрема, у кристалах сполук A^2B^6 зв'язок вважається іонно-ковалентним, а у кристалах A^4B^6 – іонно-ковалентно-металічним.

Іншим аспектом аналізу електронної підсистеми, окрім локалізації електронів, є дослідження можливих значень їх енергій, тобто, енергетичного спектру. При утворенні кристалів з окремих атомів електрони, що у вільних атомах мали однакові значення енергії, відповідно до принципу Паулі, не можуть залишитись такими ж і у кристалі. Вони зміщуються один відносно одного на деякі значення dE , що в загальному призводить до формування щільно розташованих один біля одного рівнів енергій. Кожен енергетичний рівень атома формує свою смугу енергій (рис. 1.5) між якими залишаються інтервали значень енергій, які електрон мати не може. Відстань між енергетичними рівнями в таких смугах становить $\approx 10^{-10}$ eВ, тому, практично, можна вважати, що значення енергій в них розташовані

неперервно. Такі смуги називають дозволеними зонами, а смуги значень енергій які електрон мати не може – забороненими. Ширина дозволених і заборонених зон залежить і від типу атомів, що утворюють кристал, і від їх взаємного розташування.

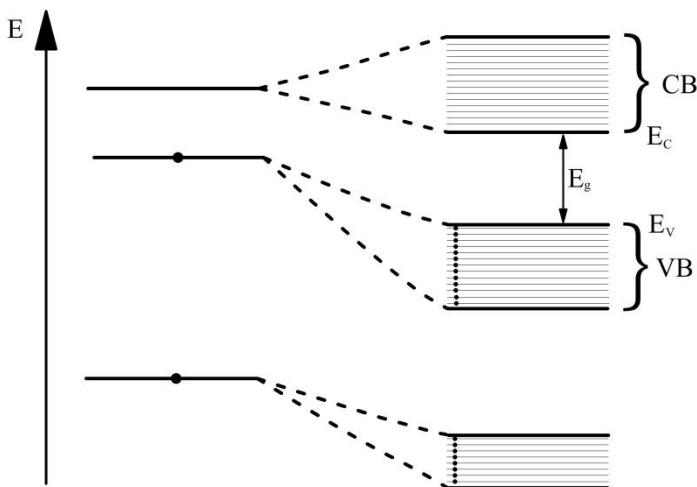


Рис. 1.5. Трансформація енергетичних рівнів атома у енергетичні зони при утворенні кристала. СВ – зона провідності (conduction band), VB – валентна зона (valence band), E_C – енергія дна зони провідності, E_V – енергія стелі валентної зони, E_g – ширина забороненої зони.

Оскільки в атомі є як заповнені рівні, так і незаповнені, то й в кристалі частина утворених зон буде заповнена або незаповнена електронами. Найвища повністю заповнена зона називається валентною, оскільки утворена з енергетичних рівнів валентних електронів атомів. Саме ці електрони переважно формують хімічний зв'язок у кристалі.

Найнижча незаповнена зона сформована незаповненими енергетичними рівнями атомів і називається зоною провідності. Електрон в такій зоні буде практично вільним, оскільки в хімічних зв'язках участі він не братиме. Під дією прикладеного до кристала зовнішнього електричного поля такий електрон, на відміну від валентних електронів, вільно пересуватиметься кристалом. Тобто, кристал буде провідником.

Відстань від верхнього краю валентної зони до нижнього краю зони провідності називається шириною забороненої зони E_g . У таблиці 1.3 наведено числові значення цієї величини для деяких кристалів. Матеріали з шириною забороненої зони до ≈ 4 еВ умовно відносять до класу напівпровідників, з більшою – до діелектриків.

Таблиця 1.3

Параметри елементарних комірок a , густини ρ , температури плавлення $T_{пл}$, енергії зв'язку атомів D і ширини забороненої зони E_g кристалів деяких бінарних сполук групи A^2B^6 та A^4B^6 [4-10]

	Тип структури	a , Å	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, К	D , еВ	E_g , еВ (T<15 K)
ZnS	сфалерит в'юрцит	5,4060	4,079	1923	6,36	3,54
		3,8140; 6,2576	4,1	2100		3,839
ZnSe	сфалерит	5,6687	5,26*	1793	5,16	2,818
ZnTe	сфалерит	6,1037	5,64*	1568	4,56	2,391
CdS	сфалерит в'юрцит	5,820		1748	5,68	
		4,136; 6,713	4,82	2023		2,583
CdSe	сфалерит в'юрцит	6,05		1512		
		4,299; 7,010	5,81	1531		1,841
CdTe	сфалерит	6,481	5,86*	1356	4,12	1,606
SnTe	кам. сіль	6,3272-6,3017	6,45	1063	5,78	0,3
PbSe	кам. сіль	6,122	8,3	1353	5,03	0,165
PbTe	кам. сіль	6,452	8,20	1190	4,56	0,190

Значення густини позначені (*) розраховані за наведеним у таблиці значенням параметра елементарної комірки за формулою $\rho = 4(M_A + M_B)/a^3$. Тут M_i – маси атомів сполуку.

Для деяких кристалів електронів недостатньо для заповнення цілої зони. Або найвища заповнена зона перекривається з незаповненою, що розташована вище від неї, внаслідок чого зона також виявляється заповненою лише частково. Такі речовини будуть металами. Незаповненість зони є однією з вимог необхідною для того, щоб електрони, які в ній знаходяться могли брати участь у електропровідності. І саме значне незаповнення електронами енергетичних зон в металах пояснює їх високу електропровідність.

Електрони у зоні провідності напівпровідника можуть з'явитися кількома способами. Так, вище описана схема заповнення електронами енергетичних зон справедлива для температури 0 К. При підвищенні температури частина електронів з валентної зони може бути переведена у зону провідності. Умовою для цього є досягнення температур, коли теплова енергія kT стає співмірною з шириною забороненої зони E_g . Іншим способом переведення електрона з валентної зони в зону провідності є опромінення кристала квантами з енергією більшою за енергію E_g .

Перехід електрона з валентної зони у зону провідності, можна асоціювати з втратою електрона на одному з міжатомних зв'язків у кристалі. На його місце може перестрибнути валентний електрон з сусідніх атомних зв'язків. При прикладанні електричного поля такі переходи валентних електронів стають впорядкованими і теж призводять до виникнення електричного струму. Проте, для опису цього процесу виявилось простішим описувати рух вакантного місця, утвореного виходом з валентної зони електрона, аніж розглядати систему перескоків самих електронів. Таке вакантне місце називають «діркою», її заряд є протилежним до заряду електрона і напрямок переміщення в електричному полі протилежний напрямку переміщення електронів.

Утворені таким чином вільні електрони і дірки називають власними носіями. Інший спосіб утворення електронів у зоні провідності чи дірок у валентній зоні, пов'язаний з утворенням у кристалі точкових дефектів і буде розглянутий у наступних параграфах.

Оскільки відстань між енергетичними рівнями електронів в зонах є дуже малою, а кількість рівнів великою (кількість рівнів в зоні є числом того ж порядку, що й кількість атомів у кристалі), то зручно аналізувати їх розташування не безпосередньо, а у вигляді двох окремих функціональних залежностей. Саму енергію електронів E в зоні представляють як функцію від хвильового числа електронів k . А щільність розташування рівнів представляють у вигляді густини станів D (або DOS, або g) як функцію від E . Тобто, $D(E)$ – функція, яка визначає кількість енергетичних рівнів на одиничний енергетичний інтервал (рис. 1.6).

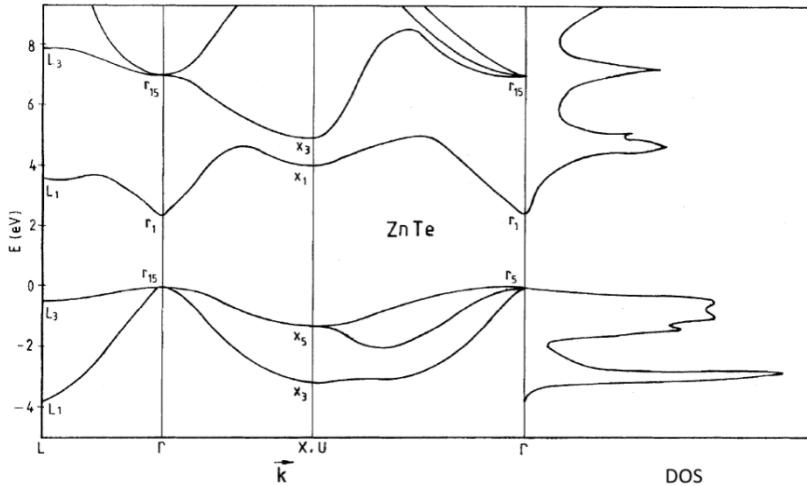


Рис. 1.6. Розрахований електронний енергетичний спектр $E(k)$ та густина станів $DOS(E)$ для кристалів ZnTe [11]. Відлік енергії проводиться від стелі валентної зони.

В околі верхнього краю валентної зони (стелі валентної зони) та нижнього краю зони провідності (дна зони провідності) енергія електрона як функція хвильового числа k добре описується залежністю:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

де m^* – ефективна маса носія. Відомо з квантової механіки, що даний вираз визначає енергію вільної частинки. Особливість його застосування у твердих тілах полягає в тому, що замість реальної маси електрона необхідно використовувати ефективну. Це зумовлено тим, що ефективна маса неявно враховує ефекти взаємодії електрона з кристалічною ґраткою. Тобто враховує поправку на те, що електрон в кристалі насправді є не зовсім вільною частинкою, а взаємодіє з іншими електронами та ядрами. Важливість реалізації квадратичної залежності $E(k)$ полягає у простоті опису кінетичних процесів носіїв, енергія яких знаходиться в околі країв зон. Саме там сконцентрована переважаюча більшість носіїв напівпровідника.

Щоправда, існують матеріали для яких така закономірність не справджується. Тоді необхідно використовувати більш складні функціональні залежності, щоб описати реальну залежність $E(k)$

визначену експериментально чи теоретично розраховану. Якщо для деякого матеріалу справджується квадратична залежність $E(k)$ то такі зони називають параболічними, у інших випадках – непараболічні.

1.3. Коливання кристалічної ґратки

Одним з найбільш важливих напрямів фізики твердого тіла є дослідження коливань атомів кристалічної ґратки. Атоми у вузлах здійснюють коливні рухи навколо своїх рівноважних положень. Їх амплітуди не є великими і зазвичай не перевищують кількох відсотків від міжатомних відстаней. Максимальні значення частот коливань сягають значень понад 10^9 Гц. Кінетична енергія при цьому є значно меншою за енергію міжатомних зв'язків, тому структура кристала при наявності коливного руху атомів не змінюється. Проте саме осциляціями атомів навколо своїх рівноважних положень (вузлів кристалічної ґратки) пояснюються багато ефектів і явищ, зокрема теплоємність, теплопровідність та теплове розширення кристалів.

Коливання окремих атомів у кристалі є взаємопов'язаними і цей процес можна асоціювати з поширенням механічних (звукових) хвиль. Для кожного кристалу існує мінімальна та максимальна довжина хвиль. Перша визначається міжатомною відстанню, а друга – реальним розміром кристала. Однією з найважливіших задач при цьому є встановлення взаємозв'язку між довжиною хвилі (або її оберненою величиною – хвильовим числом) та частотою, тобто встановлення закону дисперсії $\omega(k)$. Для його знаходження необхідним є визначення залежності енергії зв'язку, точніше її потенціальної складової, між атомами від відстані. Для більшості задач приймається квадратична залежність $U(r)$, тобто гармонічне наближення. Проте, наприклад, у задачі про теплопровідність кристалів повинна враховуватись більш складна функціональна залежність. Часто її апроксимують поліномом четвертого степеня.

Одним з основних етапів дослідження коливань ґратки було встановлення квантової природи цього процесу і введення в аналіз кванту енергії коливань кристалічної ґратки – фонона. При цьому, подальший аналіз здійснювався не шляхом розгляду механічної задачі, а задачі про поширення та взаємодію системи фононів (фононного

газу) у кристалі. При цьому можуть застосовуватися статистичний та термодинамічні підходи, враховуючи, що фонон є бозоном.

Попри відмінні теоретичні підходи, розв'язок задачі про енергії коливання атомів приводить до результатів подібних до задачі про енергії електронів: коливна енергія кристалічної ґратки також характеризується зонним спектром. Тобто, наявністю зон дозволених і заборонених значень частот, а отже, і енергій (рис. 1.7). Причому, як видно з рис. 1.8, кількість зон і їх ширина залежить від кількості атомів

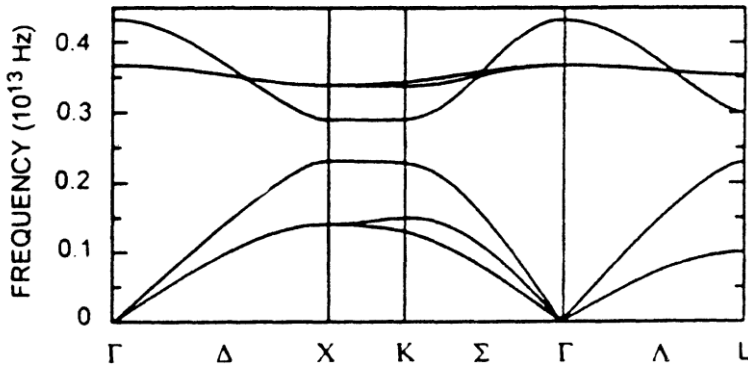


Рис. 1.7. Розрахований фононний енергетичний спектр кристалів HgTe [12].

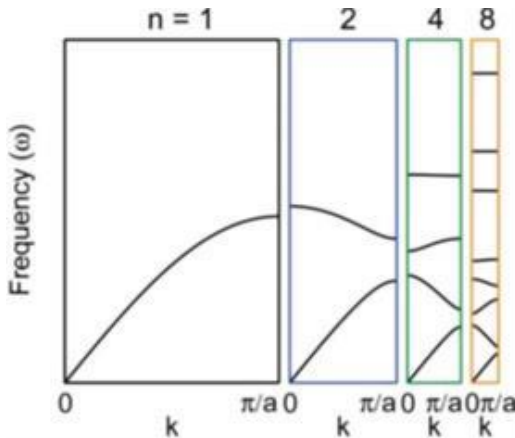


Рис. 1.8. Дисперсійні криві (залежність частоти від хвильового числа) фононів для одновимірних кристалів з різною кількістю атомів n в елементарній комірниці [13].

різного типу n у елементарній комірці. Найнижча дисперсійна вітка на рис. 1.8 для $n = 2, 4, 8$, або одна єдина вітка для $n = 1$ називається акустичною, а інші оптичними. Енергії оптичних фононів відповідають інфрачервоному діапазону спектру і можуть детектуватися оптичними методами.

Варто зазначити, що кожна акустична чи оптична вітка для тривимірних кристалів може розщеплюватись на окремі. Так акустичні вітки завжди для тривимірних кристалів складаються з трьох окремих. Одна з них відповідає поздовжнім коливанням атомів, а дві інші – двом поперечним.

У багатьох фізичних процесах, зокрема і пов'язаних з дефектами, електрони взаємодіють з фононами. Тому для коректної інтерпретації експериментально вимірюваних тих чи інших параметрів необхідно детально володіти інформацією як про електронний, так і фононний спектр.

Література

1. Yue-Cun Wang, Wei Zhang, Li-Yuan Wang, Zhuo Zhuang, En Ma, Ju Li and Zhi-Wei Sha. In situ TEM study of deformation-induced crystalline-to-amorphous transition in silicon. *NPG Asia Materials*. 2016. 8. e291; doi:10.1038/am.2016.92.
<https://www.nature.com/articles/am201692/figures/4>
2. Шаскольская М.П.. *Кристаллографія*. М., Вищ.шк., 1984. 376 с.
3. Кнунянц І.Л.. *Хімічна енциклопедія. В п'яти томах*. М., Мир, 1988.
4. Harrison Walter A.. *Electronic structure and the properties of solids*. New York. Dover Publications. Inc.. 1989. 384 p.
5. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A^4B^6* . Плай, Івано-Франківськ. 1999. 164 с.
6. Aven M., Prener J.S.. *Physics and Chemistry of II-VI compounds*. Amsterdam. North-Holland Publishing company. 1967. 624 p.
7. Медведев С.А. *Вступ в технологію напівпровідникових матеріалів*. М., В. Ш., 1970. 504 с.
8. Ravich Yu. I., Efimova B. A., Smirnov I. A. *Semiconducting Lead Chalcogenides*. New York. Springer. 1970. 377.

9. Гавалешко Н.П., Горлей Н.п., Шендеровский В.А.. *Вузькозонні напівпровідники. Отримання і фізичні властивості*. К. Наук. думка. 1984. 271 с.
10. Dimmock J.O., Melngailis I., Strauss A. J.. Band structure and laser action in $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$. *Physical Review letters*. V 16, N 26. PP. 1193-1196.
11. Erkan Erbarut. The electronic spectra of vacancies in ZnS, ZnSe and ZnTe. *Solid State Communications*. 2003. 128.PP. 113–117.
12. Berding M.A., Schilfgaarde M., Sher A.. First-principles calculation of native defect in $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$. *Phys. Rev.* 1994. V. B50, № 3. PP. 1519–1534.
13. Toberer E. S., Zevalkink A., Snyder G. J.. Phonon engineering through crystal chemistry. *J. Mater. Chem.* 2011. № 21. P. 15843.

РОЗДІЛ 2. ТИПИ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ

Кристали, у яких в повній мірі реалізується ближній та дальній порядок називаються ідеальними кристалами. Проте, такий стан можливий лише за температури 0 К, а отже, є лише моделлю. У реальних кристалах, що перебувають при довільній ненульовій температурі, завжди існують відхилення від впорядкованого розміщення частинок у своїх вузлах, які називають дефектами кристалічної ґратки. Дефекти можуть порушувати як ближній так і дальній порядок кристалічної ґратки.

Дефекти кристалічної ґратки поділяють на мікроскопічні і макроскопічні. Мікроскопічні дефекти – відхилення від періодичності в розміщенні структурних частинок, розмір яких не менше ніж у двох напрямках становить величину порядку сталої ґратки. До них відносять точкові дефекти (або 0-вимірні) та лінійні (або 1-вимірні). Перші характеризуються неправильним розташуванням окремих атомів, а другі – групи атомів вздовж окремих ліній. Макроскопічні дефекти – порушення кристалу розмір яких значно перевищує сталу ґратку не менше ніж у двох напрямках. До них відносять поверхневі (або 2-вимірні) дефекти: границі зерен чи блоків; та об'ємні (або 3-вимірні) дефекти: пори, тріщини, макроскопічні включення інших фаз.

2.1. Точкові дефекти

Точкові дефекти (нульвимірні або 0D) – це порушення кристалічної структури, при яких розміри в усіх трьох вимірах мають порядок однієї або кількох міжатомних відстаней. Основні причини утворення точкових дефектів – теплова генерація, відхилення від стехіометрії, легування. Також точкові дефекти можуть утворюватись під дією високоенергетичного випромінювання (α , β , γ частинок) чи потоку іонів. До найпростіших точкових дефектів належать вакансії та міжвузлові атоми (рис. 2.1). Вакансія – відсутність атома у вузлі кристалічної ґратки. Такий дефект позначають літерою V (vacancy) з нижнім індексом, який вказує на тип атома, що вийшов з вузла (наприклад, V_{Cd} – вакансія кадмію). Атом, що покинув свій вузол може вийти на поверхню кристала, добудовуючи там кристалічну ґратку.

Або зупинитись в невластивій для ідеальної ґратки позиції – між вузлами. Такий атом називатиметься міжвузловий і позначається відповідним хімічним елементом, що вийшов з вузла з нижнім індексом i (interstitial) (наприклад, Cd_i – міжвузловий атом кадмію). При відсутності вакансій міжвузлові атоми можуть утворюватись внаслідок дифузії атомів з поверхні вглиб кристалу. Для кристалів, що складаються з двох і більше різних атомів, поширеним типом дефектів є антиструктурні атоми. Цей дефект виникає коли атом типу А займає позицію атома типу В (позначають A_B) і навпаки (позначають B_A).



Рис. 2.1. Точкові дефекти кристалічної ґратки у сполуках АВ: вакансії V_A (V_B), міжвузлові атоми A_i та антиструктурні дефекти B_A (A_B).

Комбінації вакансій та міжвузлових атомів формують більш складні комплекси точкових дефектів: бівакансії (дві вакансії у сусідніх вузлах), дефекти за Френкелем (сукупність вакантного вузла і близько розміщеного міжвузлового атома), а також у бінарних кристалах дефекти за Шотткі (відсутні атоми у вузлах аніонної та катіонної ґратки одночасно) та ін.

Поряд з вищеописаними типами дефектів, які називають власними точковими дефектами, у кристалах практично завжди присутні домішкові дефекти. Їх наявність обумовлена або певною кількістю неконтрольованих атомів інших речовин, або ж спеціально

введеними в кристал атомами з метою впливу на його властивості. Домішкові атоми можуть розміщуватись у вузлах кристалічної ґратки, стаючи домішками заміщення, або ж у міжвузлових порожнинах (просторі між вузлами), утворюючи домішки впровадження (вкорінення) (рис. 2.2). Слід зазначити, що навіть при використанні для вирощування кристалів високочистих речовин кількість неконтрольованих домішок може становити до 10^{-4} ат.%. Цього часто буває достатньо для впливу на певні властивостей.

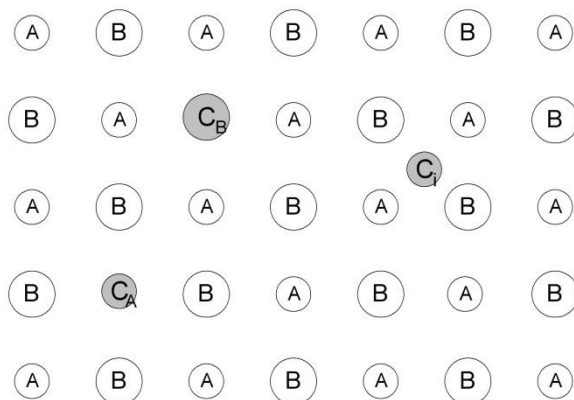


Рис. 2.2. Домішкові точкові дефекти кристалічної ґратки: дефекти заміщення C_A (C_B) та дефекти вкорінення C_I .

При утворенні в кристалі точкових дефектів сусідні до них атоми зміщуються з своїх рівноважних положень. Переважно, атоми в околі вакансії зміщуються до її центру, а в околі між вузлового атома – навпаки (рис. 2.4). Для антиструкутних дефектів деформації, зазвичай, менші ніж для вакансій та міжвузлових атомів, а напрямок деформації визначатиметься відносними розмірами атомів. У випадку домішкових атомів заміщення деформація також залежатиме від відношення розмірів атома матриці та домішкового атома. Часто деформації в околі точкових дефектів можуть бути і більш складними. Зокрема, міжвузловий атом може деформувувати ґратку в здовж одних осей більше ніж вздовж інших. Навколо вакансій деякі з сусідів з першої координаційної сфери можуть зміщуватись до її центру, а інші – в протилежний бік. На такі ефекти впливає багато факторів і для кожного кристалічного матеріалу це є предметом окремих досліджень.

Якщо деформація ґратки в околі дефекту відбувається таким чином, що симетрія не порушується то такий процес називається релаксацією, а якщо порушується – дисторсією.

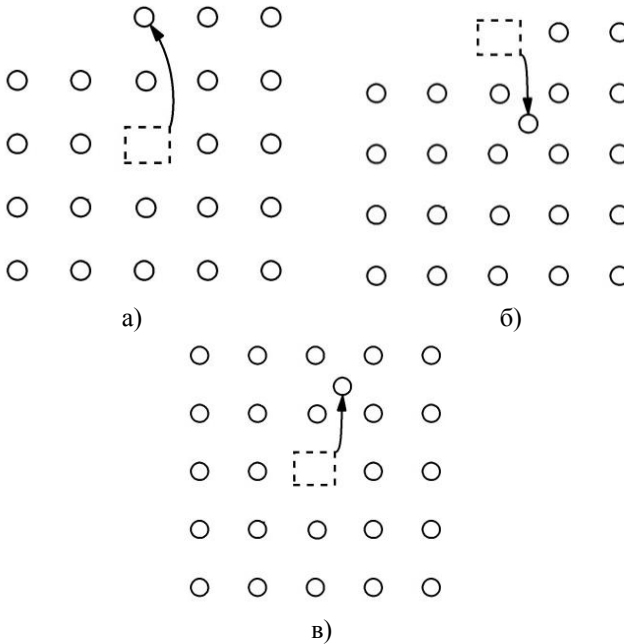


Рис. 2.3. Схема утворення вакансій та міжвузлових атомів при взаємодії з поверхнею кристала (а, б) чи в об'ємі кристала (в).

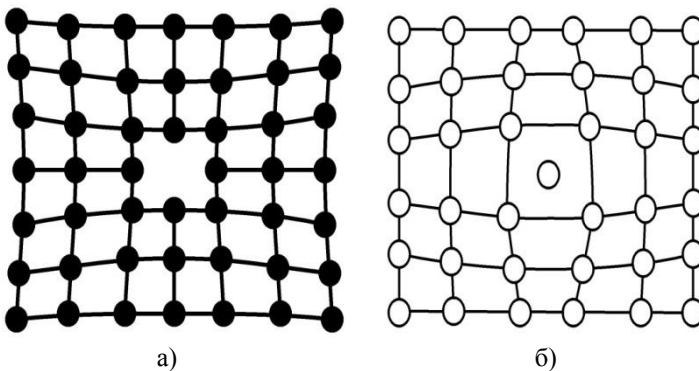


Рис. 2.4. Характер деформацій кристалічної ґратки околі вакансії та міжвузлового атома.

Для точкових дефектів характерними є процеси дифузії. Так атом з сусіднього до вакансії вузла може переміститись у вакантний вузол. Таким чином вакансія переміститься в протилежний бік. Міграція міжвузлових атомів може відбуватися як по міжвузлових порожнинах так і через вакансії (рис. 2.5). Для активації цих процесів необхідна затрата певної енергії – енергія активації дифузії. Чим більша ця енергія – тим повільніша дифузія. Проте, насправді, міграція точкових дефектів у кристалі відбувається практично завжди, а концентрація дефектів, яку можна якимось чином визначити, є динамічно рівноважною величиною.

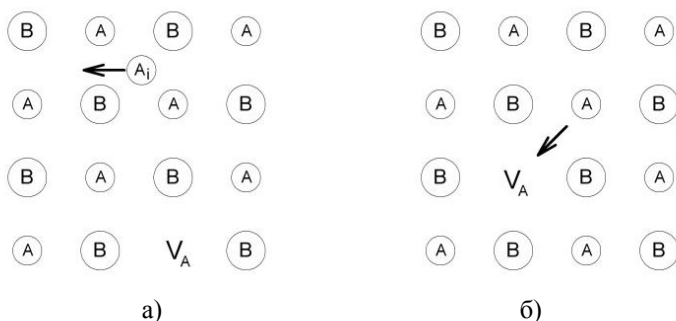


Рис. 2.5. Міжвузлові атоми та можливі механізми їх дифузії (а – по міжвузлових позиціях, б – по вакансіях).

2.2. Лінійні дефекти

Лінійні дефекти (одновимірні або 1D дефекти) – це порушення дальнього порядку вздовж деяких ліній. Одним з найпоширеніших типів лінійних дефектів є дислокації – дефекти, які порушують правильне чергування атомних площин. Дислокації переважно виникають за певних умов вирощування кристалів (наприклад, невідповідність параметрів елементарних комірок підкладки (чи затравки) та кристалів, що на них вирощуються, або при зрощуванні кристалітів вздовж непаралельних площин), а також при механічній обробці кристалів. Найпростішими типами дислокацій є крайова та гвинтова.

Крайові дислокації. Ідеальний кристал можна представити як набір паралельних одна одній атомних площин. Якщо одна з таких площин обривається в межах кристала (відсутня півплощина), то місце її обриву утворює крайову дислокацію (рис. 2.6). Лінія, що проходить вздовж обірваної площини називається лінією (або віссю) дислокації. Місце виходу цієї лінії на поверхню позначають знаком « \perp ». На рис. 2.7 лініями представлено розріз кристалу площиною перпендикулярною до осей дислокацій. Лінії відображають атомні площини, серед яких площина «а» і «b» обриваються в точках позначених « \perp » і утворюють дислокації. Тобто, осі дислокацій проходять перпендикулярно площині рисунка.

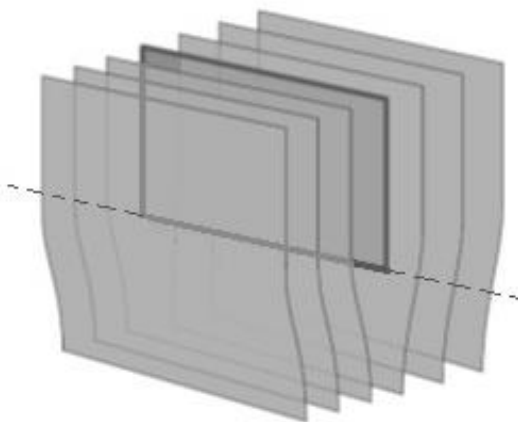


Рис. 2.6. Крайова дислокація в кристалі. Штрихова лінія – вісь дислокації.

В процесі вирощування кристалів дислокації можуть утворюватись внаслідок зрощування двох площин, між яким третя площина містить значну кількість вакансій вздовж певної осі. Припустимо, що ріст атомних площин зображених на рис. 2.6 відбувався зверху – вниз. Тобто спочатку відбувався ріст семи атомних площин. У певний момент часу вздовж лінії дислокації в деякій площині більшість вузлів залишились вакантними, а сусідні площини продовжували рости у звичному режимі. Тоді атомна площина зліва та справа від цієї площини «зрощуються» і ріст площини між ними припиняється. Аналогічно можна уявити зародження і ріст додаткової площини на лінійно розташованих міжвузлових атомах. Так, якщо ріст

площин зображених на рис. 2.7 також відбувався згори – донизу, то площина “а” припинила свій ріст відповідно до описаної вище схеми. А додаткова площина “b” почала рости саме на розташованій вздовж лінії групі міжвузлових атомів.

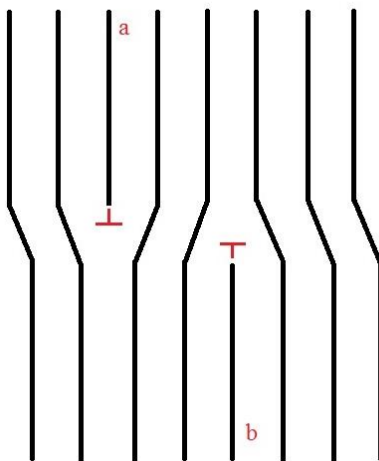


Рис. 2.7. Переріз кристала з крайовими дислокаціями площиною перпендикулярно до осі дислокації.

Інший механізм утворення дислокацій пов'язаний з пластичною деформацією кристалів (рис. 2.8). Варто зазначити, що наявність дислокацій дозволила кількісно правильно пояснити процеси пластичної деформації у кристалах. Якщо до верхньої частини кристалу прикласти зусилля в напрямку зліва-направо, то зсув цієї частини кристалу відносно нижньої відбуватиметься не одночасно з розривом усіх міжатомних зв'язків у площині ковзання (теорія, щоне враховувала наявність дислокацій передбачала дуже високі значення енергій активації такого процесу, що не узгоджувались з експериментом), а по чергово. При цьому в довільний момент часу у кристалі буде одна півплощина, яка розірвала зв'язок з попередньою, але ще не утворила зв'язок з наступною півплощиною. Ця півплощина буде переміщуватись по кристалу до тих пір, поки не вийде на поверхню кристалу. При цьому з двох боків кристалу утворяться напівплощини на поверхні. Кристал буде деформований. Саме

наявність дислокацій дає можливість кількісно правильно описати енергетичні характеристики процесу пластичної деформації.

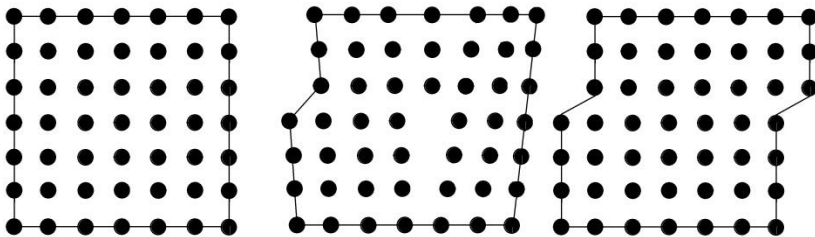


Рис. 2.8. Пластична деформація кристала з виникненням дислокацій [1].

Зі сказаного вище слідує, що дислокації, як і точкові дефекти, можуть переміщуватися в кристалі. Якщо дислокація була утворена в об'ємі кристала, наприклад, при вирощуванні, то, прикладаючи зусилля, її можна перемістити на поверхню кристала (рис. 2.9). Якщо ж на поверхні кристалу, наприклад при вирощуванні, утворилася півплощина і зусилля прикласти в напрямку протилежному до того що зображений на рис. 2.9, то можна цю півплощину з поверхні завести вглиб кристала.

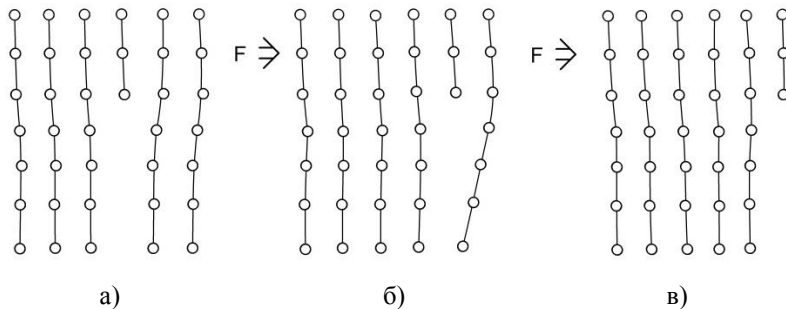


Рис. 2.9. Переміщення дислокації в кристалі в процесі пластичної деформації зсуву: а – вихідний стан; б – переміщення дислокації; в – вихід дислокації на поверхню кристала

На рис. 2.10. показано дислокацію утворену внаслідок зрощування кристалів РbТе та ВаТе з відмінними параметрами елементарних комірок. Така дислокація називатиметься дислокацією

невідповідності. Для PbTe відстань між атомними площинами є меншою ніж для BaTe. Отже на одиницю довжини атомних площин телуриду свинцю припадатиме більше ніж телуриду барію. «Надлишкові» площини утворюватимуть дислокації.

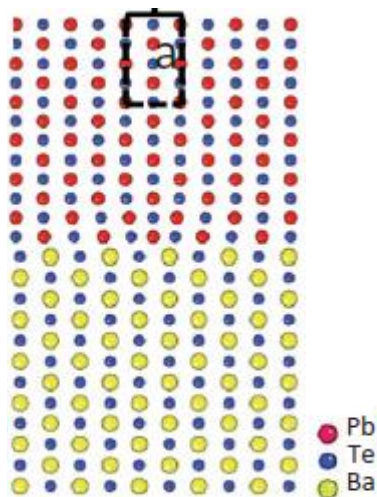


Рис. 2.10. Схематичне зображення дислокації невідповідності на межі контакту двох матеріалів (телуриду свинцю та телуриду барію) утвореної внаслідок відмінних параметрів елементарних комірок у двох матеріалах [4].

Гвинтові дислокації. Гвинтова дислокація — це дефект кристалічної ґратки, при утворенні якого закономірне чергування площин у кристалі порушено таким чином, що жодна з них не закінчується в ньому, а самі площини з'єднуються між собою, утворюючи в кристалі одну гвинтоподібну викривлену атомну площину. Утворення гвинтової дислокації в кристалі можна уявити як наслідок зміщення частини кристала на один параметр елементарної комірки зверху вниз паралельно площині уявного надрізу (рис. 2.11). Вісь дислокації у цьому випадку паралельна напрямку зсуву. При кожному переміщенні навколо осі дислокації на кожні 360° здійснюється зміщення на один крок гвинта, який дорівнює міжплощинній відстані в кристалі.

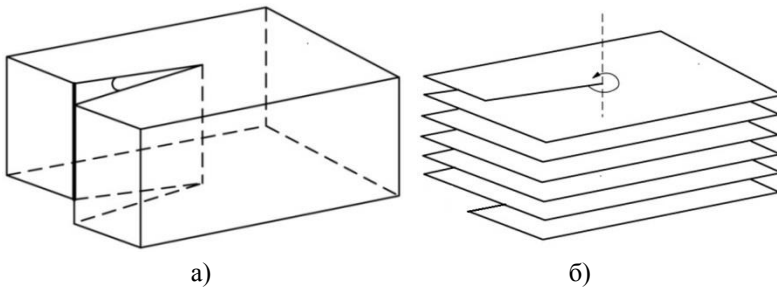


Рис. 2.11. Механізм утворення гвинтової дислокації в кристалі (а) та схема розміщення атомних площин в її околі (б).

Дислокації можуть взаємодіяти між собою, а також з іншими типами дефектів. На рис. 2.12 показано комплекс двох дислокацій – крайової та гвинтової. Межа між кристалічними зернами з різною орієнтацією площин може представлятись як система лінійних дислокацій, про що буде додатково сказано у наступному параграфі. При переміщенні дислокацій в об'ємі кристала вони можуть взаємодіяти одна з одною, зокрема і анігілювати.

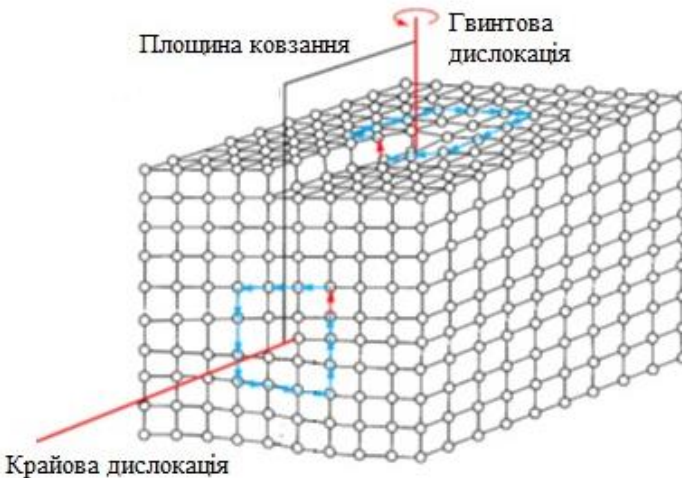


Рис. 2.12. Просторова модель крайової та гвинтової дислокацій [5].

Вздовж ліній дислокацій на відстані кількох міжатомних відстаней від неї кристалічна ґратка деформована. Це може сприяти

виникненню точкових дефектів у цій області з меншими затратами енергії, аніж в областях де дія дислокацій не відчувається. Також точкові дефекти можуть дифундувати з меншими затратами енергії в області близько до осі дислокації. Таким чином лінійні та точкові дефекти можуть взаємодіяти один з одним.

Окрім того, що дислокації значною мірою визначають механічні властивості кристалів, важливе значення вони відіграють в процесі росту кристалів. Атоми, що з пари чи розплаву намагаються зафіксуватись на поверхні кристалу під час його росту, з більшою ймовірністю утворюватимуть хімічні зв'язки не на ідеальній поверхні, а на поверхні з виступом, зумовленим крайовою чи гвинтовою дислокацією.

Кількісною характеристикою дислокацій у кристалі є густина дислокацій: кількість дислокаційних ліній що виходять на поверхню на одиницю площі. Ця величина може змінюватись від значень 10^2 - 10^3 см⁻² для достатньо досконалих кристалів до 10^{12} - 10^{13} см⁻² для сильно деформованих.

2.3. Поверхневі дефекти

Поверхневі дефекти (планарні, двовимірні або 2D дефекти) – дефекти розмір яких лише в одному напрямку за порядком величини відповідає періоду кристалічної ґратки, тоді як два інших розміри – набагато його перевищують. Найпростіший плоский дефект пов'язаний з обмеженістю реальних кристалів і ним є звичайна поверхня кристалу. До двовимірних дефектів відносяться також границі зерен, границі двійників, міжфазні границі, дефекти пакування. Поверхневі дефекти можуть виникати через наявність великої кількості домішок, а також внаслідок особливостей вирощування кристалу. Наприклад, при вирощуванні кристалів у нерівноважних умовах одночасно утворюється велика кількість зародків, взаємна орієнтація площин в яких є довільною. Тому, коли в процесі росту кожного зародка заповниться весь простір, кристалики, що росли з різних зародків, не зможуть зростись між собою абсолютно ідеально. Між ними утворяться перехідні області розміром до кількох міжатомних відстаней, які можна вважати двовимірними дефектами. А весь кристал матиме зернисту (або «мозаїчну») структуру (рис. 2.13).

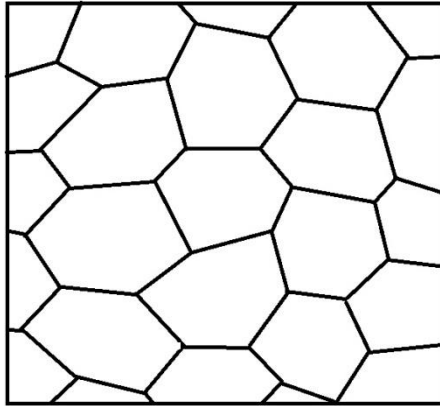


Рис. 2.13. Схема зернистої структури полікристалічних матеріалах.

На рис. 2.14 наведено зерниста структура полікристалічних матеріалів отриманих двома відмінними способами. Перший зразок (рис. 2.14, а) – плівка CdTe, отримана шляхом конденсації пари на підкладку. Видно практично прямолінійні межі між кристалітами. На рис. 2.14, б наведено зернисту структуру PbTe отриманого шляхом пресування порошку. У цьому випадку форма границь є більш різноманітною.

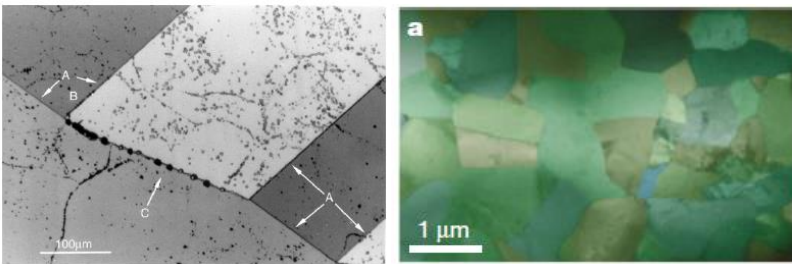


Рис. 2.14. Зерниста структура тонких плівок CdTe отриманих з парової фази [6] (а) та пресованих методом іскроплазмового спікання полікристалів PbTe–SrTe (4 mol%) [7] (б). На рис. а, окрім границь зерен, видно також мікрровключення телуру Te (додаткова фаза).

Важливо, що поверхневі дефекти не слід асоціювати з математичною поверхнею, товщина якої нескінченно мала. Поверхневі дефекти це фізичні площини з скінченною товщиною. Від цієї величини залежатиме вплив даного дефекта на фізичні властивості. На рис. 2.15

наведено зображення границі між двома кристалітами що зрослися. Бачимо, що товщина цієї області становить 1-2 міжатомні відстані.

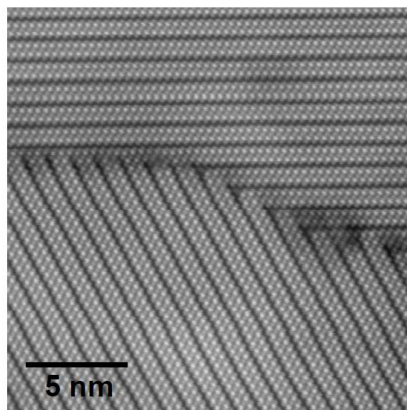


Рис. 2.15. Зображення границі зерен у полікристалах Bi_2Te_3 отримані з використанням трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) [8].

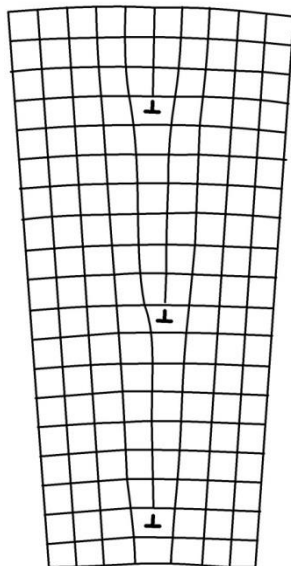


Рис. 2.16. Границя зерен з малим кутом розорієнтування площин (малокутова границя зерен) [1].

Якщо кути між двома певними кристалографічними площинами двох кристалітів, що зрослися, відрізняються не суттєво, то границя між ними може бути представлена як система дислокацій (дислокаційна сітка) (рис. 2.16). Таким чином, можна зробити висновок про тісний взаємозв'язок лінійних та поверхневих дефектів у кристалі.

На відміну від відносно вузьких границь зерен наведених на рис. 2.15, на рис. 2.17 показана границя між двома кристалітами, розмір якої становить близько 4 нм, тобто більше десятка міжатомних відстаней. Зазвичай такі границі є характерними для пресованих матеріалів і вони суттєво зменшують питому електропровідність і теплопровідність кристалів.

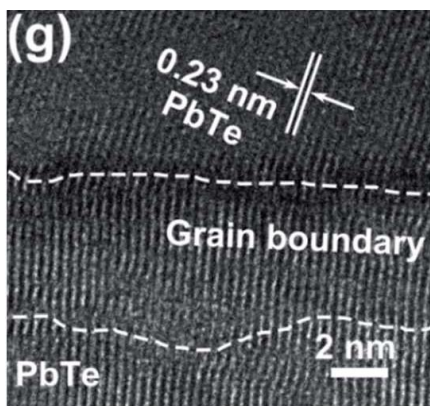


Рис. 2.17. Зображення порушеної області (границі зерен) розміром кілька нанометрів між зернами PbTe отримані з використанням трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) [9].

2.4. Об'ємні дефекти

Об'ємні дефекти (3D дефекти) – великі за розмірами відхилення від періодичності. Такими дефектами є пори, включення додаткової фази (частина кристала з відмінними від основної речовини властивостями: хімічним складом, кристалічною ґраткою та ін.), тощо. Такі дефекти часто виникають через наявність у розплаві, з якого вирощується кристал, великої кількості контрольованих чи неконтрольованих домішок, або при розпаді перенасиченого твердого

розчину. Іноді використовують додаткові класифікації тривимірних дефектів за певними ознаками, що є важливими у певних галузях. Наприклад, у металознавстві серед об'ємних дефектів, залежно від розміру, виділяють макроскопічні (більше 1 мм, які можуть спостерігатися візуально чи за допомогою рентгенівської або магнітної дефектоскопії), мікроскопічні (мікрометрового діапазону, які виявляються з використанням оптичної мікроскопії) та субмікроскопічні (з розмірами нанометровому діапазону) дефекти.

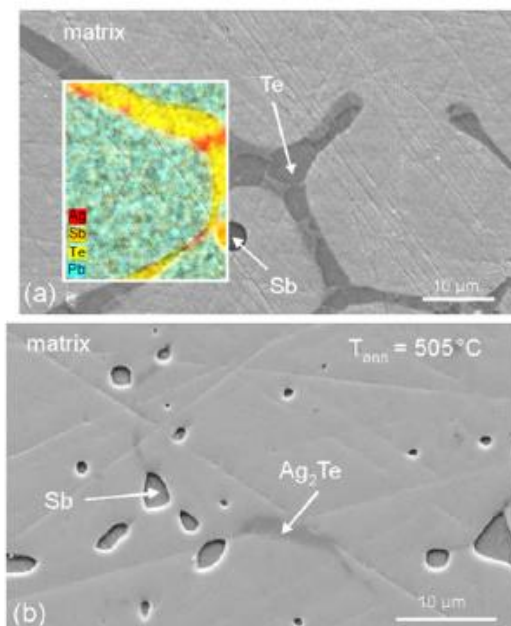


Рис. 2.18. Отримані з використанням скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) зображення, що демонструють вторинні (додаткові) фази у кристалах твердих розчинів PbAgSbTe [10].

На рис. 2.18 наведено зображення кристала твердого розчину PbAgSbTe отримане з використанням скануючого електронного мікроскопа. Такі матеріали використовуються для створення термоелектричних перетворювачів. Одним з основних завдань при їх отриманні є досягнення якомога меншої теплопровідності, що забезпечується генерацією значної кількості дефектів, в тому числі і тривимірних. Для цього у кристал PbTe вводять домішу срібла Ag і

сурми Sb в настільки великій кількості, що просто розчиниться по кристалу вона не може і починає утворювати різні додаткові фази.

На рис. 2.19 наведено зображення 3D дефектів іншого типу – пори. Такі дефекти часто спостерігаються у пресованих матеріалах, якщо тиск при стискуванні є недостатньо високим (або матеріал достатньо твердий). Пори суттєво можуть впливати на електрофізичні властивості. Зокрема, часто матеріали з пористими структурами проявляють нестабільність властивостей. Проте, завдяки порам вдається досягати низьких значень коефіцієнта теплопровідності, що важливо наприклад для теплоізоляційних матеріалів чи, як зазначалось вище, для термоелектричних матеріалів.

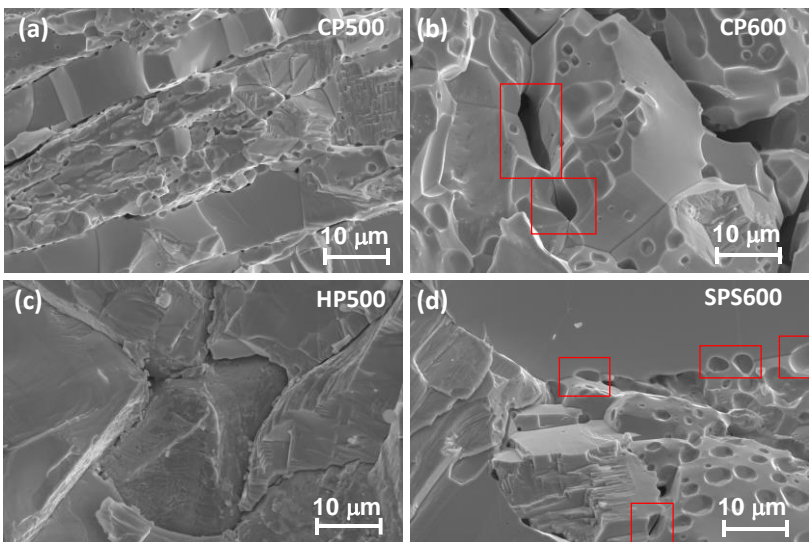


Рис. 2.19. Отримане з використанням скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) зображення структури границь зерен у зразках PbTe пресованих різними методами: а – холодне пресування і відпал при 773 К; б – холодне пресування і відпал при 873 К; с – гаряче пресування при 773 К; d – іскро-плазмове спікання при 873 К [11].

2.5. Дефектна підсистема кристала та її вплив на властивості

У кристалі, зазвичай, одночасно присутні різні типи дефектів. Причому, певні властивості можуть визначатися одним

типом дефектів, а інші – кількома одночасно. Наприклад, точкові дефекти практично завжди визначають концентрацію вільних носіїв заряду у кристалах. А от питома електропровідність може визначатися в однаковій мірі як точковими дефектами, так і планарними. Дислокації, точніше їх концентрація, визначають пластичність матеріалу. Проте, інші типи дефектів, зокрема точкові, планарні чи включення додаткових фаз, можуть блокувати рух дислокацій і таким чином суттєво зменшити пластичність. Планарні дефекти (границі зерен) мають суттєвий вплив на кінетичні властивості електронів та фононів у кристалі. Їх наявність може суттєво зменшувати рухливість носіїв заряду чи зменшувати теплопровідність. Причому, в залежності від параметрів границь (товщини, характеру розміщення атомів), на рух електронів та фононів вони можуть впливати порізно.

Отже, для розуміння природи формування властивостей матеріалів необхідно аналізувати весь спектр можливих дефектів кристалічної ґратки, які умовно можна об'єднати в окрему підсистему кристала – дефектну підсистему.

У попередніх параграфах цієї теми дефекти класифікувались з точки зору їх впливу на розміщення атомів у кристалах. Проте, як було обговорено вище, у формуванні спектру властивостей кристалів важливе значення має не лише періодичність розташування атомів, але й поведінка електронів (локалізація, розподіл за енергіями, тощо) та особливості динаміки ґратки (коливання атомів). І особливо важливим є те, що утворення дефектів змінює не лише порядок розташування атомів, але й впливає на електронну та фононну підсистему. І часто цей вплив є визначальним у формуванні тих чи інших властивостей кристалів.

Механізм впливу дефектів на електронну підсистему визначається типом зв'язку у кристалі. Так у кристалах з металічним типом зв'язку утворення вакансій призводитиме до простого зменшення кількості колективізованих електронів в одиниці об'єму. У кристалах з ковалентним зв'язком утворення вакансії призводить до розриву зв'язків між атомом, що видаляється з вузла, та його сусідами. Якщо сусідні атоми надавали для створення цього зв'язку електрони, то тепер ці електрони «не потрібні». Частина з них може бути використана на створення нових зв'язків між іншими атомами в околі вакансії. Інша частина легко може покинути свій атом і стати вільними. Таким чином концентрація електронів, що беруть участь у

електропровідності зросте. Якщо ж сам видалений атом постачав електрони для створення зв'язку з сусідами, то його видалення призведе до браку електронів на сусідніх атомах. Таким чином у кристалі будуть створені дірки, які також можуть стати вільними і приймати участь у електропровідності. Дефекти, утворення яких може сприяти генерації вільних електронів називають донорами, а вільних дірок – акцепторами. У кристалах з іонним зв'язком також утворення вакансій призводитиме до порушення балансу між кількістю електронів «потрібних» і «непотрібних» для утворення зв'язків.

«Зайві електрони» чи дірки не відразу стають вільними і можуть брати участь у провідності. Вони перебувають зв'язаними в околі дефекту – локалізованими. Їх стан на зонній енергетичній діаграмі кристала зображується додатковими енергетичними рівнями, зазвичай, в околі країв дозволених зон (рис. 2.20). Для активації (делокалізації) електрона йому необхідно надати енергію (енергія йонізації донора), що рівна різниці енергій дна зони провідності E_C та енергії локалізованого стану E_d . При цьому електрон буде переведений в зону провідності (йонізація донора) і може брати участь у електропровідності. Для делокалізації дірки необхідно надати енергію (енергія йонізації акцептора), що рівна різниці енергій локалізованого стану дірки E_a та стелі валентної зони E_V . При цьому, електрон з валентної зони буде переведений на локалізований рівень (йонізація акцептора), а дірка, що утворилась у валентній зоні буде делокалізована.

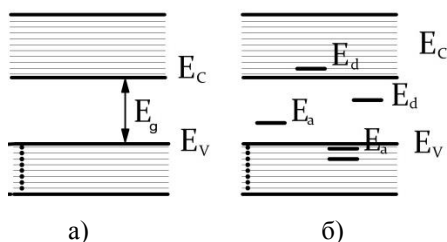


Рис. 2.20. Виникнення локалізованих енергетичних рівнів у кристалі з дефектами в околі дозволених зон (а – кристал без дефектів, б – кристал з дефектами). E_C – енергія дна зони провідності, E_V – енергія стелі валентної зони, E_d – енергії локалізованих донорних рівнів, E_a – енергії локалізованих акцепторних рівнів.

Зазвичай, вказані локалізовані енергетичні рівні розміщуються на фоні забороненої зони. Якщо ж рівні потрапляють у дозволені зони то їх називають резонансними локалізованими рівнями (станами). У цьому випадку вони можуть йонізуватись без отримання додаткової енергії.

У 1-ому розділі обговорювався механізм генерації вільних електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні внаслідок переходів між дозволеними зонами (генерація власних носіїв заряду). Дефекти, як бачимо, призводять до генерації додаткових вільних носіїв, які прийнято, в загальному, називати домішковими. Відповідно, провідність зумовлена домішковими носіями також називатиметься домішковою. Слід зазначити, що вплив дефектів на електронну підсистему не обмежується лише впливом на концентрацію носіїв. Зокрема, порушення періодичності кристалічної ґратки призводить до перешкоджання руху електронів і зменшення їх рухливості. Тобто, дефекти є активними центрами розсіювання носіїв заряду.

Вплив дефектів на фононну підсистему (тобто, на характеристики коливання атомів кристалічної ґратки) реалізовується, по перше, через зміну енергії зв'язків між атомами в околі дефектів, а, по друге, як і у випадку електронів, через їх вплив на здатність фононів вільно поширюватись кристалом. Тобто, дефекти є центрами розсіювання фононів.

Що стосується зміни енергій зв'язків, то її причиною є зміна кількості електронів які ці зв'язки утворюють в околі дефектів. Тобто, утворення дефектів змінює кількість електронів в його околі і це впливає на енергію зв'язку між атомами, в першу чергу, першої координаційної сфери, а також, між атомами першої та другої координаційної сфер. Зміна енергії зв'язку, а саме її потенціальної складової, призводить до виникнення нових можливих частот коливань атомів в околі дефектів. Оскільки коливання атомів з цими частотами можливе лише в околі дефектів, то їх називають локалізованими. На енергетичній діаграмі (рис. 1.7) нові частоти можна зображати, аналогічно як для електронів на рис. 2.20. Наявність додаткових частот коливань впливатиме на чутливі до фононного спектру властивості кристала, наприклад питому теплоємність чи теплопровідність.

Лінійні, планарні та об'ємні дефекти також характеризуються обірваними зв'язками, що, відповідно, зумовлюватиме і їх вплив на

електричні чи теплові властивості. Проте, порівняно з точковими дефектами кількість таких деформованих зв'язків зазвичай виявляється меншою. Так, при наявності в кристалі об'ємних дефектів, наприклад, додаткової фази, на генерацію додаткових електронів впливають лише атоми на поверхні цього дефекту, оскільки лише поверхневі зв'язки деформовані. Тоді як всередині додаткової фази зв'язки відповідають кристалічній структурі матеріалу цієї фази. Таким чином, на властивості кристалів, що зумовлені електронною підсистемою, точкові дефекти мають переважаючий вплив. А вплив інших дефектів може стати суттєвим, якщо концентрації точкових вдасться суттєво знизити. Наприклад в кристалах CdTe вплив дислокацій на електропровідність можна спостерігати при концентрації точкових дефектів $\approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Важливою характеристикою дефектів є енергія необхідна для їх утворення. Для точкових дефектів ця енергія є найменшою і становить від одного до кількох eV. За відносно високих температур тепла енергія коливань окремих атомів кристалічної ґратки може досягати таких величин. А це означає, що тепла енергія може призводити до генерації дефектів. Більш того, у кристалі при заданій температурі формується певна кількість точкових дефектів, концентрація яких однозначно задається числовим значенням T . Такі дефекти називають термодинамічно рівноважними. Детально цей механізм утворення дефектів буде проаналізовано у наступному розділі.

Для дефектів вищої розмірності енергія утворення, зазвичай, достатньо висока і впливати температурою на їх кількість практично складно, за винятком наявності певних додаткових факторів. Тому, переважно, концентрації таких дефектів визначаються на етапі синтезу, вирощування кристалів чи різного типу обробок (термічних, механічних, ..) і при подальшому використанні кристала, зокрема за інших температур, їх концентрація практично не змінюється. Такі дефекти будуть називатись термодинамічно нерівноважні.

Література

1. Kittel C.. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 704 p.

2. Оліх О.Я. *Дефекти у напівпровідникових та діелектричних кристалах*. Вінниця. ФОП Корзун Д.Ю.. 2016. 152 с.
3. https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2018/04/Лекц_я-2.Дефекти_та_їх_вплив_на_властивості_сучасних_неорганічних_матеріалів.pdf
4. Shih-Han Lo, Jiaqing He, Kanishka Biswas, Mercouri G. Kanatzidis and Vinayak P. Dravid. Phonon Scattering and Thermal Conductivity in p-Type Nanostructured PbTe-BaTe Bulk Thermoelectric Materials. *Adv. Funct. Mater.* 2012. 22. PP.5175–5184.
5. https://moodle.znu.edu.ua/pluginfile.php/704624/mod_resource/content/
6. Triboulet R., Siffert P.. *CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications*. Vol.1, 2. 2010. Amsterdam, Netherlands. Elsevier, Linacre House.
7. Biswas K., He J., Blum I. D., Chun-IWu, Hogan T. P., Seidman D. N., Dravid V. P., Kanatzidis M. G.. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*. 2012. 489. 414–418. doi:10.1038/nature11439.
8. Douglas L. Medlin. Atomic Scale Investigation of Interfaces and Dislocations in Telluride-Based Thermoelectric Materials. Sandia National Laboratories, Livermore, CA 94551. dmedli@sandia.gov.
9. Xiang B., Liu J., Yan J., Xia M., Zhang Q., Chen L., Li J., Tan X. Y., Yan Q., Wu Y.. Local nanostructures enhanced the thermoelectric performance of n-type PbTe. *The Royal Society of Chemistry*. 2019. DOI: 10.1039/c9ta06247e.
10. Perl S., Hoche Th., Dadda J., Muller E., BauerPereira P., Hermann R., Sarahan M., Pippel E., Brydson R.. Microstructure analyses and thermoelectric properties of $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1-y}\text{Te}_{20}$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012.
11. Horichok I., Maksymuk M., Cherniushok O., Matkivskyi O., Balan V., Parashchuk T., Wojciechowski Krz. T.. Revisiting Cold Pressing: A Viable Alternative to Conventional Thermoelectric Sintering Methods. *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.400>.

РОЗДІЛ 3. ОСНОВНІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФЕКТІВ

3.1. Мікроскопія

Оптична мікроскопія – це метод візуального дослідження матеріалів за допомогою електромагнітних хвиль оптичного діапазону, що дає можливість розрізнити структури з відстанню між елементами до 200 нм. Відомо, що роздільна здатність мікроскопів обмежується довжиною хвилі електромагнітного випромінювання на якій проводиться дослідження. Якщо точніше – то половиною довжини хвилі. Вважаючи, що довжина хвилі «синього» випромінювання – 400 нм (видимий діапазон – від ≈ 800 нм (червоний колір) до ≈ 400 нм (синій колір); для зеленого – $\lambda \approx 600$ нм), то половина довжини хвилі відповідатиме наведеному вище значенню максимальної роздільної здатності. Важливе значення має також контрастність об'єктів та ряд інших факторів, які можуть вплинути на цю межу. З використанням оптичних мікроскопів можна досліджувати об'ємні та планарні дефекти, а за умов спеціальної підготовки зразків і лінійні дефекти.

Вцілому, методика досліджень з використанням оптичних мікроскопів є достатньо відомою. Варто звернути лише увагу на ряд особливостей при вивченні твердих кристалічних тіл. На рис. 3.1 наведено відому схему отримання збільшеного зображення у оптичних мікроскопах. Збільшене дійсне зображення об'єкта отримується, якщо він розташований між фокусом і подвійним фокусом лінзи. Фокусна відстань F , або обернена до неї величина – оптична сила, є важливою характеристикою лінзи. В сучасних мікроскопах зазвичай використовується комбінація лінз. Найпростіші мікроскопи містять дві лінзи – об'єктив і окуляр. Для якісних зображень при великих збільшеннях (1000x і вище) простір між об'єктивом і об'єктом, що досліджується, заповнюється імерсійною олією. З її допомогою більше променів, що відбиваються від об'єкта потраплятиме в об'єктив. Всі мікроскопи обладнані системою додаткового освітлення. Для біологічних об'єктів часто використовується система, у якій об'єктив і підсвітка розташовані з різних боків від зразка. Для дослідження твердих тіл, зазвичай, використовують оптичні мікроскопи «на

відбивання», коли система підсвітки розміщена з того ж боку, що й об'єктів. Для покращення контрасту іноді використовується дослідження в монохроматичному світлі. Зазвичай мікроскопи обладнані червоним, жовтим і зеленим фільтром.

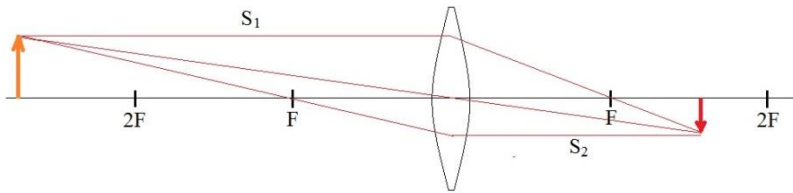


Рис. 3.1. Схема побудови збільшеного зображення у мікроскопах з використанням випуклої лінзи. Відстані між об'єктом, його зображенням і фокусом пов'язані співвідношенням $1/S_1 + 1/S_2 = 1/F$.

Особливо важливим в мікроскопії є правильна підготовка поверхні зразків для дослідження, яка може включати різку, шліфування, полірування та хімічне травлення. В результаті вдається отримувати чіткі зображення границь зерен, включень додаткових фаз, пор, тріщин. При відповідному підборі травника можна в околі точок виходу дислокацій на поверхню кристала отримати витравлені «кратери» розмір яких дозволяє спостерігати їх в оптичному мікроскопі. Таким чином можна визначати поверхневу концентрацію дислокацій.

На рис. 3.2 наведено для прикладу фото сучасних оптичних мікроскопів: мікроскопа ММУ-1600Н та мікроскопа-твердоміра NEXUS A412. Перший з них може комплектуватися об'єктивами, що забезпечують кратність збільшення 5x, 10x, 20x, 50x, 100x. Змінні окуляри можуть забезпечувати збільшення 10x, 16x. Таким чином сумарне збільшення може сягати 1600x. Другий обладнано двома об'єктивами та окуляром, що сумарно забезпечують збільшення 100x або 400x. З їх використанням легко (за умов правильної підготовки зразків) можна отримувати інформацію про 2D та 3D дефекти: границі зерен, пори, включення додаткових фаз (рис. 3.3).

Практичним різновидом оптичних мікроскопів є 3D- або стерео-мікроскопи та цифрові мікроскопи. Перші обладнані двома об'єктивами і дозволяють отримувати тривимірне зображення об'єкту. Цифрові мікроскопи замість окуляра обладнані цифровим дисплеєм розміром до 10 дюймів. Хоча практично всі мікроскопи

комплектуються цифровою камерою і зображення можна спостерігати на екрані монітора, наявність дисплея замість окуляра іноді виявляється зручним. Таким чином, оптична мікроскопія є важливим інформативним методом дослідження кристалічних матеріалів.

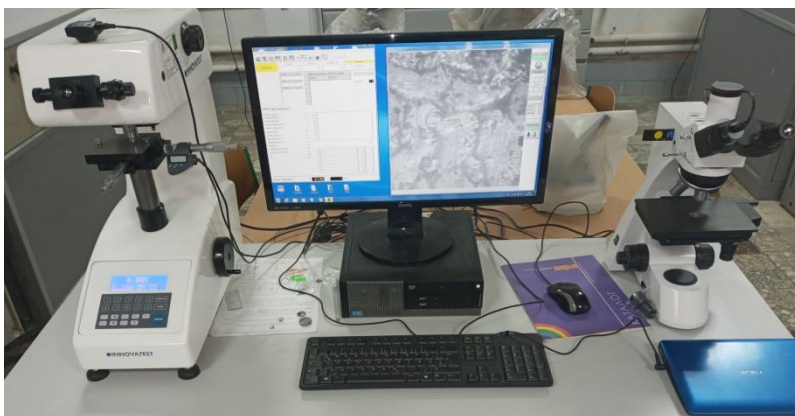


Рис. 3.2. Оптичний мікроскоп-твердомір NEXUS A412 (ліворуч) та ММУ-1600Н (праворуч) (лабораторія кафедри фізики та астрономії КНУВС).

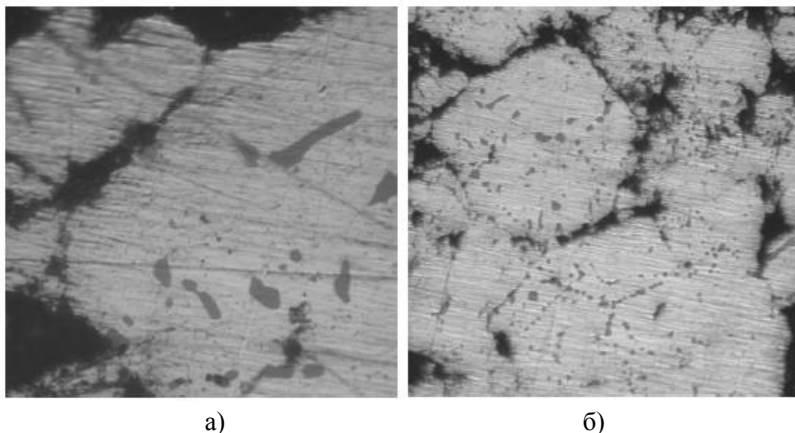


Рис. 3.3. Отримані з допомогою оптичного мікроскопа-твердоміра NEXUS A412 зображення поверхні пресованих зразків $(\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Te}$. Розмір зображень: а – 110×110 мкм (збільшення 400х); б – 450×450 мкм (збільшення 100х). На фото видно пори між зернами та включення додаткових фаз в самих зернах.

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) – метод отримання зображень зразків за допомогою сканування їх поверхні сфокусованим променем електронів. Збільшення, якого можна досягти в електронних мікроскопах, становить до 2 млн. разів. Відомо, що довжина хвилі електрона обернено пропорційна його швидкості. Таким чином змінюючи кінетичну енергію електрона, наприклад розганяючи його електричним полем, можна змінювати його довжину хвилі. Залежно від конкретного приладу можна досягнути значення λ близько кількох десятків нанометрів, а іноді і кількох нанометрів. Це означає, що роздільна здатність електронного мікроскопа є величиною того ж порядку.

На рис. 3.4 наведена схема електронного мікроскопа. Основними елементами конструкції є: джерело швидких електронів (електронна гармата, що складається з катода та анода), конденсорні лінзи, які формують напрямлений пучок, об'єктивна лінза, яка спрямовує пучок електронів у визначену ділянку зразка, детектор відбитих (первинних) електронів, детектор «випитих» зі зразка (вторинних) електронів, інші детектори (наприклад, детектор Х-променів для хімічного аналізу).

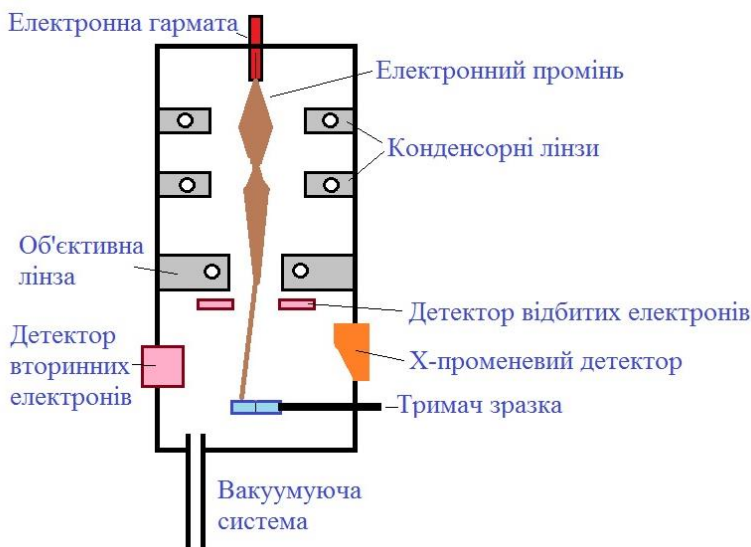


Рис. 3.4. Схема конструкції скануючого електронного мікроскопа.

Після взаємодії електронного пучка зі зразком відбувається кілька процесів: 1. Електрони, що налітали на зразок (первинні електрони) відбиваються від нього і потрапляючи на детектор дозволяють побудувати двовимірне зображення поверхні; 2. Первинні електрони взаємодіючи з електронами досліджуваного зразка, вибивають їх (вторинні електрони). Саме з їх допомогою можна отримати 3D зображення поверхні, оскільки вторинні електрони можуть вилетіти із зразка в таких місцях (заглибинах, тріщинах) куди первинний електрон або не долітає, або якщо і долетить то повернутись не зможе. Для реєстрації вторинних електронів використовується окремий спеціальний детектор (Еверхарта-Торнлі) (рис. 3.5); 3. Якщо первинні електрони вибиватимуть електрони з нижніх оболонок атомів досліджуваної речовини, то внаслідок наступних переходів електронів між оболонками виникатиме характеристичне X-випромінювання. Його детектування дозволяє отримувати інформацію про хімічний склад досліджуваних зразків.

На рис. 3.6 наведено типовий вигляд скануючого електронного мікроскопа. А на рис. 3.7 – отримані з використанням електронного мікроскопа зображення (в тому числі і 3D-зображення) структури поверхні зразків. На рис. 3.7, а видно пори між відносно великими (десятки мікрометрів) зернами PbTe у яких розміщені частинки ZnO розміром кілька мікрометрів. Такі матеріали є перспективними для застосувань у термоелектричних перетворювачах. На рис. 3.7, б видно нановключення (нанорозмірні 3D дефекти)

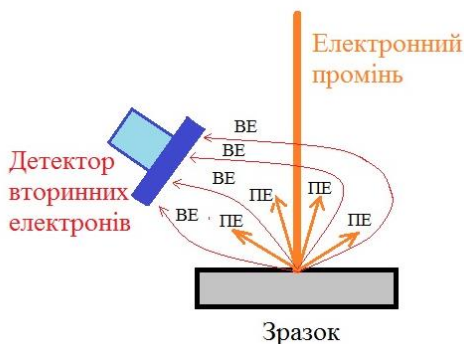


Рис. 3.5. Схема роботи детектора вторинних електронів (ПЕ – первинні (відбиті) електрони, ВЕ – вторинні (вибиті з зразка) електрони).



Рис. 3.6. Скануючий електронний мікроскоп JEOL [1].

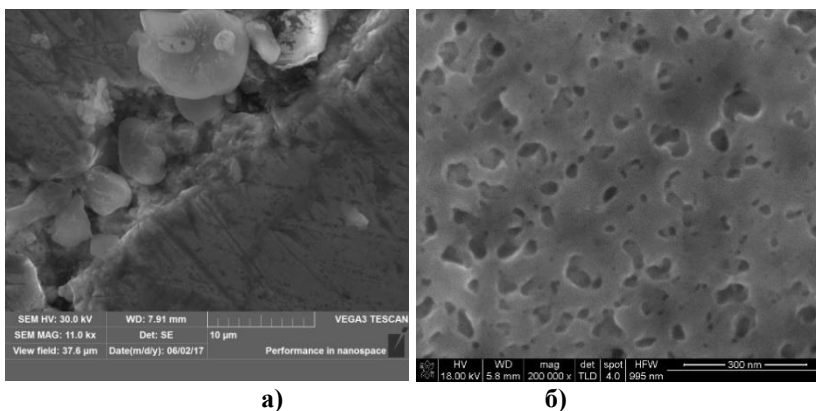


Рис. 3.7. Отримані з використанням скануючого електронного мікроскопа зображення поверхні пресованих зразків: композитного зразка PbTe/ZnO (а) та твердого розчину Pb_{0.97}Sb_{0.03}Te (б) [2-3].

фази Sb розміром близько 50 нм у телуриді свинцю з домішкою сурми. Таким чином, скануюча електронна мікроскопія, є інформативним методом дослідження дефектної структури кристалів.

Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) – різновид електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю, у якій, на відміну від скануючої електронної мікроскопії, аналізуються електрони, що пройшли крізь зразок. На рис. 3.8 наведена схема конструкції електронного трансмісійного мікроскопа. Основні компоненти цього типу мікроскопів такі ж як і у скануючого: джерело швидких електронів (електронна гармата), конденсорні лінзи, які формують напрямлений пучок; об'єктивна лінза, яка формує зображення на детекторі, знаходиться за зразком (їх може бути кілька); аналогічно, до скауючого мікроскопа, у трансмісійному також може бути встановлений детектор відбитих (первинних) електронів, детектор «вбитих» зі зразка (вторинних) електронів та детектор Х-променів для хімічного аналізу).

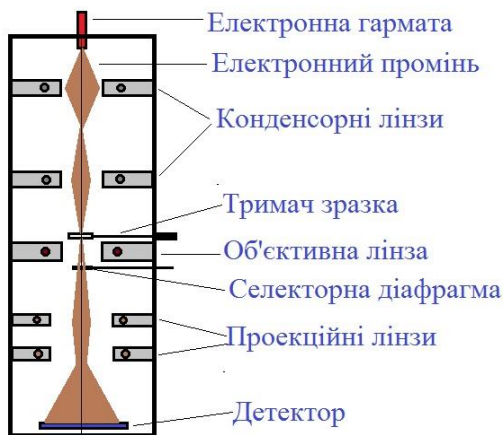


Рис. 3.8. Схема конструкції трансмісійного електронного мікроскопа.

На рис. 3.9 наведена деталізована схема ходу електронів за зразком у трансмісійному мікроскопі. При цьому є кілька варіантів отримання інформації про будову досліджуваного зразка. По перше, можна детектувати електрони, які пройшли зразок наскрізь. У цьому випадку ми отримаємо збільшене зображення зразка, яке називають світлопольним (рис. 3.10).

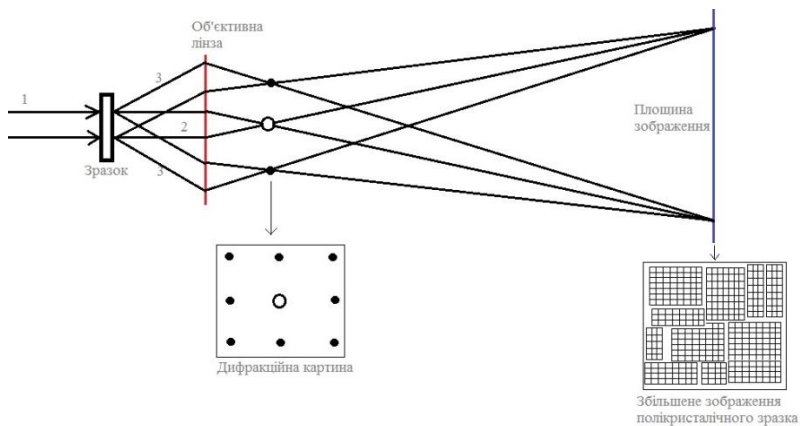


Рис. 3.9. Схема формування дифракційної картини та збільшеного зображення у трансмісійному електронному мікроскопі (1 – електронний промінь, 2 – недифрагована частина електронів, 3 – дифрагована частина електронів) [4].

По друге, можна також детектувати електрони які при проходженні крізь зразок відбилися від атомних площин зразка, їх траєкторія суттєво відхилилась від прямолінійної, а об'єктивна лінза їх спроектувала на детектор. Отримане зображення називають темнопольним. Для детектування дифрагованих електронів необхідно закрити діафрагмою пучок електронів, що пройшов зразок практично по прямолінійних траєкторіях. Сформоване дифрагованими електронами зображення об'єкту є значно контрастнішим, порівняно з електронами, що пройшли зразок без дифракції, проте роздільна здатність при цьому менша.

По третє, на певній відстані від зразка можна також отримати дифракційне зображення ділянки зразка на яку потрапив електронний пучок (рис. 3.11). Дане зображення зазвичай детектують не окремим детектором, а, змінюючи напругу на електромагнітних лінзах, проєктують на загальний детектор. Таким чином можна також отримати інформацію про спотворення кристалічної ґратки, зокрема, і в наслідок наявності дефектів у кристалі. Отримане зображення є відображенням ґратки в оберненому просторі. Тобто, відстані між піками на дифрактограмі є оберненими міжатомними відстанями у реальному кристалі.

По четверте, використовуючи додаткову діафрагму в околі детектора можна також отримувати дифракційну картину з вибраної невеликої ділянки досліджуваного зразка (мікродифракція).

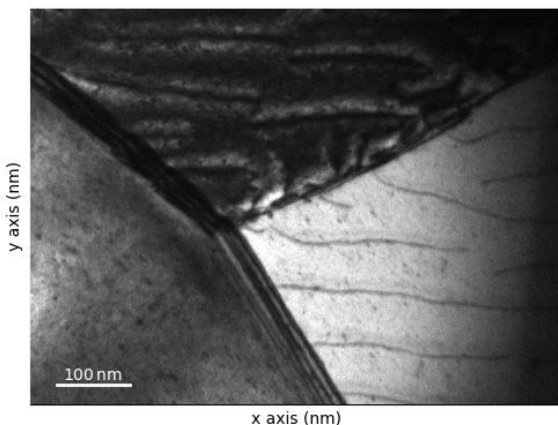


Рис. 3.10. Збільшене зображення ділянки кристала PbSnTe отримане з використанням TEM [5].

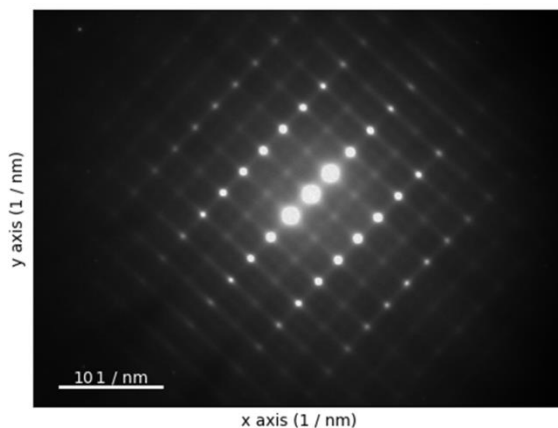


Рис. 3.11. Дифракційна картинка кристала PbSnTe отримана з використанням TEM [5].

Особливо інформативним різновидом методу TEM є HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark-Field (HAADF) – Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) images). Особливістю методики є аналіз електронів, що пройшли через зразок та розсіялись під відносно великими кутами (рис. 3.12). Високопродуктивний

прилад забезпечує в цьому випадку роздільну здатність $\approx 0,05$ нм. За таких умов можна отримувати зображення та ідентифікувати окремі атоми чи атомні (точкові) дефекти (рис. 3.13). На рис. 3.14 наведено один з кращих на сьогодні трансмісійних електронних мікроскопів з

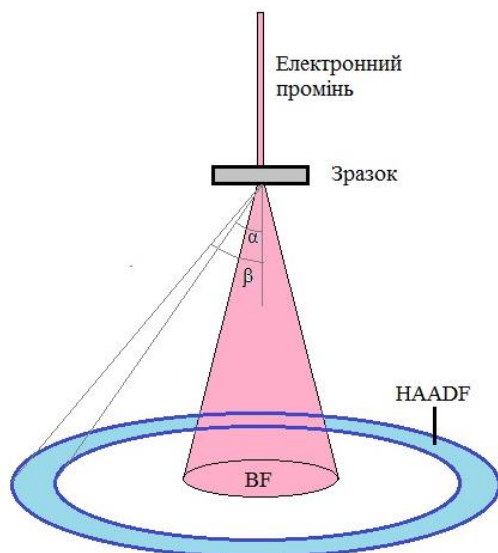


Рис. 3.12. Область детектування електронів у методі HAADF-STEM.
Кути $\alpha \approx 50$ mrad і $\beta \approx 200$ mrad.

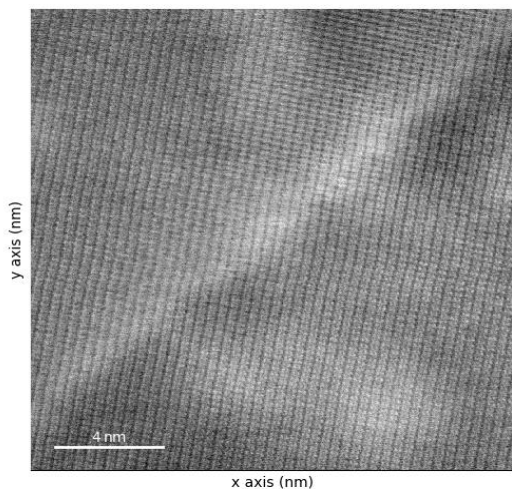


Рис. 3.13. HAADF-STEM зображення ділянки кристала PbCdTe.

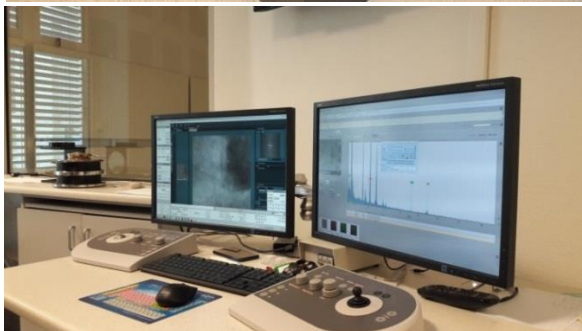
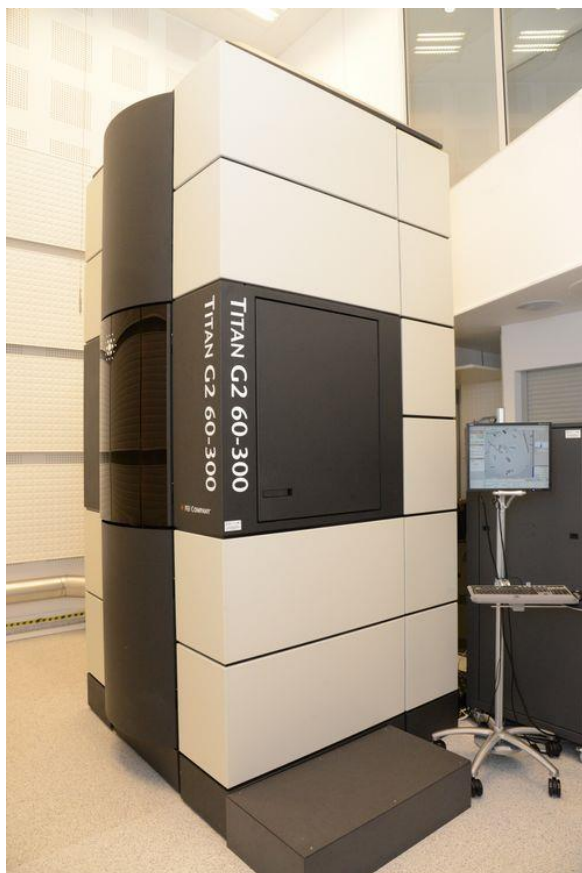


Рис. 3.14. Трансмісійний електронний мікроскоп Titan та система керування ним (лабораторія університету АГН. Краків, Польща).

технологією HAADF-STEM – Тітан. А на рис. 3.15-3.16 наведено зображення кристала з дефектами отримане з використанням HAADF-STEM. Бачимо, що така методика дозволяє ідентифікувати не лише вакансії, але й атоми заміщення, завдяки залежності яскравості зображень від атомного номера.

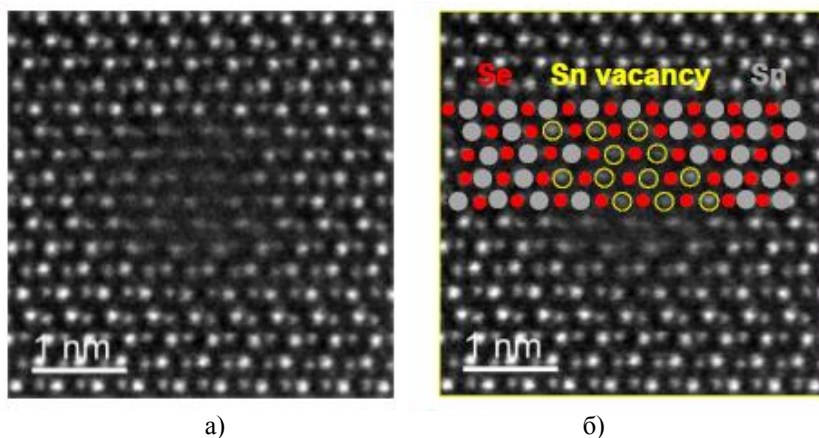


Рис. 3.15. HAADF-STEM зображення ділянки кристала SnSe з вакансіями металу (а) та та ж ділянка кристала з схематичним зображенням взаємного розташування атомів і вакансій (б)[6].

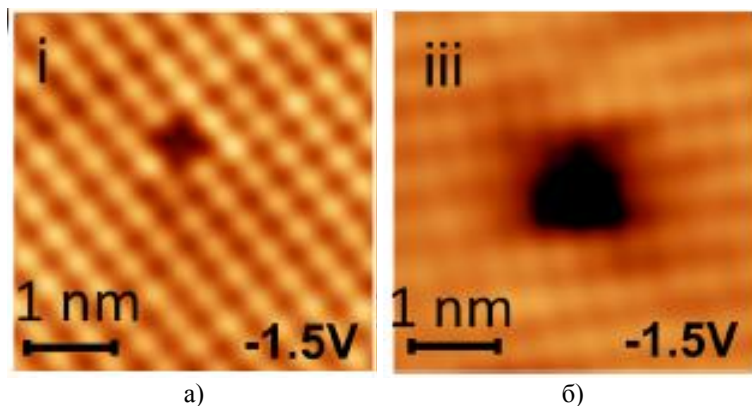


Рис. 3.16. Зображення атомної структури монокристалу SnSe з моновакансією (а) та полівакансійним комплексом (б) отримані з використанням TEM [7].

3.2. X-променевий аналіз

X-променевий спектральний аналіз (X-променева спектроскопія) – дослідження спектрів характеристичного випромінювання атомів, що дозволяє визначати якісний та кількісний склади зразків, в тому числі наявність домішкових атомів та їх кількість.

Як відомо, електрони в атомі за енергіями можуть бути згруповані по оболонках, кожна з яких характеризується головним квантовим числом n ($n = 1$ (К оболонка), 2 (L оболонка), 3 (M оболонка), ...) (рис. 3.17). Кожна оболонка, в залежності від числового значення n , містить певну кількість s , p , d , f орбіталей, кожна з яких характеризується своїм орбітальним квантовим числом l . Кількість орбіталей для кожної з оболонок однозначно визначається номером оболонки, тобто головним квантовим числом. Кожна з вказаних орбіталей містить, відповідно, 2, 6, 10 та 14 енергетичних рівнів на кожному з яких може бути не більше двох електронів. Різниця енергій між рівнями в межах однієї оболонки є значно меншою ніж між рівнями з різних оболонок. Особливо суттєвою є різниця для К оболонок різних атомів, оскільки їх енергія обернено пропорційна квадрату головного квантового числа. А найважливішим є те, що енергії рівнів електронів для кожного з атомів є унікальними.

Згідно з законом Мозлі, при переході електронів між оболонками з квантовими числами n_1 та n_2 випромінюється квант з хвильовим числом k ($k = 1/\lambda$, λ – довжина хвилі) [8]:

$$k = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (3.1)$$

Тут, R – стала Рідберга ($\approx 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$), Z – заряд ядра (в одиницях e_0), σ – поправка на екранування заряду ядра. Значення енергій E квантів при переходах можна отримати враховуючи, що $k = E/(h \cdot c)$, де h – стала Планка, c – швидкість світла. Стала екранування σ залежить від типу оболонки і практично не залежить від заряду ядра, тобто від типу атома. Їх точні значення є наведені у довідниках. Як видно з рівняння (3.1), корінь квадратний з хвильового числа є лінійною функцією заряду ядра. Насправді така закономірність справджується з достатньо високою точністю для К та L оболонок, а для вищих оболонок закономірність порушується внаслідок особливостей їх заповнення електронами. Але найважливішим у залежності (3.1) є те, що для будь

якого атома енергія переходів на задану оболонку визначатиметься зарядом його ядра і буде характерна лише для нього.

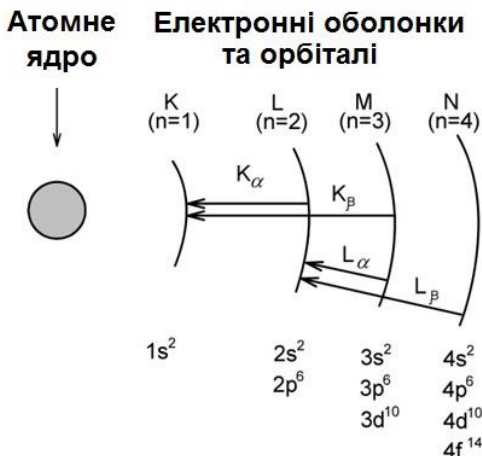


Рис. 3.17. Схема розташування і позначення електронних оболонок атомів та відповідних переходів між ними, що супроводжуються характеристичним випромінюванням (n – головне квантове число. Кількість електронів на кожній оболонці визначається кількістю можливих орбіталей: для $n=1$ одна $1s$ орбіталь; для $n = 2$ – одна $2s$ і три $2p$ орбіталі; для $n = 3$ – одна $3s$, три $3p$ орбіталі, п’ять $3d$ орбіталей; для $n = 4$ – одна $4s$, три $4p$, п’ять $4d$ і сім $4f$ орбіталей. На кожній орбіта лі може бути не більше двох електронів).

Таким чином, при переходах електронів між оболонками (з вищих на нижчі) будуть випромінюватись кванти з частотою характерною для кожного атома (характеристичне випромінювання). Досліджуючи такі спектри можна ідентифікувати атоми. Для того, щоб переходи здійснювались необхідно «вибити» електрон з однієї з найнижчих оболонок. Цього можна досягти опроміненням зразка високоенергетичними електронами, X-променями, γ -квантами, та ін.. Їх енергія має бути рівною або перевищувати енергію зв’язку тих електронів, які необхідно вибити.

У флуоресцентних аналізаторах характеристичне випромінювання отримують внаслідок опромінення зразка X-променями (XRF). На рис. 3.18. показано прилад для X-променевого флуоресцентного аналізу Expert 3L. У електронних мікроскопах

характеристичне випромінювання отримують внаслідок опромінення зразка швидкими електронами. Детектування характеристичного випромінювання можна здійснювати кількома способами. Якщо детектується одночасно весь спектр випромінювання то така методика називатиметься Енергодисперсійним X-променевим аналізом (EDX). Метод дозволяє отримати результат за кілька хвилин. На рис. 3.19. наведено приклад спектру характеристичного випромінювання отриманого для зразка PbCdTe:I методом EDX. Інший спосіб – детектування по черзі інтенсивності на різних довжинах хвилі (WDX або WDS – Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy). Такий спосіб забезпечує вищу точність, але потребує значно більше часу на проведення дослідження. Сучасні прилади дозволяють визначати хімічний склад з використанням даних методик з точністю до ≈ 1 ат.%.



Рис. 3.18. Прилад для X-променевого флуоресцентного аналізу Expert 3L (лабораторія 112 кафедри прикладної фізики КНУВС).

Оскільки електронна мікроскопія дозволяє виявляти об'єкти, але не може забезпечити встановлення їх хімічного складу, то її поєднання з X-променевим спектральним аналізом робить електронні

мікроскопи незамінним інструментом дослідження кристалічних матеріалів. Таким чином можна отримати інформацію про хімічний склад основної та додаткових фаз твердих тіл, співвідношення між компонентами у хімічних сполуках, наявність домішкових елементів, та навіть, нерівномірність розподілу елементів по зразку (рис.3.20).

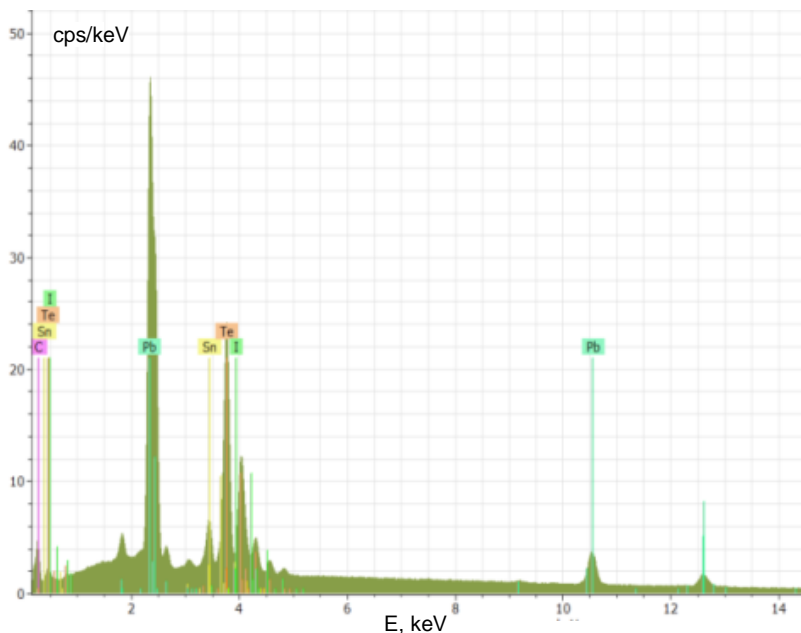


Рис. 3.19. EDX спектр твердого розчину $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te:I$.

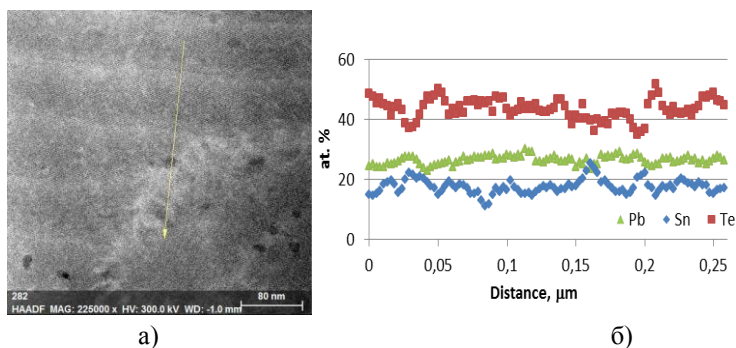


Рис. 3.20. Область кристала $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te:I$ (а) та його хімічний склад (б), визначений методом EDX вздовж відзначеного стрілкою напрямку [5].

X-променева дифракція – метод дослідження кристалічної структури зразків, що базується на дифракції X-променів, зумовленій їх відбиванням від атомних площин кристала. При певних кутах падіння X-променів на кристалічну ґратку буде спостерігатись інтерференція хвиль відбитих від системи паралельних площин. Ці кути визначаються умовою Вульфа-Брегга: $2d\sin\alpha = n\lambda$, де d – міжплощинна відстань, α – кут ковзання, λ – довжина хвилі X-променів, n – цілі числа (рис. 3.21). Реєструючи інтенсивність відбитих променів в залежності від кута падіння (чи ковзання) променів отримуються характерні для конкретного матеріалу дифрактограми (рис. 3.23). При фіксованій довжині хвилі λ , кількість піків на дифрактограмі у хаданому діапазоні кутів, є характерною ознакою конкретної кристалічної структури, а координати піка однозначно визначаються міжплощинними відстанями у цій структурі.

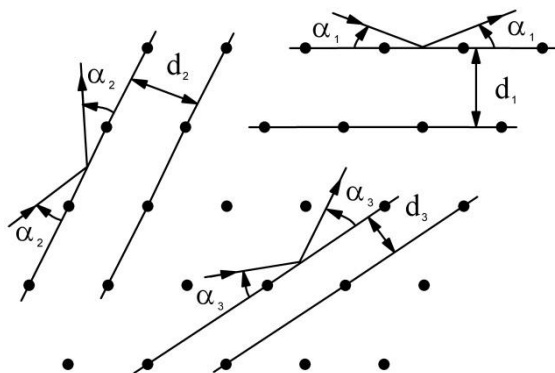


Рис. 3.21. Схема відбивання X-променів від систем паралельних атомних площин кристала різної орієнтації.

Методом X-променевої дифракції можна визначати фазовий склад, тип кристалічної ґратки окремих фаз та їх кількісні параметри, зокрема параметр елементарної комірки. Оскільки точкові дефекти можуть збільшувати чи зменшувати відстані між атомами в своєму оточенні, то дана методика дозволяє також аналізувати і їх вплив на кристалічну структуру. Наприклад, вакансії зазвичай призводять до збільшення параметра елементарної комірки, оскільки атоми навколо них переважно зміщуються від центру вакансій. Точний аналіз кількості точкових дефектів на основі даної методики провести складно, проте

співставляючи дифракційні спектри для різних зразків, можна якісно оцінювати співвідношення між кількістю дефектів у них.

Існує кілька модифікацій методу X-променевої дифрактометрії, що відрізняються типом досліджуваних зразків (монокристал, полікристал, ...) та точністю аналізу. На рис. 3.22 наведено, для прикладу, вигляд сучасного приладу для X-променевого дифракційного аналізу Shimadzu 7000. А на рис. 3.23 наведено отримані дифрактограми кристалів SnTe з різним вмістом домішки Ві. Видно, що для всіх зразків вони практично ідентичні, зокрема, однакова кількість рефлексів, та однакова відстань між ними. Це свідчить про тотожність кристалічних структур. Проте, якщо провести детальний аналіз, то виявиться, що координати піків для одних зразків незначно відрізняються від аналогічних рефлексів інших зразків. Це означає, що при однаковості кристалічних структур міжплощинні відстані є різними. А отже і дефектні підсистеми кристалів відрізняються.



Рис. 3.22. X-дифракційний апарат Shimadzu 7000 (лабораторія 112 кафедри прикладної фізики КНУВС).

На рис. 3.24 наведено залежність параметра елементарної комірки від вмісту домішки вісмуту для наведених на рис. 3.23. зразків. Згідно [9], зменшення параметра елементарної комірки при введенні до 1.5 ат.% Ві зумовлене утворенням вакансій. При вищих концентраціях Ві кількість вакансій зменшується і параметр ґратки починає зростати. Проте, про конкретне числове значення концентрації вакансій з таких даних судити важко.

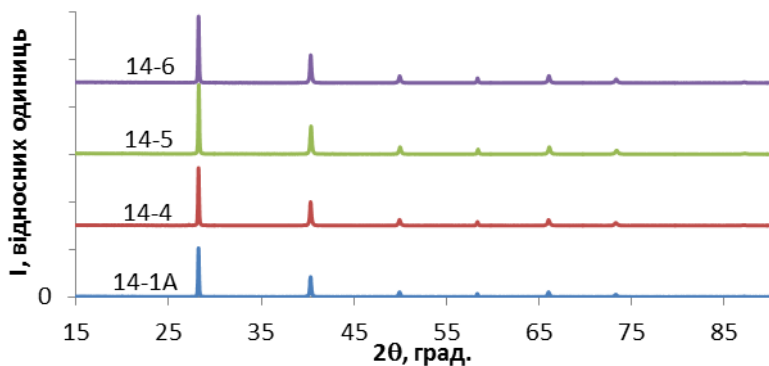


Рис.3.23. Дифрактограми зразків телуриду олова SnTe:Bi з різним вмістом домішки вісмуту. (Зразки 14-1A , 14-4, 14-5, 14-6 містять, відповідно, 0, 1,0, 1,5 та 2,0 ат. % Ві) [9].

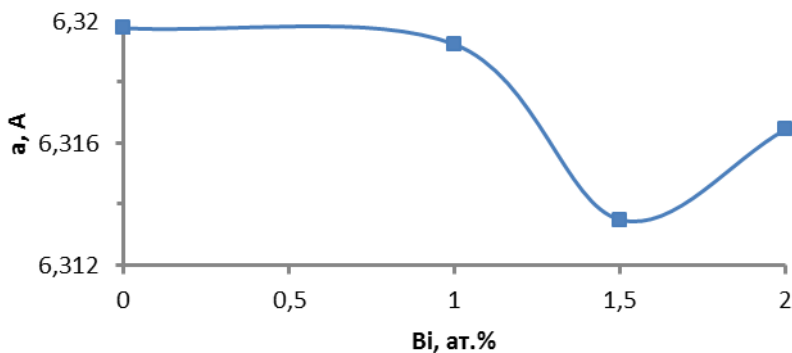


Рис. 3.24. Залежність періоду елементарної комірки SnTe:Bi від вмісту домішки Ві [9].

Якщо у кристалі присутня додаткова фаза то крім піків, що відповідають відбиванню від площин кристалічної ґратки основної речовини будуть спостерігатися додаткові. На рис. 3.25 показано дифрактограму з виявленими додатковими фазами чистого Pb, Te та PbO у кристалі PbTe. Два піки значної інтенсивності належать телуриду свинцю, а незначної інтенсивності – вищезгаданім фазам. Даний зразок був отриманий у дуже нерівноважних термодинамічних умовах і, вочевидь, не всі компоненти встигли прореагувати з утворенням сполуки PbTe. Натомість, вони згрупувались, утворивши об'ємні дефекти. Оксид свинцю міг утворитися внаслідок недостатньої герметичності системи при синтезі. Внаслідок цього, кисень, що міститься в повітрі, прореагував з компонентами з утворенням оксидів.

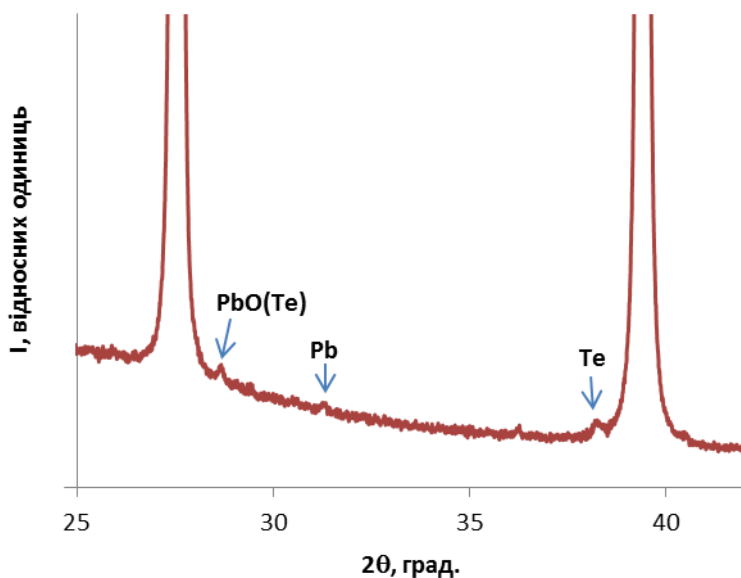


Рис. 3.25. Дифрактограма PbTe з додатковими фазами Pb, Te та PbO.

У випадку нанорозмірних 3D-дефектів (нановключень додаткових фаз) на основі дифрактограми може бути визначений їх розмір. Для цього аналізуються не лише кути при яких відбувається відбивання, але й структура самого відбитого рефлексу. Також є можливість дослідження дислокацій у кристалах з використанням даної методики.

3.3. Оптична спектроскопія

Спектроскопія – група методів дослідження енергетичної структури речовини, що базується на аналізі інтенсивностей електромагнітних хвиль (ГЧ, видимого чи УФ діапазону) які відбилися від досліджуваного зразка (спектри відбивання) чи пройшли крізь нього (спектри пропускання), або були згенеровані внаслідок явища люмінесценції.

Як вже було обговорено у другому розділі, утворення дефектів зумовлює утворення додаткових енергетичних рівнів на фоні енергетичного спектру бездефектного (ідеального) кристалу. Взаємодія зразка з електромагнітними хвилями призводить до переходів електронів між енергетичними рівнями з наступним випромінюванням квантів енергії яких відповідає відстаням між рівнями. Аналізуючи спектр отриманого випромінювання можна визначати взаємне розташування енергетичних рівнів дефектів. Зазвичай, для генерації такого випромінювання, кристал опромінюють лазером енергія квантів якого більша за ширину забороненої зони досліджуваного матеріалу. При цьому, електрони переводяться з зони валентної у зону провідності (рис. 3.26, а). Після припинення дії лазера електрони повертаються у свій рівноважний стан. Але, повернення відбувається не лише відразу з зони провідності у валентну, але й через локалізовані енергетичні рівні зумовлені дефектами. Кожен акт переходу супроводжуватиметься випромінюванням квантів з певною енергією. Спектральний склад світлового випромінювання представляють у вигляді залежності яскравості люмінесценції I від довжини хвилі, частоти чи енергії (рис. 3.26, б.). Схема проведення такого експерименту представлена на рис. 3.27.

Слід зазначити, що локалізовані рівні можуть утворюватись як точковими дефектами, так і дефектами інших розмірностей, зокрема дислокаціями і границями зерен. Інтенсивність випромінювання буде залежати від концентрації локалізованих енергетичних рівнів створених дефектами та ймовірності переходу. Остання визначається на основі квантових розрахунків.

Метод дозволяє дуже детально ідентифікувати зміни у енергетичній структурі кристалів при утворенні дефектів. Проте встановлення відповідності між конкретною спектральною лінією і

конкретним дефектом пов'язане з певними труднощами. Оскільки часто наперед невідомо яким саме дефектом зумовлений той чи інший локалізований енергетичний рівень.

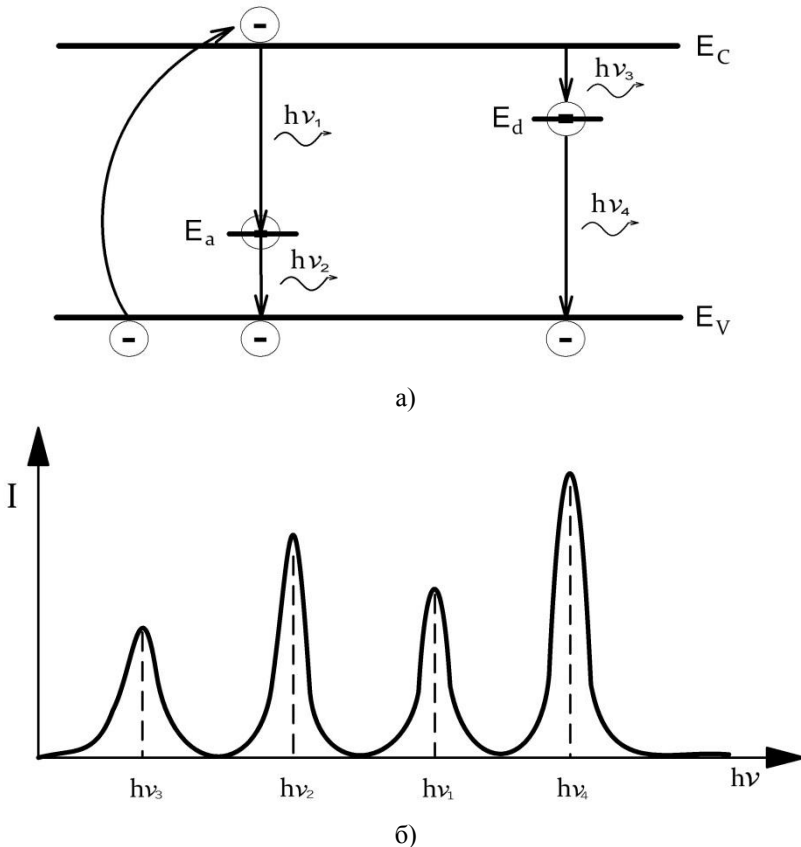


Рис. 3.26. Схеми можливих переходів у кристалі з локалізованими рівнями дефектів (а) та формування спектру випромінювання такого кристала (б).

Варто зазначити, що важливим аспектом аналізу оптичних спектрів є врахування участі у випромінювальних процесах екситонів та фононів [10]. Переведення електронів з валентної зони в зону провідності призводить до утворення вільного електрона та вільної дірки. Проте, можливим є випадок коли енергії недостатньо для утворення вільних e^- і h^+ , але достатньо, щоб утворити зв'язану пару

електрон-дірка – екситон. Така пара утворює додаткові енергетичні рівні в забороненій зоні. А отже переходи електронів з зони провідності у валентну після збудження лазером можуть проходити і через ці рівні.

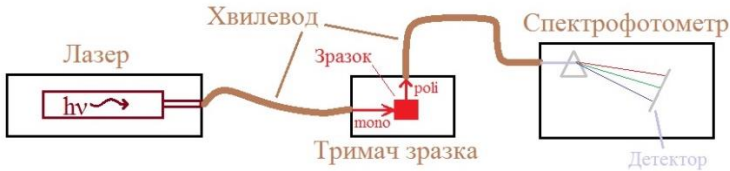


Рис. 3.27. Схема системи для дослідження спектрів фотолюмінесценції.

Участь фононів у процесах випромінювання полягає в тому, що при переході електронів з вищого енергетичного локалізованого рівня E_1 на нижчий E_2 може відбутись випромінювання не лише фотона з частотою ν , що відповідає умові $E_1 - E_2 = h\nu$, а й фотона з частотою ν^* і фонона з частотою ω одночасно. При цьому повинна виконуватись умова $E_1 - E_2 = h\nu^* + h\omega$. Енергії фононів – квантів коливань кристалічної ґратки, зазвичай є значно меншими за ширину забороненої зони. І часто переходи між рівнями можуть відбуватись з випромінюванням кількох фононів одночасно.

На рис. 3.28 наведено спектри фотолюмінесценції кристалів CdTe з різними схемами отримання та очистки. Вузька смуга при 1.58 eV зумовлена вільним екситоном (BE). Смуга позначена Y спричинена наявністю дислокацій у кристалі. Між ними, зокрема у спектрі «б», є смуга зумовлена наявністю домішки Li у кристалі. А от широка смуга у спектрі «а», яка насправді складається з кількох окремих, зумовлена випромінювальним переходом між двома точковими дефектами (DA) та участю в цих переходах поздовжніх оптичних фононів (LO).

Енергії фононів та екситонів для довільного кристала можуть бути визначені з окремих досліджень чи розраховані теоретичними методами. І тоді при ідентифікації дефектів, на основі спектрів випромінювання, використовуватись як наперед відомі параметри. З іншого боку, наявність самих дефектів може дещо впливати на числові значення енергій цих квазічастинок. Таким чином, попри високу

чутливість до наявності дефектів, що є вагомою перевагою методу, аналіз оптичних спектрів є досить складною задачею.

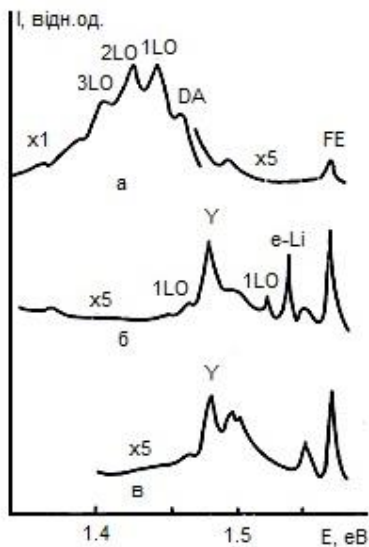


Рис. 3.28. Спектр фотолюмінесценції полікристалічного CdTe в околі 1,45 еВ: а – відразу після вирощування з вихідних компонент Cd і Te, що пройшли один цикл очистки; б – після відпалу вирощеного матеріалу в атмосфері Cd протягом 48 год; в – відразу після вирощування з вихідних матеріалів Cd і Te, що пройшли три цикли очистки [11].

3.4. Ефект Холла

Ефект Холла – виникнення електрорушійної сили (е.р.с. Холла) на протилежних гранях зразка через який протікає електричний струм, а перпендикулярно до нього накладене магнітне поле (рис. 3.29). Носії струму (вільні електрони чи дірки) будуть відхилятися магнітним полем від прямолінійних траєкторій створюючи на протилежних гранях зразка позитивний чи негативний заряд. Вимірюючи величину е.р.с. Холла (контакти V_y на рис. 3.29), при відомому струмі I , спаді напруги на зразку V_x та індукції B магнітного поля можна визначити концентрацію носіїв n , їх рухливість μ та електропровідність σ загалом. Це один з найбільш інформативних методів дослідження впливу електрично-активних дефектів на властивості зразка, оскільки концентрація носіїв функціонально пов'язана з концентрацією точкових дефектів у кристалі. Схема дослідження ефекту Холла представлена на рис. 3.30.

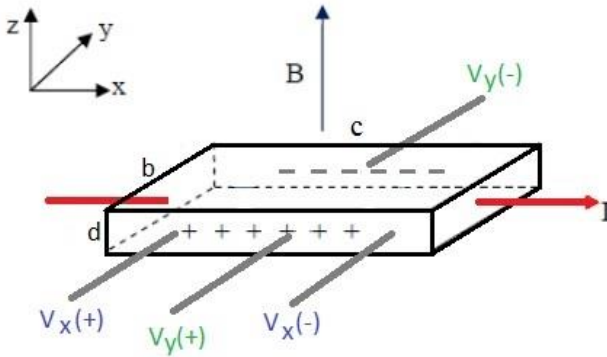


Рис. 3.29. Схема вимірювань при дослідженні ефекту Холла чотиризондовим методом. Параметри матеріалу визначаються за

наступними формулами: $\sigma = \frac{c}{bd} \frac{I}{V_x}$ – питома електропровідність,

$R_H = d \frac{V_y}{I} \frac{1}{B}$ – коефіцієнт Холла, $\mu_H = \sigma R_H = \frac{c}{b} \frac{V_y}{V_\sigma} \frac{1}{B}$ – холлівська

рухливість. $n_H = \frac{A}{eR_H}$, A – холл-фактор.

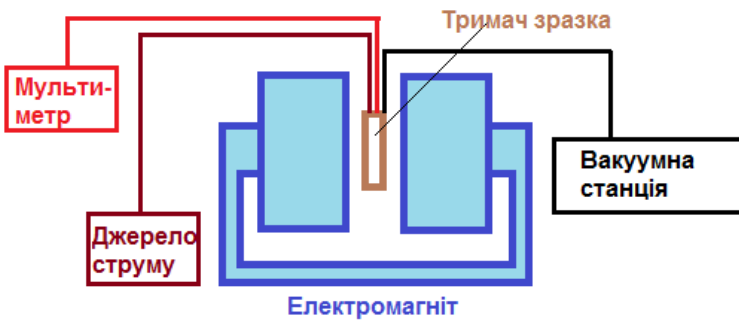


Рис. 3.30. Схема дослідження ефекту Холла.

Як вже обговорювалось у другому розділі, при утворенні дефектів відбувається руйнування зв'язків між атомами, які характерні для ідеального кристала. Внаслідок цього частина електронів може виявитись «не потрібною» для формування нових зв'язків атомами в околі дефекту. Ці електрони стають слабо зв'язані з атомними

серцевинами і легко можуть під дією електричного поля пересуватися кристалом. Тобто разом з власними носіями, отриманими внаслідок переходу електронів з валентної зони в зону провідності, вони будуть носіями електричного струму. Можливий також випадок, коли утворення дефекту призводить до виникнення у валентній зоні вільних дірок, які також приймають участь у електропровідності. Таким чином дефекти можуть збільшувати концентрацію електронів чи дірок в матеріалі.

На рисунку 3.31 схематично суцільною лінією показана типова залежність логарифму концентрації носіїв у напівпровіднику від оберненої температури. Її умовно можна поділити на три ділянки: 1 – область власної провідності; 2 – область виснаження домішки; 3 – область домішкової провідності. Загальна тенденція зміни кількості носіїв у кристалі при підвищенні температури така: при низьких температурах вільні електрони будуть утворюватись переважно внаслідок йонізації дефектів, оскільки енергія їх йонізації є меншою ніж ширина забороненої зони. Ймовірність йонізації власних носіїв при цих температурах є малою. З підвищенням T все більша кількість дефектів буде йонізуватись і, відповідно, концентрація вільних носіїв зростатиме (область домішкової провідності). При певній температурі всі дефекти чи домішкові атоми будуть йонізовані і

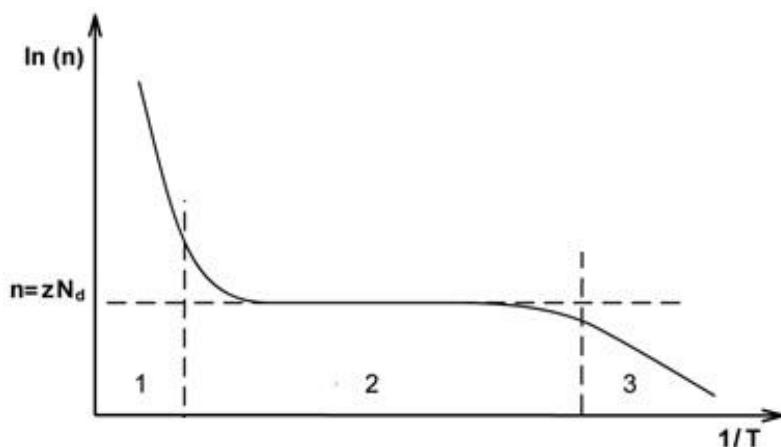


Рис. 3.31. Схема типової залежності концентрації вільних носіїв заряду в напівпровіднику від температури представлена в координатах $\ln(n)$ - $1/T$ (графік Арреніуса).

збільшення температури не змінюватиме концентрації носіїв (область виснаження домішки). При деякій високій температурі теплова енергія буде достатньою для перекидання електронів з валентної зони у зону провідності і їх концентрація різко збільшуватиметься з ростом T (область власної провідності).

Таким чином, спостерігаючи на експерименті область виснаження домішки можна легко визначити концентрацію дефектів у кристалі. З інших ділянок температурної залежності $n(T)$ можна отримати ширину забороненої зони чи енергію йонізації домішки. Про це детально буде обговорено у наступних темах.

На рис. 3.32 наведено залежність концентрації дірок від оберненої температури для серії зразків твердих розчинів $PbAgSnTe$ різного хімічного складу в діапазоні температур, що відповідають області виснаження домішки. Таким чином можна стверджувати про кількість дефектів у них.

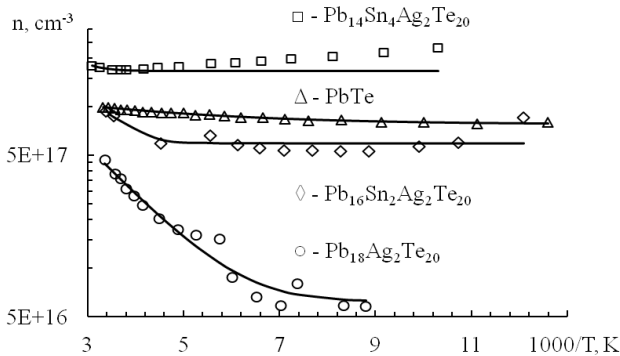


Fig. 3.32. Температурна залежність холлівської концентрації для твердих розчинів $PbSnAgTe$ різного складу [12].

Варто зазначити, що окрім концентрації носіїв при дослідженні ефекту Холла отримується і інформація про рухливість вільних носіїв заряду. За температурною залежністю рухливості можна робити висновки про наявність чи відсутність дефектів, які впливають на рух носіїв заряду. Так, якщо $u(T)$ зростаюча функція, то це свідчить про те, що домінуючим механізмом розсіювання носіїв заряду є розсіювання на дефектах. Якщо $u(T)$ спадає – домінує розсіювання носіїв на фонах. На рис. 3.33 наведена температурна залежність $u(T)$ для твердого розчину $PbSnAgTe$. На основі його аналізу можна

стверджувати, що дефекти здійснюють визначальний вплив на рух носіїв до температури ≈ 150 К. в даному випадку даними дефектами були границі зерен. При вищих Т роль дефектів є другорядною.

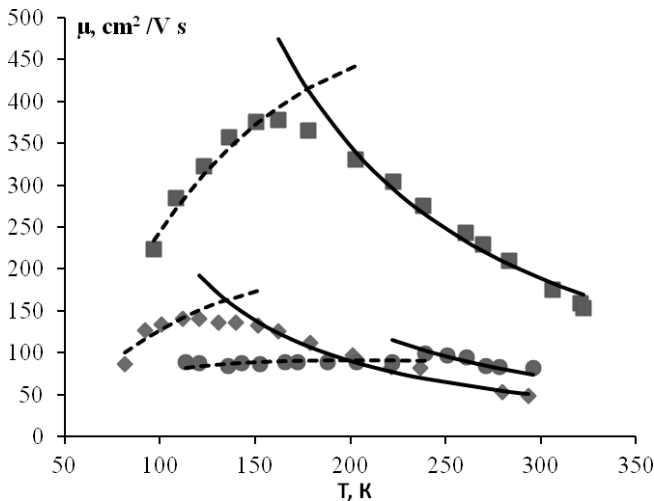


Рис. 3.33. Залежність холлівської рухливості носіїв у тонких плівках твердих розчинів різного хімічного складу осаджених на підкладки слюди-мусковіт (■ – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, ♦ – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, ● – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_{14}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$). Точки – експеримент, криві – модельні розрахунки: штриховані криві – модель розсіювання носіїв на границях зерен, суцільні криві – на фонах [13].

Попри високу інформативність описаного методу, йому притаманні і ряд недоліків. По перше, не можна отримати ніяку інформацію про електронейтральні дефекти, хоча часто їх концентрації бувають більшими ніж концентрації йонізованих дефектів. По друге, якщо у кристалі є два донорні типи дефектів (наприклад вакансія і домішковий атом) то ми не зможемо розділити їх вплив. А концентрація отримана з області 2 буде сумою концентрацій цих дефектів помноженій на їх зарядові стани. І, по третє, з експерименту реально вираховується не концентрація носіїв а різниця концентрацій електронів і дірок n-р. І лише якщо одна з цих концентрацій значно переважає іншу, настільки, що нею можна знехтувати, то переважаюча складова визначається достатньо точно. А у випадку $n \approx p$ розрахунок значно ускладнюється. Крім того, при

цьому варто враховувати, що і n , і p визначатимуться всіма дефектами донорного чи акцепторного типу присутніми у кристалі.

Отже, як і у випадку оптичної спектроскопії, існує неоднозначність у ідентифікації дефектів. Оскільки задана концентрація електронів може досягатись йонізацією кількох різних типів дефектів одночасно. Дана проблема зазвичай вирішується шляхом моделювання дефектних підсистем кристалів з відповідним розрахунком концентрацій різних типів дефектів та сумарної концентрації електронів чи дірок які вони створюють. Тоді співставляючи експериментально виміряну концентрацію носіїв з отриманою при моделюванні можна робити висновок про наявність тих чи інших типів дефектів.

Література

1. <https://www.jeol.com/products/scientific>.
2. I.V. Horichok, M.O. Galushchak, O.M. Matkivskyj, I.P. Yaremij, R.Ya. Yavorskyj, V.S. Blahodyr, O.I. Varunkiv, T.O. Parashchuk. Thermoelectric Properties of Nanostructured Materials Based on Lead Telluride // JNEP. – 2017. – V.9, N.5. – pp. 05022-1 - 05022-7.
3. Прокопів В.В., Галушчак М.О., Горічок І.В., Парашук Т.О., Матківський О.М., Бачук В.В., Дзумедзей Р.О. Термоелектричні властивості і дефектна підсистема гетерофазних матеріалів на основі плюмбум телуриду з домішкою сурми // Фізика і хімія твердого тіла – 2019 – Т.20, №2 – С149-155.
4. Палатник Л.С.. Структура і фізичні властивості твердого тіла. Лабораторний практикум. Київ. Вища школа. 1983. 264 с.
5. Ya. Saliy, L. Nykuryu, G. Sempura, O. Soroka, T. Parashchuk, I. Horichok. Periodic nanostructures induced by point defects in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ // Physics And Chemistry Of Solid State V. 24, No. 1 (2023) pp. 70-76. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.70-76>
6. Dongrui Liu et al. Lattice plainification advances highly effective SnSe crystalline thermoelectrics (Supplementary Materials). *Science*. 2023. 380. 841. DOI: 10.1126/science.adg7196.
7. Nguyen V. Q., Trinh T.L., Chang Ch., Zhao L.-D., Nguyen Th. H., Duong V.Th., Duong Anh T., Park J.H., Park S., Kim J., Cho S.

- Unidentified major p-type source in SnSe: Multivacancies. *NPG Asia Materials*. 2022. 14:42. <https://doi.org/10.1038/s41427-022-00393-5>
8. Блохін М.А.. Фізика рентгенівських променів. М. Державне видавництво техніко-теоретичної літератури. 1953. 518 с.
 9. Фреїк Д.М., Мудрий С.І., Горічок І.В., Прокопів В.В., Матківський О.М., Арсенюк І.О., Криницький О.С., Бойчук В.М.. Термоелектричні властивості легованого вісмутом станум телуриду SnTe:Bi. *УФЖ*. 2016. V. 61, N.2. С.161-165.
 10. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут С.В., Борисик М.М.. *Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості*. К.. Іван Федоров, 2000. 198 с.
 11. Корбутяк Д.В., Крилюк С.Г., Крюченко Ю.В., Вапняк І.Д.. Особливості фотолумінесценції компенсованих монокристалів CdTe:Cl (огляд). *Оптоелектроніка і напівпровідникова техніка*. 2002. Т. 37. С. 23-40.
 12. Saliy Ya. P., Horichok I.V., Dzumedzey R.O.. Temperature dependencies of electrical properties of thin films based on solid solutions PbSnAgTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2020. Т.21, N.4. С. 640-644.
 13. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Yaremiy I.P., Mokhnatskyi M.L., Yavorskyu Ya.S.. Kinetic Phenomena and Thermoelectric Properties of Polycrystalline Thin Films Based on PbSnAgTe Compounds. *Journal of nano- and electronic physics*. 2017. 9(5). 05004. ([https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05004](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05004)) .

ЧАСТИНА II

ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ: МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ

РОЗДІЛ 4. МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ

4.1. Термодинамічне обґрунтування присутності точкових дефектів у кристалах

Рівноважний стан системи при заданих параметрах визначається мінімумом характеристичного потенціалу. Для кристала, що перебуває при заданій відмінній від нуля температурі характеристичним потенціалом буде вільна енергія F (або вільна енергія Гельмгольца). Таким чином, атомна структура будь-якого кристала при $T > 0$ К відповідає мінімуму вільної енергії F . В загальному випадку вільна енергія визначається як різниця між внутрішньою енергією U та зв'язаною енергією $T \cdot S$, що є функцією ентропії системи:

$$F = U - T \cdot S. \quad (4.1)$$

Тут S – ентропія системи. При $T = 0$ ентропія, згідно з третім законом термодинаміки, рівна нулю, зв'язана енергія дорівнює нулю і $F = U$. Якщо вважати ентропію мірою неупорядкованості системи, то при 0 К безпорядок відсутній і всі атоми розміщуються у відповідних вузлах кристалічної ґратки, що забезпечує мінімум внутрішньої енергії U . При $T > 0$ ентропійний член відмінний від нуля, і в рівноважному стані з найменшою вільною енергією кристал існуватиме з певним рівнем неупорядкованості. Основним елементом розупорядкування у кристалах є власні атомні точкові дефекти, а у напівпровідникових кристалах – додатково ще вільні електрони та дірки. Їх концентрації, і точкових дефектів, і вільних носіїв заряду, можуть бути знайдені шляхом мінімізації вільної енергії як функції від цих концентрацій.

В реальних умовах кристал майже завжди знаходиться під дією зовнішнього тиску P . Тому мінімізувати треба не вільну енергію F , а енергію Гіббса G , яка є характеристичною функцією (потенціалом) при заданих T і P :

$$G = F + PV = U - TS + PV = H - TS, \quad (4.2)$$

де $H = U - T \cdot S$ – ентальпія. Для кристалів часто виконується нерівність $U \gg PV$, а тому $H \approx U$ і $G \approx F$.

Енергію Гіббса кристала можна представити як суму двох складових:

$$G = G_{id} + \Delta G_{def}. \quad (4.3)$$

Тут G_{id} – енергія Гіббса ідеального (бездефектного) кристала, а ΔG_{def} – енергія Гіббса зумовлена утворенням дефектів (або, енергія Гіббса дефектної підсистеми). Символ Δ у цьому рівнянні вказує на зміну відповідної величини бездефектного кристала внаслідок утворення дефектів. В наступних параграфах буде обговорюватись лише енергія Гіббса дефектної підсистеми, тому символ Δ буде опущено.

Використовуючи (4.2), можна записати:

$$\Delta G_{def} = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.4)$$

де ΔH та ΔS – зміна ентальпії та ентропії кристала внаслідок утворення дефектів.

Утворення одного дефекту, наприклад вакансії, в ідеальному присталі вимагає затрати певної енергії на розрив зв'язків між атомом, що видаляється з свого вузла, та навколишніми атомами і видаленням його з об'єму кристала. Ця енергія називатиметься енергією утворення дефекту. Насправді, окрім енергії розриву зв'язків, у енергію утворення дефекту входять і інші складові, про які буде сказано у наступних параграфах. Проте саме енергія розриву зв'язків є найбільш вагомим параметром який визначає числове значення енергії утворення дефекту. Якщо утворення дефектів відбувається у кристалі, що перебуває під дією тиску P , то замість енергії утворення дефекту необхідно аналізувати ентальпію утворення дефекту. Якщо, також, дефекти, наприклад вакансії, знаходяться досить далеко один від одного, то енергія утворення одного дефекту (вакансії) не залежить від наявності і концентрації інших дефектів, оскільки силова взаємодія між ними відсутня. У цьому випадку:

$$\Delta H = h_i \cdot [D] \quad (4.5)$$

h_i – ентальпія утворення одного дефекту, $[D]$ – концентрація дефектів.

Зміна ентропії при утворенні в ідеальному кристалі точкових дефектів може бути визначена за законом Больцмана:

$$\Delta S = k \ln W. \quad (4.6)$$

Тут W – термодинамічна ймовірність кристалічної ґратки, яка може бути розрахована за законами комбінаторики, шляхом визначення кількості можливих способів розташування у ґратці з J вузлами $[D]$ дефектів та $(J - [D])$ власних атомів:

$$W_j = \frac{J!}{(J - [D])! [D]!}. \quad (4.7)$$

Остання формула значно спрощується, якщо використати наближену формулу Стірлінга для факторіалу ($x! \approx x^x e^{-x}$) справедливу при великих x :

$$W_J = \frac{J^J}{[D]^{[D]}(J-[D])^{(N-[D])}}. \quad (4.8)$$

Тоді конфігураційна ентропія:

$$\Delta S = k(J \ln J - [D] \ln [D] - (J - [D]) \ln (J - [D])). \quad (4.9)$$

Якщо кількість дефектів набагато менша кількості вузлів ґратки $J \gg [D]$ то можна отримати простий вираз для конфігураційної ентропії:

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \cdot (J \ln(J) - J - ((J - [D]) \ln(J - [D]) - (J - [D])) - ([D] \ln([D]) - [D])) \approx \\ &\approx k \cdot (J \ln(J) - J - ((J - [D]) \ln(J) - (J - [D])) - ([D] \ln([D]) - [D])) = \\ &= k \cdot (J \ln(J) - J - (J - [D]) \ln(J) + J - [D] - [D] \ln([D]) + [D]) = \\ &= k \cdot (J \ln(J) - J \ln(J) + [D] \ln(J) - [D] \ln([D])) = \\ &= k \cdot ([D] \ln(J) - [D] \ln([D])) = \\ &= k \cdot [D] (\ln(J) - \ln([D])). \end{aligned} \quad (4.10)$$

Таким чином, отримаємо:

$$\Delta S = k \cdot [D] \ln \left(\frac{J}{[D]} \right). \quad (4.11)$$

На рис. 4.1 наведено графіки $S([D])$, побудовані за формулами, що отримані в різних наближеннях. Видно, що використання формули Стірлінга і формули (4.9) практично не впливає на точність розрахунку ентропії. А от використання формули (4.11) буде справедливим для концентрацій дефектів вдесятеро менших за концентрацію вузлів кристалічної ґратки (для достатньо точних розрахунків цю формулу використовують при умові, що $J/[D] > 100$).

Збільшення кількості дефектів у кристалі призводить до росту ентальпійного доданка у виразі (4.4), що, як наслідок, веде до збільшення енергії Гіббса кристала. З іншого боку, утворення дефектів призводить до збільшення ентропії кристала ΔS і зв'язаної енергії $T \cdot \Delta S$, яка входить у вираз (4.4) з від'ємним знаком, що призводить до зменшення енергії Гіббса кристала. При низьких концентраціях дефектів зв'язана енергія перевищує за модулем ентальпію. За певної концентрації обидва доданки врівноважують один одного,

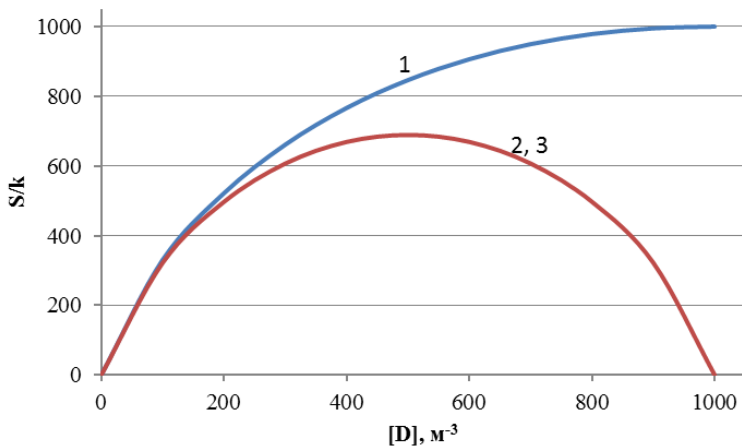


Рис. 4.1. Залежність приведеної ентропії від концентрації дефектів для гіпотетичного кристала з $J = 1000 \text{ м}^{-3}$ отримана в різних наближеннях:

$$1 - S = k[D](1 + \ln \frac{J}{[D]}); \quad 2 - S = k \ln \frac{J!}{(J - [D])! [D]!};$$

$$3 - S_j = k(J \ln J - \sum [D] \ln [D] - (J - \sum [D]) \ln (J - \sum [D])).$$

а при подальшому збільшенні $[D]$ ентальпія перевищує зв'язану енергію (рис. 4.2). Концентрація дефектів, що відповідає мінімуму на графіку величини $\Delta G_{\text{def}} = \Delta H - T \cdot \Delta S$ називається рівноважною, і їх утворення сприяє стабільності кристалічної структури, оскільки повна G такого кристалу є меншою за G_{id} ідеального кристалу. Будь яка інша концентрація дефектів, що не відповідає мінімуму G , називається нерівноважною і може змінюватись з часом, зумовлюючи нестабільність фізичних властивостей кристала.

Наявність мінімуму у функціональній залежності $G([D])$ визначає один з методів чисельного розрахунку рівноважних концентрацій дефектів – пошук екстремуму $\Delta G_{\text{def}}([D])$. На основі отриманих вище виразів можна записати:

$$\Delta G_{\text{def}} = h_1 [D] - T \cdot k [D] \ln \left(\frac{J}{[D]} \right) \quad (4.12)$$

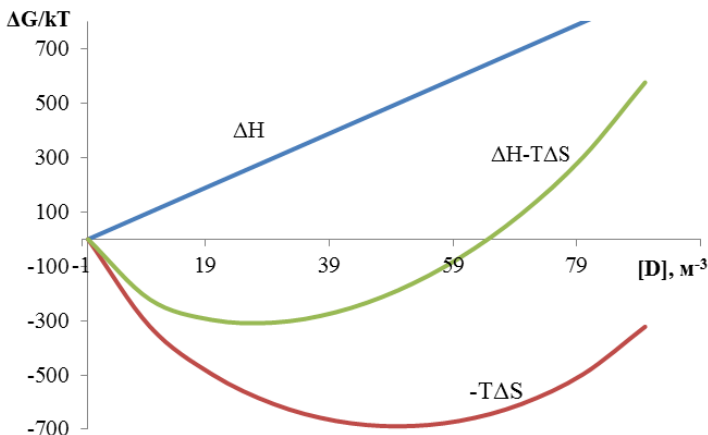


Рис. 4.2. Зміна ентальпії ΔH , зв'язаної енергії $T \cdot \Delta S$ та вільної енергії $\Delta G_{\text{def}} = \Delta H - T \cdot \Delta S$ дефектної підсистеми для гіпотетичного кристала з $J = 1000 \text{ м}^{-3}$. Розрахунок наведено в одиницях kT . Ентальпія утворення дефекту приймалась рівною $h_i/kT = 10$. ΔS розраховувалась за формулою (4.9).

Похідна по концентрації дефектів:

$$\frac{dG_{\text{def}}}{d[D]} = h_i - T \cdot k \left(\ln \left(\frac{J}{[D]} \right) + [D] \frac{1}{\left(\frac{J}{[D]} \right)} \left(- \frac{J}{[D]^2} \right) \right) = h_i - T \cdot k \left(\ln \left(\frac{J}{[D]} \right) - 1 \right) \quad (4.13)$$

Прирівнюючи її до нуля для відшукування координат мінімуму, отримаємо:

$$h_i - T \cdot k \left(\ln \left(\frac{J}{[D]} \right) - 1 \right) = 0,$$

$$h_i = kT \left(\ln \left(\frac{J}{[D]} \right) - 1 \right),$$

$$\frac{h_i}{kT} + 1 = \ln \left(\frac{J}{[D]} \right),$$

$$-\left(\frac{h_i}{kT} + 1\right) = \ln\left(\frac{[D]}{J}\right),$$

$$\frac{[D]}{J} = e^{-\left(\frac{h_i}{kT} + 1\right)}. \quad (4.14)$$

Зазвичай, h_i становить близько 1 eV і більше, тоді як доданок kT навіть при 1000 K менший за одиницю ($\approx 0,09$ eV). Таким чином h_i/kT значно більший за одиницю, а тому одиницею в експоненті (4.14) можна знехтувати. Тоді, концентрація дефектів може бути розрахована як:

$$[D] = J \cdot e^{-\frac{h_i}{kT}} \quad (4.15)$$

Отже концентрація дефектів суттєво залежить від ентальпії їх утворення. Великим ентальпіям утворення дефектів відповідатимуть низькі концентрації точкових дефектів, і навпаки. Для більшості кристалів концентрації власних точкових дефектів не перевищують значень $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При концентрації вузлів кристалічної ґратки близько $10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$ це означатиме, що на один дефект припадає 100000 впорядковано розміщених атомів. Зокрема, такі значення характерні для сполук A^2B^6 . Проте, наприклад для деяких сполук групи A^4B^6 , концентрації дефектів можуть становити близько 10^{21} см^{-3} . Тобто, приблизно 1 дефект на кожні 100 впорядковано розміщених атомів.

4.2. Теплова генерація точкових дефектів

В кристалах, як відомо, при $T > 0$ K атоми коливаються навколо своїх рівноважних положень. При низьких температурах ці коливання можна розглядати як гармонічні, оскільки характер взаємодії між атомами близький до параболічного. З підвищенням температури амплітуда коливань атомів зростає і починають проявлятися ефекти ангармонізму. Одним із таких ефектів є флуктуація енергії – відхилення енергії атомів від деякого середнього значення. В результаті цього довільний атом може набувати енергії, достатньої, наприклад, для виходу з вузла кристалічної ґратки, тобто для утворення дефекта. З підвищенням температури зростає амплітуда теплового руху і величина флуктуацій енергії, а отже, й концентрація дефектів.

Флуктуації в кристалі взагалі і енергетичні зокрема є виникають спонтанним колективним ефектом, в якому бере участь значна кількість атомів, а не один вибраний, який покинув вузол. Той факт, що саме вибраний атом покинув вузол, означає, що максимум флуктуації відбувся в області його локалізації. Зрозуміло, що таке явище могло трапитись з іншими довільними атомами.

Тверде тіло, яке складається з великої кількості частинок, є статистичною системою, для якої можна спостерігати тільки середні значення величин, які характеризують цю систему: енергія, густина та ін. Флуктуації, як було сказано, є відхиленням енергії від свого середнього значення. Середні відхилення від середнього значення енергії можна записати:

$$\overline{\Delta\varepsilon} = \overline{\langle \varepsilon - \bar{\varepsilon} \rangle} . \quad (4.16)$$

Обчислюючи цей вираз отримаємо:

$$\overline{\Delta\varepsilon} = \bar{\varepsilon} - \overline{\langle \varepsilon \rangle} = \frac{\int \varepsilon \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} - \bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon} = 0 \quad (4.17)$$

Тут дробом представлено стандартний вираз для розрахунку середнього значення статистичної величини, а також враховано, що середнє значення від середнього дорівнює тому ж середньому значенню. Отже, з (4.17) слідує, що середнє відхилення від середнього значення енергії дорівнює нулю. Такий результат можна було очікувати. Якщо відхилення розподілені випадково, то кількість відхилень в обидві сторони однакова і в середньому вони повинні врівноважити одне одного. Інший результат буде отримано, якщо усереднити квадрат відхилення від середнього:

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = \overline{\langle \varepsilon - \bar{\varepsilon} \rangle^2} = \frac{\int \varepsilon^2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} - 2\bar{\varepsilon} \cdot \frac{\int \varepsilon \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} + \bar{\varepsilon}^2 = \overline{\varepsilon^2} - 2\bar{\varepsilon}^2 + \bar{\varepsilon}^2 = \overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2 \quad (4.18)$$

Тобто, середнє квадратичне відхилення енергії від середнього відмінне від нуля. Саме середнє квадратичне відхилення і називається флуктуацією енергії. Формула (4.18) показує, що флуктуація енергії

дорівнює різниці між середнім значенням квадрата енергії і її середнім значенням піднесеним до квадрата.

Флуктуації пов'язані з макроскопічними величинами, що характеризують дану систему. Згідно [1]:

$$\overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2 = C_V kT^2 \quad (4.19)$$

Приймаючи $C_V = 3 R = 3 N_A k$:

$$\begin{aligned} \overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2 &= C_V kT^2 = 3N_A k^2 T^2 \\ &\approx 3 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 1,4^2 \cdot 10^{-46} \cdot 9 \cdot 10^4 = 3,17 \cdot 10^{-17} \text{ (Дж}^2 \text{/моль}^2\text{)} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Якщо знайти корінь квадратний з даної величини і, умовно, розділити її з розрахунку на атом то отримаємо число $\approx 0,1 \cdot 10^{-31}$ Дж/атом або $\approx 0,6 \cdot 10^{-12}$ еВ/атом. Це практично «нуль» порівняно з енергією, що припадає на зв'язок атома з його сусідами (близько 1 еВ). Тобто величина не суттєва з точки зору стійкості кристалів. Але на один моль це енергія $\approx 0,6 \cdot 10^{-8}$ Дж ($0,4 \cdot 10^{11}$ еВ !). Цього більш ніж достатньо для утворення точкового дефекту у певному місці кристалу. І при підвищенні температури вона буде зростати, що в свою чергу призводитиме і до росту ймовірності утворення дефектів.

Може видатись, що флуктуація енергії здатна призвести до руйнування кристала вцілому. При досягненні температури плавлення приблизно саме це і відбувається. Але при нижчих температурах флуктуації є механізмом стабілізації кристалічної ґратки внаслідок генерації дефектів. Атом, середня енергія якого в певний момент значно перевищує середнє значення, вилітає з свого вузла забираючи цю енергію з ґратки. При цьому, сусідні до утвореної вакансії атоми можуть залишатися у своїх вузлах без збільшення енергії коливань та зберігаючи структуру кристалу. Атом, який вилетів з вузла, може розміститись у міжвузловій позиції ґратки, вийти на поверхню чи зайняти вакантний вузол, утворений іншим атомом. Тобто, генерація і рекомбінація теплових дефектів є динамічним процесом. В наступні моменти часу флуктуація знову може призвести до руху атома, що покинув свій вузол. Отже, точкові дефекти не є статичними об'єктами (хіба що за винятком низьких температур, при яких їх рух енергетично неможливий), вони весь час виникають і зникають у певних місцях, але, важливо, їх середня концентрація в будь який проміжок часу залишається сталою величиною.

Оскільки утворення дефектів потребує витрат певної енергії, величина якої визначається їхнім типом, то з найбільшою ймовірністю

у кристалі утворюватимуться точкові (нульмірні) дефекти, оскільки їх енергії утворення є найменшими і теплової енергії кристалічної ґратки, точніше її флуктуацій, зазвичай достатньо для активації процесів утворення точкових дефектів. Для більшості сполук в інтервалі температур від $0,5 T_{пл}$ до $T_{пл}$, утворення дефектів за рахунок флуктуацій настільки інтенсивне, що вдається досягти рівноважних концентрацій за відносно невеликі інтервали часу. За температур нижче вказаного інтервалу процес досягнення рівноважних концентрацій дефектів може тривати дуже, іноді нескінченно, довго. Для утворення великих розмірних дефектів (дислокації, пори, тріщини та ін.) необхідні значні витрати енергії, тому вони переважно не виникають за рахунок теплових флуктуацій, а відтак є нерівноважними дефектами кристалічної ґратки.

Отже, рівноважні дефекти обов'язково виникатимуть у кристалах при $T > 0$ К. Їх часто описують як елементарні збудження основного стану кристала, яким є стан “ідеальний кристал”. В цьому аспекті рівноважні дефекти кристалічної ґратки розглядаються як квазічастинки, подібно до фононів чи інших квазічастинок у кристалі.

4.3. Бінарні сполуки, область гомогенності і дефекти нестехіометрії

У кристалах, що складаються з двох (бінарні сполуки), трьох (тернарні сполуки) і більше сортів атомів утворення точкових дефектів може бути зумовлене не лише тепловою генерацією, але й внаслідок порушення співвідношення між кількістю різних атомів. Хімічний склад, що відповідає хімічній формулі сполуки, спостерігається тільки для молекул, а також кристалів з молекулярною структурою (наприклад, CO_2 , H_2O). Утворення більшості неорганічних сполук, зазвичай, відбувається без дотримання співвідношення між компонентами, що відповідає хімічній формулі речовини. Як приклад, можна навести оксид чи сульфід заліза, оксид титану. Так, зокрема для FeS на сто атомів сульфуру може припадати від ста до вісімдесяти атомів феруму. Тобто, хімічну формулу сполуки можна записати як $Fe_{1-x}S$, де x змінюється в межах від 0 до 0,2. Аналогічна ситуація і у випадку сполуки $Fe_{1-x}O$. У випадку оксиду титану можна отримати кристали як з нестачею кисню (надлишком титану), так і з нестачею титану (надлишком кисню). Формула сполуки може бути представлена у першому випадку як TiO_{1-x} , а в другому $Ti_{1-x}O$.

Значення x в обох випадках становить близько 0,3. Зрозуміло, що непропорційність кількості атомів зумовлює виникнення значної кількості дефектів, які впливатимуть на властивості таких речовин. Тобто при максимальному значенні $x = 0,2$ для Fe_{1-x}S у кристалі на кожні десять атомів сульфуру і вісім атомів феруму припадатиме дві вакансії феруму.

Для характеристики такого роду речовин використовують поняття стехіометрії (відхилення від стехіометрії), область гомогенності та ін.. Стехіометричним називають склад сполуки, що відповідає такому співвідношенню між його компонентами, як це передбачає будова молекули. Відхилення співвідношення між атомами називають відхиленням від стехіометричного складу (від стехіометрії), а дефекти, що при цьому утворились – дефекти нестехіометрії. Склади, які знаходяться між максимально можливими відхиленнями від стехіометричного складу вбі надлишку одного та іншого компонентів бінарної сполуки, називають областю гомогенності. Відхилення від стехіометрії для кристалів можна вказувати у атомних долях, атомних відсотках або кількості атомів на одиницю об'єму.

При перевищенні x області гомогенності надлишковий компонент не зможе розчинитись у кристалічній ґратці і почне об'єднуватись у окрему фазу (фаза – однорідна частина кристалу). Наприклад, якщо спробувати виростити кристал Fe_{1-x}S з $x = 0,3$, то в результаті буде отримано тверду суміш (негомогенний або двофазний кристал) двох твердих речовин: $\text{Fe}_{1-0,2}\text{S}$ і S . Додаткова фаза зазвичай розподіляється по всьому об'єму у вигляді багатьох окремих крапель. Її відносний об'єм може бути легко оцінений виходячи з кількості надстехіометричного компоненту, а форма, розмір і кількість залежать від багатьох факторів за яких відбувалось отримання кристала.

Ширина області гомогенності залежить від фізико-хімічної природи самої сполуки (розміру атомів, природи хімічного зв'язку та ін..). Наведені приклади FeS та TiO є прикладами сполук з дуже широкою областю гомогенності. В сполуках з сильним, зазвичай іонним чи ковалентним, зв'язком відхилення від стехіометрії не перевищує $x = 0,0001$ в обидва боки. У випадку металічних сполук область гомогенності зазвичай значно ширша. Оскільки більшість напівпровідникових кристалів характеризуються змішаним типом

зв'язків, то з ростом металічної складової, наприклад для сполук A^2B^6 при переході від CdS до CdTe, область гомогенності зростає.

Наявність області гомогенності може бути обґрунтована на основі термодинаміки. Як і у випадку моноатомних кристалів, рівноважний стан бінарної системи визначається мінімумом енергії Гіббса системи. В системі координат $G(x)$, де x – кількість компоненту В у компоненті А, для заданої температури можна побудувати залежності енергії Гіббса для кристала А з домішкою В, кристала В з домішкою А і власне бінарного кристала АВ (рис. 4.3). З термодинаміки відомо, що дві фази при заданих тиску P та температурі T перебувають у рівновазі, якщо хімічні потенціали відповідних компонент у обох фазах рівні. Хімічний потенціал компоненту дорівнює першій похідній від енергії Гіббса по концентрації частинок. Тому, можна записати умову рівноваги фази 1 (кристал АВ) та фази 2 (компонент А чи В), як:

$$(dG/dx)_1=(dG/dx)_2 \quad (4.21)$$

Звідси випливає, що до кривих $G(x)$ для співіснуючих фаз можна провести спільну дотичну:

$$(G-x(dG/dx))_1=(G-x(dG/dx))_2 \quad (4.22)$$

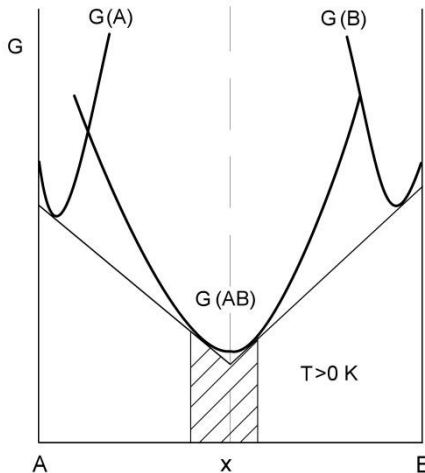


Рис. 4.3. Залежність енергії Гіббса сполуки АВ та співіснуючих фаз А та В від атомного вмісту компоненти А та В (при сталому тиску та температурі).

Вміст компоненту А чи В в бінарній сполуці в точці дотичної визначатиме максимальне відхилення від стехіометрії для кристалу при заданій температурі. Проводячи дотичні до кривих вільної енергії Гіббса за різних температур, можна отримати інформацію про область складів (заштрихована область на рис. 4.3), в межах якої сполука стабільна для всіх Т, тобто, область гомогенності.

В загальному випадку область гомогенності (або існування) сполуки не симетрична відносно стехіометричного складу. На рис. 4.4 наведено приклад області гомогенності для PbTe. Порівняно з наведеними вище FeS чи FeO, для PbTe область гомогенності є дуже вузькою. З рисунка бачимо, що можливі значення x не перевищують 0,00015 ат. част (або 0,015 ат.%). На рис. 4.5 наведено для порівняння фазову діаграму системи Pb-Te. У даному масштабі область гомогенності відповідає прямій вертикальній лінії при складі $Pb_{0,5}Te_{0,5}$.

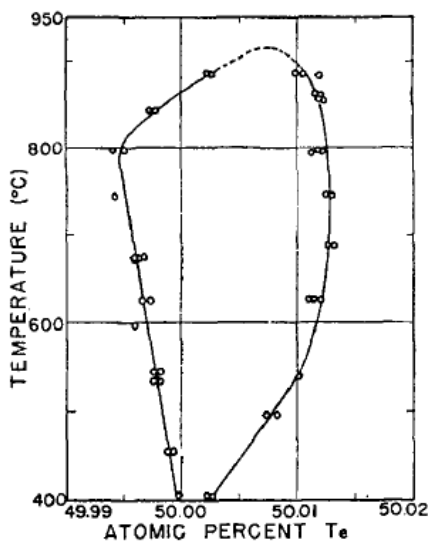


Рис. 4.4. Область гомогенності (Т-Х проєкція фазової діаграми) PbTe [4].

Синтез стехіометричних сполук, зазвичай, є складною задачею і вимагає точного контролю параметрів росту кристалів чи створення додаткових умов, що сприятимуть кристалізації матеріалу без відхилень від стехіометрії. З іншого боку, наявність області гомогенності дає можливість, змінюючи хімічний склад в її межах,

змінювати концентрації дефектів, а отже впливати в процесі отримання кристала на його властивості. Сворюючи матеріал з надстехіометричним вмістом одного з компонентів ми сприяємо утворенню певного визначеного типу (чи кількох типів) дефектів. Так, наприклад, при наявності надстехіометричного телуру у телуриді свинцю найімовірнішими дефектами будуть вакансії Кадмію V_{Pb} , а при наявності надстехіометричного свинцю – вакансії Телуру. Оскільки вакансія Плюмбуму є акцептором, то збільшуючи вміст надстехіометричного телуру в сполучі можна збільшувати концентрацію дірок у матеріалі. Якщо ж вирощувати кристали з надстехіометричним свинцем то можна отримувати матеріал n-типу провідності.

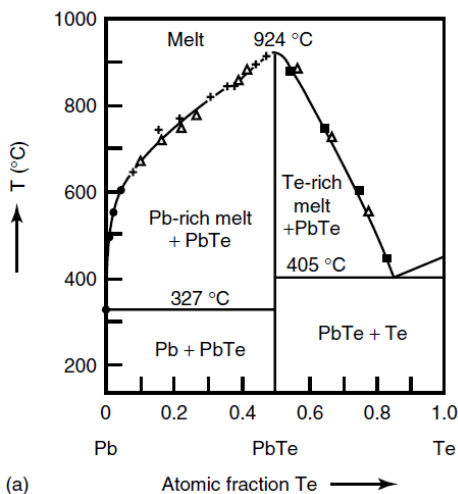


Рис. 4.5. Фазова T-x діаграма системи Pb-Te [5].

4.4. Йонізація дефектів

Йонна та ковалентна модель формування зв'язків і зарядового стану дефектів. Для якісної інтерпретації причин виникнення додаткових вільних електронів чи дірок при утворенні дефекту можна використати модель, що базується на основних положеннях теорії йонного чи ковалентного зв'язків. Для прикладу можна розглянути модель йонного зв'язку у кристалах CdTe, який

кристалізується у структурі цинкової обманки. Телур, який є елементом VI групи Періодичної таблиці елементів, має два вакантні стани на незаповненій $5p$ -орбіталі. Його електрона конфігурація валентної оболонки $5s^2 5p^4$. Кадмій, який є елементом II групи, має два валентні електрони. Його електрона конфігурація валентної оболонки $5s^2$. При утворенні зв'язку з Телуром ці два електрони переходять на вакантну p -орбіталь халькогену. Усі p -орбіталі телуру Te формують валентну зону CdTe. А зона провідності формується з незаповнених s -орбіталей Кадмію Cd.

Якщо утворюється вакансія металу, то два вакантні стани на p -орбіталі Телуру залишаються незаповненими (через відсутність атома Cd, який ці два електрони надавав). Оскільки такий стан (кристала з дефектом) не є «звичним» то ці вакантні рівні зазвичай зміщуються по енергетичній шкалі відносно того положення в якому вони були б, якщо б були заповнені електронами (тобто, при відсутності дефекту). Зазвичай, вони «виштовхуються» з валентної зони у заборонену. Таким чином утворюється два акцепторні рівні у забороненій зоні. Для їх заповнення можуть бути використані два електрони інших атомів кадмію, створюючи таким чином їх недостачу на інших зв'язках, які, в свою чергу, можуть заповнитись електронами ще з іншого атома кадмію. Таким чином створюються дві вільні дірки у валентній зоні.

Як відомо, згідно моделі атома водню, всі p -електрони мають однакову енергію. Тобто енергетичні рівні є вироджені. У атомах з великою кількістю електронів це виродження може зніматися. Аналогічно і у кристалі при утворенні дефекту. Переважно додаткові рівні зумовлені дефектом є не виродженими.

Відстань від цих рівнів до валентної зони називатиметься енергією йонізації акцепторного дефекту. При отриманні електронами з валентної зони енергії, наприклад, теплової, яка чисельно рівна енергії йонізації акцептора, ці електрони можуть бути переведені на акцепторні рівні вакансії металу, ставши локалізованими. Натомість, у валентній зоні виникне дві дірки, що вільно переміщуватимуться кристалом.

У випадку утворення вакансії Телуру атом кадмію не має кому віддати валентні електрони. Внаслідок наявності електричного кристалічного поля, що призводить до відмінної від одиниці діелектричної проникності кристала, енергія зв'язку цих валентних електронів з ядром (точніше, атомною серцевиною) зменшується. У

енергетичному спектрі кристала енергії цих електронів розташовуються зазвичай нижче дна зони провідності. Таким чином отримуємо два донорні рівні у забороненій зоні. При переході цих електронів у зону провідності концентрація вільних носіїв зростатиме.

У випадку моделі ковалентного зв'язку можна провести аналогічні міркування щодо виникнення донорних та акцепторних властивостей власних дефектів у телуридї кадмію. Для цього вважатимемо, що атом Телуру на зв'язки буде віддавати усі шість валентних електронів, а атом Кадмію – два. Сумарно це виходить вісім електронів, тобто по два електрони на кожен з чотирьох зв'язків, що оточує кожен атом. Саме так, як потрібно для утворення ковалентного зв'язку. Умовно, можна сказати, що Телур на кожен з чотирьох зв'язків буде віддавати по півтори електрона, тоді як Кадмій – по половині. Відповідно, при утворенні вакансії телуру в області її локалізації буде два електрони ($4 \cdot 0,5 = 2$ e), які не потрібні для зв'язків і можуть стати вільними. А при утворенні вакансії металу навколишні атоми Телуру потребуватимуть двох додаткових електронів, для заміщення тих, які надавав видалений атом Кадмію. Ці електрони можуть бути «запозичені» з сусідніх зв'язків, що створить у валентній зоні дві дірки.

У наведених міркуваннях спостерігається певна, як може видатись, “несиметричність” у поведінці атомів кадмію і телуру. Атом Кадмію легко віддає електрони при відсутності атомів телуру, тоді як атом Телуру при відсутності атома Кадмію не те, що не віддає електрони які використовувались для зв'язку з Кадмієм, а намагається ці електрони «запозичити» з інших зв'язків. Така закономірність є абсолютно природна і одна з відмінних характеристик атомів металів (Кадмію) і неметалів (Телуру), про яку детально можна ознайомитись в курсах хімії. В літературі часто можна зустріти твердження, що кристалічні структури утворюються внаслідок заповнення катіонами порожнин у ґратках утворених аніонами. Тобто метал та металоїд дійсно не є рівнозначними структурними елементами кристала.

Варто звернути увагу на межі можливого використання моделі йонного чи ковалентного зв'язку для пояснення утворення самих зв'язків та зарядового стану дефектів. Вже зазначалось вище, що серед хімічних сполук, особливо напівпровідникових, рідко можна зустріти «чистий» той чи інший тип зв'язку. Розглянутий тут приклад телуриду кадмію важко поширити, наприклад, на сполуки групи A^4B^6 , зокрема

телурид свинцю. У атома Плюмбуму є 4 валентні електрони. Конфігурація валентних електронів: $6s^26p^2$. Структура, у якій кристалізується РbТе, передбачає шість зв'язків кожного атома з сусідами. Але шести валентних електронів Телуру і чотирьох Плюмбуму не вистачає для формування шести ковалентних зв'язків, на кожен з яких потрібно два електрони. Натомість модель йонного зв'язку легко може бути використана для пояснення донорних чи акцепторних властивостей вакансій. Крім того, сума йонних радіусів Плюмбуму Pb^{2-} та Телуру Te^{2-} дуже добре узгоджується з емпіричним значенням міжатомної відстані у кристалах РbТе. Тобто, модель йонного зв'язку «працює», а ковалентного – ні. Тим не менше, природа зв'язку у РbТе, як відомо, – ковалентно-йонно-металічна.

На основі сказаного можна зробити висновок, що природа хімічного зв'язку є складною і лише в окремих випадках можна використати модель чистого йонного чи ковалентного зв'язку.

Концентрація йонізованих та нейтральних дефектів.

Йонізація донорних (переведення електрона з локалізованого рівня в зону провідності) чи акцепторних (переведення електрона з валентної зони на незаповнений локалізований рівень) дефектів є ймовірнісним процесом і описується статистичними закономірностями. Наприклад, у кристалі утворилась певна кількість вакансій V_A кожна з яких призвела до утворення локалізованого рівня E з електроном, тобто, донорного рівня. Ймовірність того, що електрон при певній температурі знаходиться на цьому рівні визначається функцією Фермі f :

$$f = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \epsilon_F}{kT}}} . \quad (4.23)$$

Тут T – температура, E – енергія локалізованого рівня, ϵ_F – енергія Фермі. Слід зазначити, що числове значення енергії Фермі вважається практично рівним хімічному потенціалу електронів μ , оскільки вони пов'язані співвідношенням $\mu = \epsilon_F + \delta\mu$ у якому другий доданок після знаку рівності є, зазвичай, значно менший за перший. Знаходження електрона на локалізованому донорному рівні означає, що даний дефект є нейонізованим. Ймовірність того що електрон відсутній на даному рівні, тобто дефект йонізується, визначатиметься як:

$$f^* = 1 - f . \quad (4.24)$$

Таким чином при відомій повній концентрації донорних вакансій $[V_A]$, концентрація нейтральних $[V_A^0]$ та йонізованих $[V_A^+]$ визначатиметься:

$$[V_A^0] = [V_A] \cdot f \quad (4.25)$$

$$[V_A^+] = [V_A] \cdot (1-f) \quad (4.26)$$

Зрозуміло, що $[V_A^0] + [V_A^+] = [V_A]$ і $f + f^* = 1$. У випадку акцепторних дефектів присутність електрона на локалізованому рівні акцепторного дефекта означатиме, що дефект йонізований, а відсутність – дефект нейтральний. Тоді

$$[V_A^{1-}] = [V_A] \cdot f, \quad (4.27)$$

$$[V_A^0] = [V_A] \cdot (1-f) \quad (4.28)$$

Таким чином кількість додаткових вільних носіїв (електронів чи дірок) створених дефектами визначається температурою, енергією локалізованого рівні і енергією Фермі (хімічним потенціалом електронів).

4.5. Домішкові дефекти

Точкові дефекти обумовлені наявністю домішкових атомів, тобто атомів, що не є складовими елементами кристала, прийнято називати домішковими. Їх наявність може бути зумовлена або використанням для вирощування кристалів речовин, які вже містять домішки (неконтрольовані домішки), або спеціально вводиться в кристал для впливу на його властивості (такий процес називається легуванням). Наприклад, легуванням можна змінювати концентрацію носіїв заряду чи твердість матеріалу. Важливо, що отримати кристал без домішок взагалі – практично нереальна задача. Будь яка домішка, як і власні дефекти, зменшуватиме енергію Гіббса кристала, а отже її присутність в кристалічній ґратці є енергетично вигідним. Таким чином, контакт кристала, особливо в процесі вирощування, з будь якими матеріалами призводитиме до його «забруднення». Такі елементи, як кисень чи карбон практично завжди присутні у кристалах, навіть якщо використовувати для синтезу компоненти найвищої чистоти. Контроль домішкових дефектів є важливою практичною задачею матеріалознавства.

Як вже зазначалось у п. 1.2 першого розділу, домішкові атоми можуть займати вузлові місця в кристалічних ґратках, стаючи домішками заміщення, або ж розташовуватися в міжвузлових порожнинах, утворюючи домішки вкорінення. У першому випадку утворюються тверді розчини заміщення, а в другому - тверді розчини вкорінення. Утворення атомів вкорінення вимагає відносно великих розмірів міжвузлових порожнин кристалічної структури і невеликого діаметру самого атома домішки. Такий процес зазвичай енергозатратніший ніж утворення твердих розчинів заміщення.

Кількість домішки, що може бути введена в кристал, обмежується її розчинністю – максимальною концентрацією, що може бути введена в кристалічну ґратку. Розчинність домішки змінюється зі зміною температури. У випадку кристалів хімічних сполук також присутня залежність розчинності від відхилення складу від стехіометричного (рис.4.6). Це важливо для вибору температури термічної обробки кристалів.

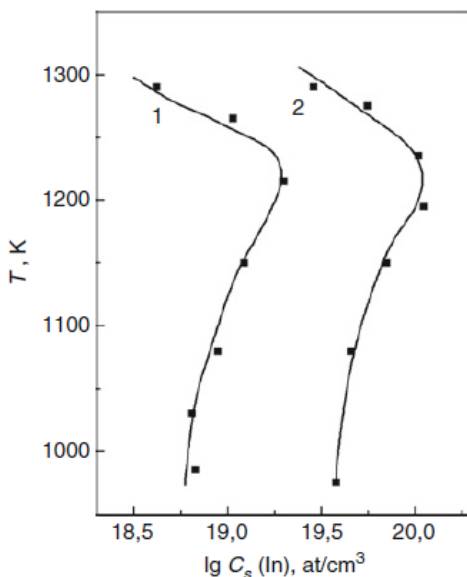


Рис. 4.6. Розчинність індію In в кристалах CdTe [6] при максимальному насиченні кристала кадмієм (вздовж області гомогенності з боку насичення кадмієм) (крива 1) та при складі кристалу, що сублимує конгруентно (крива 2).

Деякі домішки можуть суттєво впливати на властивості матриці. Наприклад, на рис. 4.7 показано, як при введенні різної кількості домішкових атомів Бісмуту Ві у кристал GeTe змінюються межі вмісту Те, що відповідають області гомогенності матеріалу. Так при 0 ат.% Ві межі вмісту телуру становлять від ≈ 50.4 ат. % до ≈ 51.0 ат. %. А при 3 ат.% Ві межі зміщуються і становлять від ≈ 50.8 ат. % до ≈ 51.8 ат. %.

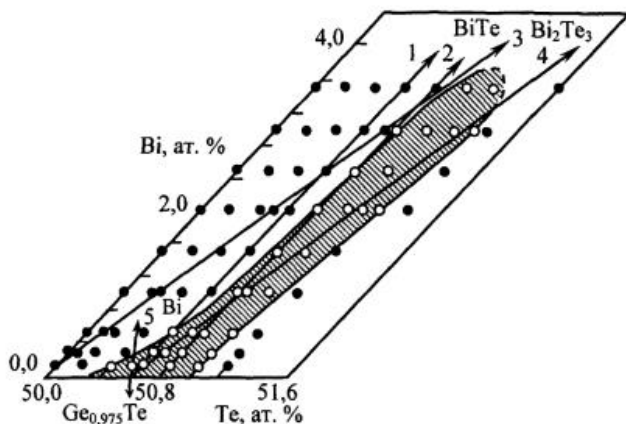


Рис. 4.7. Ізотерма розчинності в системі Ge-Bi-Te при 1043 К [7]. Кола відповідають гомогенному складу матеріалу, круги – негомогенному.

Межі розчинності домішки можна визначати використовуючи X-променевий аналіз. Наприклад, відслідковуючи появу додаткових піків на фоні рефлексів зумовлених кристалічною структурою матеріалу який легують. Інший спосіб – відслідковувати концентраційну залежність параметра елементарної комірки: в області розчинності домішки буде спостерігатись зміна параметра а зі зміною кількості домішки, а за межею її розчинності стала ґратки змінюватись не буде (рис. 4.8).

Основним критерієм при прогнозуванні електричної дії домішки у випадку атомів заміщення є її валентність. Якщо валентність домішкового атома більша за валентність атома якого він заміщує то домішковий дефект буде донором. Якщо навпаки – акцептором. Якщо ж валентності атома домішки і атома матриці однакові (ізовалентні домішки), то найімовірніше, що домішковий дефект буде

нейтральним. Проте існує ряд факторів, що можуть вплинути на йонізацію такої домішки. Їх буде проаналізовано у Розділі 8.

Зазвичай, атоми домішки займають ті позиції кристалічної ґратки, в яких енергія їх утворення є найменшою. Переважно це відповідає заміщенню того атома, валентність якого є ближчою до валентності домішки. Проте у кристалах хімічних сполук часто бувають випадки, коли домішкові атоми майже з однаковою ймовірністю можуть заміщувати різні атоми матриці. Відповідно, в різних позиціях атом домішки може проявляти і донорні, і акцепторні властивості. Такі домішки називають амфотерними.

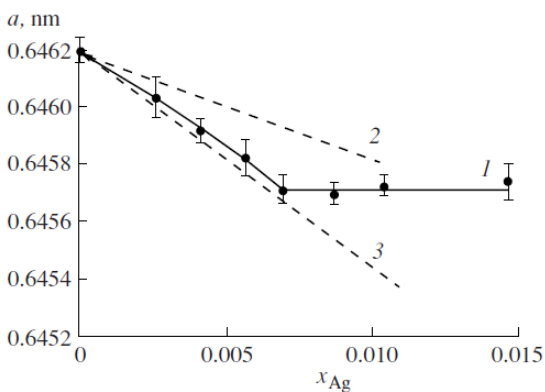


Рис. 4.8. Параметр елементарної комірки твердого розчину $Pb_{1-x}Ag_xTe$. 1 – експериментальні дані, 2 – розрахунок на основі даних про йонні радіуси компонентів, 3 – розрахунок на основі даних про міжатомні відстані молекул Pb-Te та Ag-Te [8].

Прогнозування електричної поведінки домішок вкорінення є складнішою задачею. У більшості випадків такі дефекти проявляють такий же ступінь йонізації як і вільні атоми. Тобто, метали у міжвузлових позиціях будуть донорами, а неметали – акцепторами. Для коректного передбачення ступеня йонізації важливим є взаємне розташування на енергетичній шкалі енергетичних рівнів атомів та дозволених зон кристала. При цьому, варто зазначити, що енергія електронних рівнів атомів суттєво змінюється під дією кристалічного поля. Вияняток становлять d- і f-елементи Періодичної таблиці. Електрони цих оболонок більш локалізовані у порівнянні з s- чи p-

електронами і їх енергії значно менше змінюються під дією кристалічного поля.

4.6. Комплекси дефектів

За наявності в напівпровідниках відносно високої концентрації власних чи домішкових дефектів є висока ймовірність їх об'єднання (асоціації, комплексоутворення). Причиною утворення комплексів є зменшення енергії кристала з комплексами дефектів порівняно з енергією кристала з ізольованими один від одного точковими дефектами. Зменшення енергії системи при утворенні комплексу можна легко бачити на прикладі утворення бівакансії (рис. 4.9). Наприклад в кристалах кремнію чи германію, утворення вакансій потребує розриву чотирьох зв'язків. Для двох вакансій їх кількість становитиме вісім. Якщо ж утворюється бівакансія, то кількість розірваних зв'язків буде рівна шести. Таким чином, якщо не враховувати релаксацію, енергія утворення бівакансії на 25% менша за енергію утворення двох окремих вакансій.

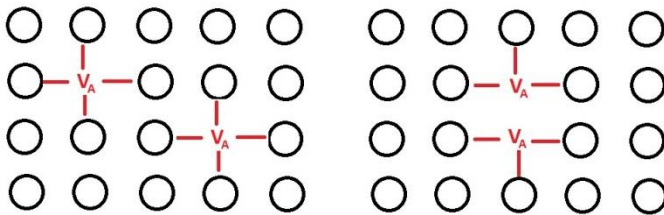


Рис. 4.9. Схема двох вакансій з 8-ма розірваними зв'язками та однієї бівакансії з 6-ма розірваними зв'язками.

У комплекси можуть об'єднуватися по два і більше дефектів однакових чи різних типів. Наприклад вакансії об'єднуються утворюють бівакансії, тривакансії. Атоми заміщення часто утворюють комплекси з вакансією в сусідньому вузлі. Також домішкові атоми, можуть об'єднуватись, утворюючи молекули, окремі атоми яких можуть розташовуватись у вузлах кристалічної ґратки чи міжвузлі. Дефекти, що входять в комплекси можуть бути як нейтральні так і йонізовані. Великі комплекси часто називають кластерами.

4.7. Методи контролю точкових дефектів у кристалах

Відпал та гартування кристалів. В процесі вирощування кристалів, особливо дуже великих, контролювати процеси дефектоутворення складно. По перше, ріст кристала переважно проходить у сильно нерівноважних умовах. Температура в різних частинах системи при вирощуванні може бути неоднаковою і змінюватись з часом. А, по друге, процес росту є багатofакторним і одночасний контроль усіх параметрів є складним, а іноді і практично неможливим. Таким чином, виростити кристал з однорідним розподілом дефектів в ньому та властивостями є надзвичайно складним завданням.

Одним з методів його вирішення є проведення післяростової термічної обробки – відпалу, в процесі якого попередньо вирощений кристал при високих температурах витримується деякий час у вакуумі, аргоні чи інших середовищах, що забезпечує контрольованість процесів дефектоутворення. Як було показано у п. 4.1. концентрація точкових дефектів залежить від температури при якій перебуває кристал. Відповідно, змінюючи температуру відпалу кристала можна змінювати концентрацію дефектів у ньому. Крім того, під час відпалу забезпечується однаковість температури у всіх точках кристалу, що сприяє однорідності розподілу дефектів по об'єму та, відповідно, однаковість властивостей будь якої частини кристала.

Підвищення температури прискорює процеси дифузії, а отже, рівноважні концентрації дефектів встановлюються швидше ніж при кімнатних температурах. Ефективно змінювати концентрації дефектів, а отже і концентрації вільних носіїв заряду та інших фізичні властивості кристалів, зазвичай, вдається при температурах вище $0,5 \cdot T_{пл}$. Проте, існує певна складність у практичній реалізації такого методу впливу на властивості кристалів. Так, якщо дефектна підсистема ефективно формується при високих температурах, то експлуатація матеріалів зазвичай відбувається при кімнатних температурах чи в їх околі. В процесі охолодження кристалів від температур відпалу до температури експлуатації дефектна підсистема може зазнати змін, намагаючись досягати нового рівноважного стану при проміжних температурах. Відповідно, властивості будуть відрізнятися від тих, які цілеспрямовано формувались при високих температурах. Одним із способів вирішення такої проблеми є

гартування – швидке охолодження кристала від температур термічної обробки до кімнатних чи нижче з метою збереження дефектної підсистеми кристалів сформованої при високих температурах. Якщо процес такого охолодження здійснити достатньо швидко, то новий рівноважний стан встановиться не встигне і збережеться та концентрація дефектів яка сформувалась при високій температурі.

Попри те, що концентрації дефектів шляхом гартування дійсно можна зберегти, варто врахувати, що зміна температури вплине на функцію розподілу електронів по енергетичних локалізованих рівнях дефектів, а тому зміниться їх заповнення, тобто зарядовий стан. Так, якщо при високій температурі утворилися певна кількість нейтральних та однократно йонізованих акцепторних вакансій $[V_A^0]$, $[V_A^{1-}]$ то при «повному» гартуванні сумарна концентрація дефектів збережеться: $[V_A^0] + [V_A^{1-}] = [V_A] = \text{const}$. Але, наприклад, концентрація однозарядних може зменшитись, тоді як нейтральних – зрости. Як вже обговорювалось у п 4.3., конкретне числове значення $[V_A^0]/[V_A^{1-}]$ буде визначатись числовими значеннями енергій локалізованих рівнів дефектів E , температурою T і хімічним потенціалом електронів μ (енергією Фермі ϵ_F):

$$\frac{[V_A^0]}{[V_A^{1-}]} = \frac{1-f}{f} = \frac{e^{\frac{E-\mu}{kT}}}{1+e^{\frac{E-\mu}{kT}}} = \frac{1}{1+e^{-\frac{E-\mu}{kT}}} \quad (4.29)$$

Таким чином, зміна температури змінюватиме кількість зайнятих електронами рівнів. А отже при незмінних концентраціях дефектів, змінюватиметься співвідношення між кількістю нейтральний та йонізованих дефектів.

Описаний вище процес гартування з «заморожуванням» всіх дефектів сформованих при високих температура можна було б назвати ідеальним чи «повним». Насправді рідко коли вдається забезпечити такий результат. Провести гартування миттєво практично неможливо, оскільки цей процес залежить зокрема від здатності матеріалу проводити тепло – його коефіцієнту теплопровідності k . Можна ввести характеристичний час гартування (або охолодження) [2] $\tau_Q = c d^2/k$. Тут c – питома теплоємність, d – найменший лінійний розмір зразка. Оскільки для високих T (вище температури Дебая) $k \sim 1/T$, то з підвищенням температури τ_Q буде збільшуватись. А от для

встановлення рівноваги точкових дефектів, навпаки, буде зменшуватись з ростом T , оскільки інтенсивність дифузії пропорційна коефіцієнту дифузії, який з ростом T збільшується за, зазвичай, кореневою залежністю, та пропорційна $\exp(-E_{\text{dif}}/k_0T)$ (Тут E_{dif} – енергія активації дифузії). Таким чином існує певна критична температура вище якої гартування буде неефективне, оскільки рівновага встановлюватиметься швидше ніж кристал може охолоджуватись. Для багатьох матеріалів ця величина близька до $0.7 T_{\text{пл}}$. З іншого боку, надто низькі температури обробки кристала потребуватимуть значно більшого часу для встановлення рівноваги. Зазвичай, необхідні температури вибирають не нижче $0.5 \cdot T_{\text{пл}}$. Отже, температурний діапазон в межах якого термічна обробка кристалів є оптимальною з точки зору сприятливих умов формування дефектної підсистеми і можливості її збереження при гартуванні становить температур $(0.5 - 0.7) \cdot T_{\text{пл}}$.

Попри добре розроблену теорію явищ дифузії найбільшою проблемою аналізу процесів гартування є розрахунок енергій активації дифузії. Для кожного з компонентів сполуки ця величина є іншою. Наприклад, аніонні та катіонні вакансії, як і між вузлові атоми аніонів та катіонів, в одному матеріалі матимуть різні енергії активації дифузії. Зазвичай, числові значення цих величин становлять від 1 eV і більше. Емпіричні значення E_{dif} відомі не для всіх елементів і дефектів у всіх кристалах, а їх теоретичний розрахунок є досить складною задачею. Таким чином, вивчення процесів дифузії і гартування дефектів є актуальною задачею.

Контроль хімічного складу сполук. При вирощуванні кристалів хімічних сполук, зокрема і бінарних на зразок PbTe чи CdTe , впливати на дефектну підсистему можна не лише температурою, але й хімічним складом. Сворюючи матеріал з надстехіометричним вмістом (δ) одного з компонентів забезпечуються умови для утворення певного визначеного типу (чи кількох типів) дефектів. У п. 4.3. для прикладу наведено можливі дефекти у телуриді свинцю при відхиленні від стехіометричного складу вбік телуру чи свинцю. У випадку телуриду кадмію, при наявності надстехіометричного телуру найімовірнішими дефектами будуть вакансії Кадмію V_{Cd} , міжвузлові атоми Телуру Te_i або антиструктурні атоми телуру Te_{Cd} . Тоді як утворення вакансій Телуру V_{Te} , міжвузлових атомів Кадмію Cd_i , чи атомів Кадмію у

вузлах Телуру Cd_{Te} є малоймовірним. Як вже зазначалось вище, кількість надстехіометричного компоненту δ не може перевищувати межу області гомогенності сполуки (рис. 4.10).

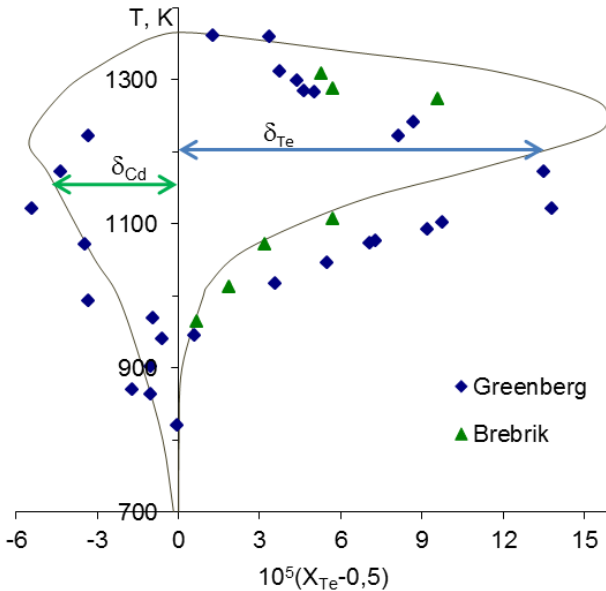


Рис. 4.10. Область гомогенності (Т-Х проекція фазової діаграми) CdTe . Крива – розрахунок [9], точки експеримент (♦ – [10], ▲ – [11]).

Концентрації точкових дефектів різних типів взаємопов'язані з параметром δ . Так, для будь якого процесу дефектоутворення у кристалах повинне зберігатись співвідношення між кількістю вузлів різних компонентів. У випадку бінарних сполук АВ, дана умова може бути записана наступним чином:

$$[A_A] + [V_A] = [B_B] + [V_B]. \quad (4.30)$$

Її також можна записати у вигляді:

$$\delta = [A_A] - [B_B] = [V_B^0] - [V_A^0]. \quad (4.31)$$

Тут δ визначає нестехіометричність (відхилення від стехіометрії) кристала. З одного боку, дана величина визначається як різниця концентрацій елементів $[A_A]$ і $[B_B]$. З іншого боку, ця ж величина є різницею концентрацій відповідних дефектів. Враховуючи це, для

кристалу в якому крім вакансій є й інші точкові дефекти можна записати більш загальну умову:

$$\delta = [V_B^0] + [A_i] + 2[A_B] - [V_A] - [B_i] - 2[B_A]. \quad (4.32)$$

Множник 2 перед концентраціями антиструктурних дефектів зумовлений тим, що кожен такий дефект передбачає одночасно і надлишок атома одного компоненту і нестачу атома іншого.

Практичне отримання кристалів хімічних сполук з заданим хімічним складом пов'язане з певними додатковими труднощами. Навіть якщо для синтезу кристала ввести задану кількість надстехіометричного компоненту у шихту, то не звжди вдається зберегти це значення у вже вирощеному кристалі. Особливо, якщо мова йде про вирощування монокристала. Відомим є факт, коли зразки вирізані з різних частин монокристалічного зливка можуть мати різні типи провідності. Тобто, в одній частині монокристала буде надстехіометричний компонент А, а в іншій – компонент В. Причиною такого ефекту є відмінні швидкості переходу різних елементів з рідкої (чи газової) фази у кристалічну чи навпаки.

При високотемпературному відпалі кристалів хімічних сполук можна вирівняти концентрації різних компонентів по всьому об'єму і таким чином отримати однорідний за властивостями матеріал. Аналогічний ефект може бути отриманий при відпалі кристалів з домішками, які при вирощуванні, зазвичай, також розподіляються по монокристалу нерівномірно.

Як було сказано вище, відпал кристалів проводять у вакуумі чи інертній атмосфері, зазвичай, аргону. Проте, при збільшенні температури у вакуумі деякі речовини активно сублимують. А у випадку хімічних сполук сублимація різних компонентів може відбуватися з різними інтенсивностями, що призводитиме до, переважно, неконтрольованої зміни хімічного складу сполуки. Щоб запобігти цьому варто відпал проводити у середовищі інертного газу, який унеможливує або значно зменшує інтенсивність сублимації матеріалу.

Відпал кристалів у парі компонентів. Розробка методів контролю хімічного складу кристалів, особливо хімічних сполук, є важливою задачею матеріалознавства. Одним із способів ефективного впливу на вміст надстехіометричних компонентів є відпал кристалів у парі компонентів. За таких умов хімічний склад кристала АВ при

певній температурі однозначно задається тиском пари компоненту А чи В. Існує дві модифікації методу відпалу кристалів у парі компонентів: ізотермічний та двотемпературний.

Ізотермічний відпал. Методика ізотермічного відпалу полягає у тому, що зразки кристала АВ з довільною початковою концентрацією надстехіометричного компоненту, а отже і носіїв струму, приводять до стану термодинамічної рівноваги з шихтою, склад якої перевищує область гомогенності з боку компоненту А чи В (іноді, також, використовують чисті компоненти А чи В) (рис. 4.11.). При заданій температурі відпалу T тиск пари додаткового компоненту P визначається з відомих залежностей $P(T)$ (рис. 4.12).

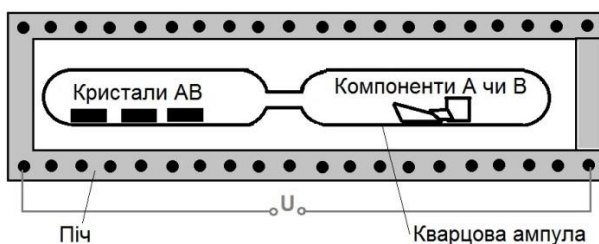


Рис. 4.11. Схема ізотермічного відпалу кристалів.

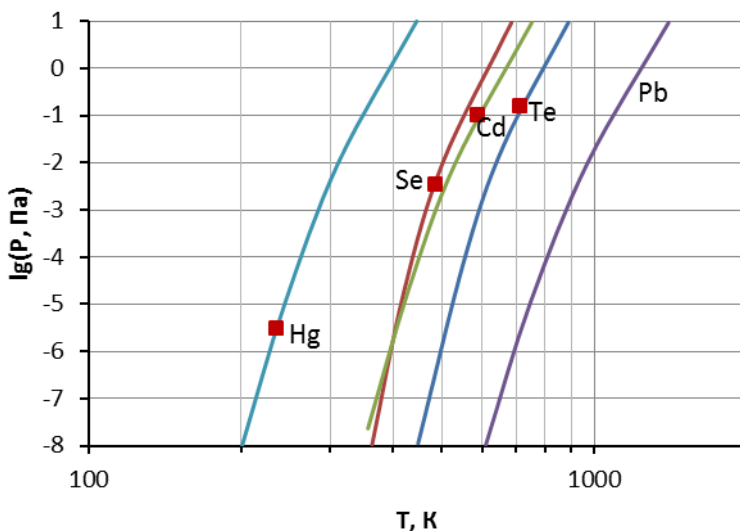


Рис. 4.12. Температурні залежності тиску пари над чистими речовинами. Точками відзначено температури плавлення речовин [12].

Для керування процесом відпалу важливим є аналіз фазових Р-Т діаграм сполук. У попередньому розділі аналізувались Т-х діаграми сполук в околі області гомогенності. Було показано, що кристал залишатиметься гомогенним, якщо його хімічний склад буде лежати в межах області гомогенності. Інакше можна сказати, що кристал залишатиметься гомогенним, якщо кількість надстехіометричного компоненту не виходитиме за межі області гомогенності. При взаємодії кристала з парою атоми з пари можуть проникати в кристал чи навпаки і таким чином змінювати кількість надстехіометричного компоненту. Існує однозначний взаємозв'язок між тиском пари і хімічним складом кристалу. Відповідно, для кожного значення δ , що відповідає межі області гомогенності, існуватиме відповідне значення тиску пари компоненту А чи В. Отже, область гомогенності може бути побудована не лише в Т-х координатах але й в Р-Т координатах.

На рис. 4.13 наведено Р-Т діаграму для кристала CdTe. Аналогічно до Т-х діаграми, крива залежності тиску від температури обмежує область в межах якої кристал залишатиметься гомогенним. При кожній Т ми будемо мати два значення тиску пари компоненту (Кадмію чи Телуру). Більше значення відповідатиме складу кристалу з максимальним надстехіометричним вмістом даного компоненту, а менше – мінімальним. Відповідно, кристал з максимальним надстехіометричним вмістом кадмію при певній температурі може бути отриманий при відпалі коли тиск пари кадмію буде максимальний, а телуру – мінімальний. І навпаки: для кристалів з максимальним надстехіометричним вмістом телуру при певній температурі тиск пари телуру повинен бути максимальний, а кадмію – мінімальний.

Для кристала, що перебуває в рівновазі з парою компонентів А і В їх тиски однозначно пов'язані між собою. У випадку кристалів CdTe, з врахуванням того, що кадмій у парі моноатомний, а телур утворює двоатомні молекули, ця взаємозалежність виражається константою:

$$K_p = P_{Cd}^2 P_{Te_2}, \text{ або } K_p = P_{Cd} P_{Te_2}^{1/2}. \quad (4.33)$$

Тому, можна, наприклад, записати:

$$P_{Cd}^{\min} = \sqrt{\frac{K_p}{P_{Te_2}^{\max}}}, \quad (4.34)$$

Тобто, при відомому тиску одного компонента в рівноважних умовах тиск іншого визначається однозначно. У таблиці 4.1, для прикладу, наведено температурні залежності констант рівноваги K_p для CdTe за даними різних авторів.

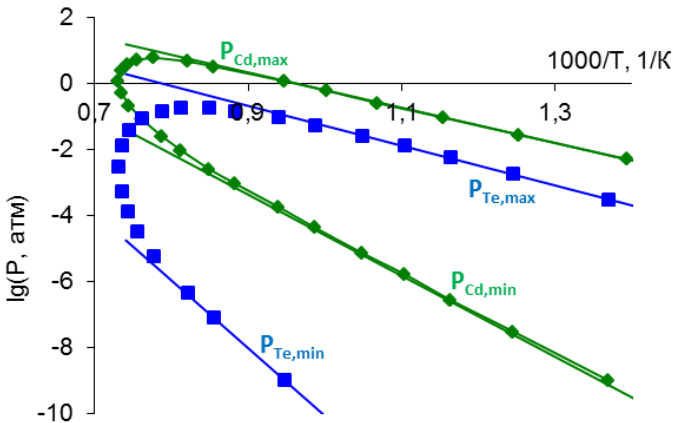


Рис. 4.13. P-T проекція фазової діаграми CdTe [11, 13].

Таблиця 4.1

Значення констант K_p для кристалів CdTe за даними різних авторів

Константа	Числові значення $\lg(K_p)$	Література
$K_p = P_{Cd}^2 P_{Te}$	$- 29587/T + 19,047$	[2]
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$	$- 36202/T + 24,958$	[14]
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$	$- 15314,2/T + 10,0877$	[11, 13]
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$	$- 34609/T + 22,659$	[15]

Для не дуже високих температур, як видно з рис. 4.13, залежності $\lg P(1/T)$ можуть бути апроксимовані лінійними залежностями, які зручно використовувати при аналітичних розрахунках:

$$\lg P_{Cd}^{\max} = 5,152 - \frac{5342}{T}, \quad \lg P_{Cd}^{\min} = 7,707 - \frac{12297}{T}, \quad (4.35)$$

$$\lg P_{Te_2}^{\max} = 4,7614 - \frac{6034.4}{T}, \quad \lg P_{Te_2}^{\min} = 10,715 - \frac{20802}{T}. \quad (4.36)$$

Отже, в процесі ізотермічного відпалу, який може тривати від кількох годин до тижнів, можна регулювати хімічний склад кристала. Недоліком такого процесу є те, що одне й те ж значення температури буде задавати і тиск пари компоненту і температуру кристала, якою визначатиметься швидкість дифузійних процесів, а отже – час встановлення рівноваги. Більш практичним виявився метод, у якому ці два параметри задаються окремо.

Двотемпературний відпал. Техніка проведення двотемпературного відпалу схематично зображена на рис. 4.14. Відпал зразків проводиться у вакуумованих ампулах в двозонній печі, де одна зона забезпечує температуру зразка, а друга – температуру компонента і, відповідно, його тиск. Кристали сполук АВ поміщають в ізотермічно гарячу температурну зону, а додатковий компонент А чи В – в ізотермічно холодну. Температура зони зразка, зазвичай, вища за максимальну температуру компонента для запобігання його конденсації на зразку. При зміні температури холодної зони і відповідно тиску пари додаткового компонента (температура кристалів залишається постійною) склад кристалів при заданій температурі можна варіювати в межах області гомогенності.

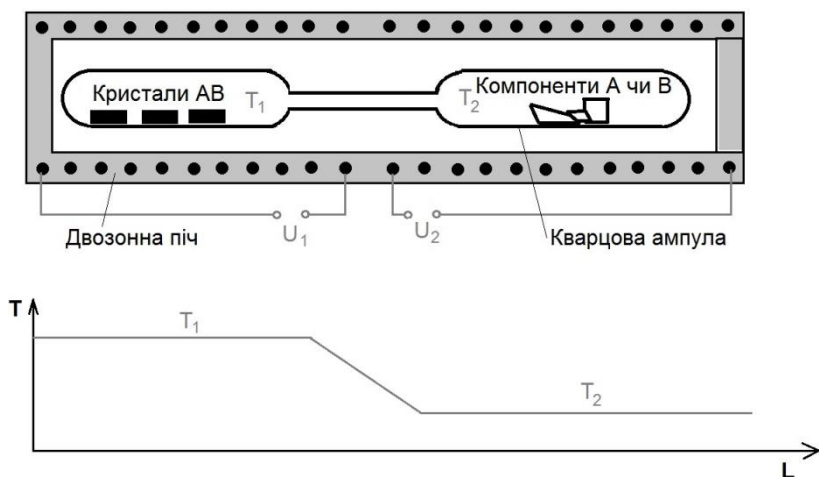


Рис. 4.14. Схема двотемпературного відпалу (а) і профіль температури в печі (б).

Шляхом регулювання складу сполуки, тобто насичення металом чи халькогеном в межах області гомогенності, можна значно ефективніше керувати величиною концентрації носіїв струму, аніж лише температурою при ізотермічному відпалі. На рис. 4.15 наведено P-T діаграму на якій відразу ж показано значення концентрації носіїв, які будуть отримані за тих чи інших значень тисків пари компонентів та температур при відпалі.

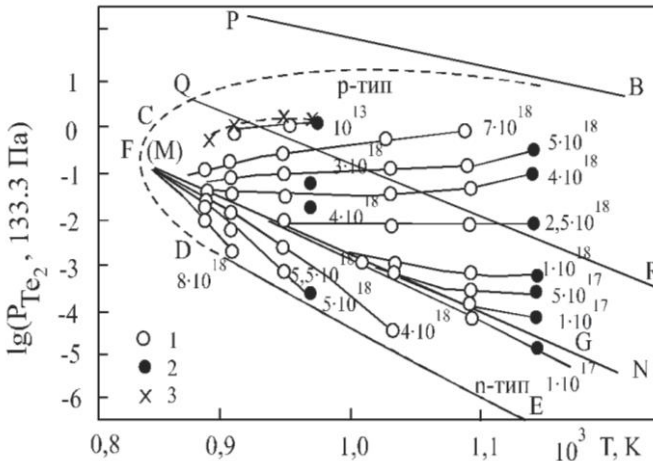


Рис. 4.15. P-T- проекція фазової діаграми PbTe [16].

Варто зазначити про один важливий аспект формування дефектної підсистеми кристалів при відпалі. Як видно з рис. 4.10, область гомогенності CdTe, наприклад, при 1200 K значно більша аніж, наприклад, при 700 K чи ще нижче, наприклад за кімнатної температури. Якщо відпал відбувався за 1200 K і кристал насичувався одним з компонентів в кількості близькій до максимальної, то за будь якої нижчої температури така кількість надстехіометричного компоненту перевищує область гомогенності. Ефективне гартування може забезпечити збереження сформованої при 1200 K дефектної підсистеми, ймовірно, навіть при 300 K. Але, важливо, що такий стан не буде рівноважним. Концентрації дефектів прагнутимуть змінитись до тих значень, які відповідають $T = 300$ K. Якщо енергія дифузії дефектів співмірна з енергією теплового руху при цій теменратурі, то рано чи пізно кристал перейде в рівноважний стан і надлишковий

компонент випаде в окрему фазу. Для більшості кристалів, що практично використовуються, енергія активації дифузії значно більша за теплову, тому гартований стан дефектної підсистеми може зберігатися досить довго. Але варто мати на увазі, що такий стан буде метастабільним і час стабільності дефектної підсистеми і, відповідно, властивостей, залежатиме від типу кристалу і типу дефектів якими визначаються його основні параметри.

Легування. Вплив домішок на концентрації власних дефектів при легуванні. Одним з поширених методів формування дефектної підсистеми кристалічних матеріалів (а відповідно і їх властивостей) є легування. Найчастіше домішка вводиться на етапі синтезу, шляхом додавання відповідного компонента у шихту для вирощування. Рідше, легування проводять шляхом відпалу кристалів у парі домішки. При відомій електричній дії домішкових дефектів (донорна чи акцепторна), максимальні концентрації носіїв зумовлені ними можна оцінити за відомою розчинністю домішки. Тоді, підбором температури відпалу легованого кристала забезпечується бажана концентрація розчинених домішкових атомів.

Проте, введення певної кількості легуючої домішки не завжди призводить до такої ж зміни концентрації носіїв в кристалі. Зазвичай введення електроактивних домішок змінює умови утворення власних дефектів. Як вже зазначалось вище, вплив домішок на підсистему власних точкових дефектів суттєво залежить від того чи домішковий атом гомовалентний чи гетеровалентний по відношенню до атомів матриці. Так гомовалентні домішки заміщення зазвичай є нейтральними дефектами. Тоді як гетеровалентні здатні проявляти донорні чи акцепторні властивості. Введення в кристал електрично активних домішок зумовлює зміну енергії Фермі електронів, що у свою чергу змінює концентрацію власних йонізованих дефектів. Наприклад, при наявності в кристалі концентрації власних донорних дефектів $[D]$ частка йонізованих визначатиметься згідно виразу:

$$[D^+] = [D] \left(1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right)} \right). \quad (4.37)$$

Тобто кількість йонізованих дефектів залежить від загальної кількості дефектів цього типу (йонізованих і нейтральних разом), енергії

йонізації та енергії Фермі яка практично рівна хімічного потенціалу електронів. Концентрація вільних електронів у зоні провідності також зв'язана з хімічним потенціалом електронів:

$$n = N_C \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right), \quad N_C = \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (4.38)$$

Тут N_C – густина станів у зоні провідності, а m_e^* – ефективна маса електронів. Якщо ввести у кристал донорну домішку з концентрацією $[C]$, то кількість йонізованої домішки буде

$$[C^+] = [C] \left(1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_C - \mu}{kT}\right)} \right). \quad (4.39)$$

Наведені рівняння взаємопов'язані через параметр μ . Так у кристалі без домішки при рівноважній концентрації власних дефектів хімічний потенціал характеризувався деяким значенням. Введення в кристал та йонізація домішки призводить до збільшення концентрації електронів у зоні провідності, що в свою чергу змінить значення хімічного потенціалу електронів, згідно (4.38). Внаслідок цього зміниться концентрація і власних і домішкових йонізованих дефектів згідно (4.37) і (4.39). Тобто, система самоузгоджено перейде до нових значень хімічного потенціалу, і відповідно, до нових концентрацій йонізованих дефектів.

Інший механізм впливу домішки на підсистему власних дефектів полягає у прояві ефекту самокомпенсації. Суть ефекту полягає у генерації власних дефектів з зарядом протилежним до заряду домішки. Причиною цього, знову ж таки, є зменшення енергії Гіббса кристала G_{def} . По аналогії з власними дефектами (п. 4.1), до певної концентрації домішки зменшення зв'язаної енергії $T \cdot S$ переважає ріст ентальпії дефектної підсистеми $h \cdot [C]$. Вище цієї концентрації таке переважання мало б припинитись. Проте, одночасне збільшення концентрації власних дефектів (поряд з ростом концентрації домішки) забезпечує домінування зв'язаної енергії у впливі на G_{def} . Тобто, утворення у кристалі двох типів дефектів з сумарною концентрацією $[D_{sum}]$ є більш вигідним ніж одного типу з такою ж концентрацією. Слід зазначити, що компенсуючі дефекти часто утворюються у найближчих до домішкового атома вузлах відразу утворюючи таким чином компенсуючі комплекси. Наприклад, у кристалах CdTe при

введенні донорної домішки хлору $[Cl_{Te}^+]$ поряд з компенсуючими її дію акцепторними вакансіями кадмію $[V_{Cd}^-]$, утворюються також акцепторні комплекси $[Cl_{Te}^+ V_{Cd}^{2-}]^-$.

Для напівпровідників з великою шириною забороненої зони ефекти самокомпенсації є більш вираженими ніж для вузькозонних. Зокрема, у випадку якщо домішковий дефект донор, то утворення власного акцепторного дефекту і перехід електрона з донорного рівня домішки на акцепторний власного дефекту призведе до додаткового зменшення енергії кристала на величину співмірну з шириною забороненої зони. Якщо точніше, то вона буде рівна різниці між енергіями локалізованих рівнів донора і акцептора (рис. 4.16).

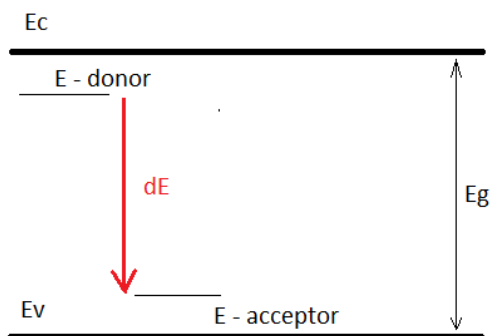


Рис. 4.16. Схема, що демонструє зменшення енергії системи при переході електрона з донорного рівня на акцепторний.

Обговорювані вище ефекти впливу домішок на утворення власних точкових дефектів можуть спостерігатися практично за будь яких рівнів легування. А при дуже сильному легуванні ($[D] > 10^{20} \text{ см}^{-3}$) дефекти розташовані так близько один до одного, що може проявитися взаємодія між ними, яка призводитиме до залежності енергії утворення дефектів від їх концентрації. В таких системах прогнозувати рівноважні концентрації дефектів під час легування значно складніше.

Література

1. Семенченко В. К. *Вибрані глави теоретичної фізики*. М.. Пр.. 1966. 396 с.
2. Aven M., Prener J.S.. *Physics and Chemistry of II-VI compounds*. Amsterdam. North-Holland Publishing company. 1967. 624 p.
3. <https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2018/04/Лекція-2.-Дефекти-та-їх-вплив-на-властивості-сучасних-неорганічних-матеріалів.pdf>
4. Brebrick R.F.. Composition limits of stability of PbTe. *Journal of Chemical Physics*. 1960. V.32, N.6. P. 1826-1831.
5. Mëhlberg M., Hesse D.. TEM Precipitation Studies in Te-rich as-grown PbTe single crystals. 1983. *Phys. Stat. Sol. (A)*. V. 76, P. 513–524.
6. Triboulet R., Siffert P.. *CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications*. Vol.1, 2. 2010. Amsterdam, Netherlands. Elsevier, Linacre House.
7. Рогачова Е.І., Лаптев С.А., Дудкін Л.Д. та ін.. Залежність склад-властивість твердих розчинів на основі GeTe в системі Ge-Bi-Te. Неорганічні матеріали. 1986. Т. 22, № 11. С. 1827-1831.
8. Sharov M.K.. Crystal Structure of Solid Solutions of Silver in PbTe. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2009. V. 54, N. 1. P. 33-35.
9. Horichok I., Parashchuk T., Pylyponiuk M., Soroka O., Voloshynovych M.. Defects subsystem and homogeneity region of ZnTe and CdTe crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2018. V. 486. P. 10–18. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.12.039> //
10. Fang R., Brebrick R.F.. CdTe I: solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe(s) from optical density measurement. *J. Phys. Chem. Solids*. 1996. V. 57, № 4. P. 440–450.
11. Greenberg J.H. P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the Cd-Zn-Te system. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2003. V. 47. P. 196–238.
12. Іванов-Йосипович Н.К. Фізико хімічні основи виробництва радіоелектронної апаратури: навч.посіб. – вид. друге. – М.. В.ІІІ.. 1979. 205с.
13. Greenberg J.H.. Vapor pressure scanning implications of CdTe crystal growth. *Journal of Crystal Growth*. 1999. V. 197. P. 406–412.

14. Nobel D.. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride. *Phil. Res. Repts.* 1959. V.14. P. 361–492.
15. Su Ching-Hua, Sha Yi-Gao, S.L. Lehoczky [a. oth.]. Vapor-phase stoichiometry and heat treatment of CdTe starting material for physical vapor transport. *Journal of Crystal Growth.* 1998. V. 183. P. 519–524.
16. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A^4B^6* . Плай, Івано-Франківськ. 1999. 164 с.

РОЗДІЛ 5. ЕНЕРГІЯ УТВОРЕННЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ

5.1. Ab initio розрахунок енергій утворення точкових дефектів

Енергія утворення дефекту – це величина на яку змінюється енергія кристала при утворенні одного дефекту. Зокрема, як вже було зазначено вище, у випадку вакансії це сума енергії, що необхідна для видалення атома з вузла кристалічної ґратки та енергія релаксації кристалічної ґратки після видалення. Найбільш послідовний розрахунок енергій утворення дефектів може бути отриманий на основі розв'язків рівняння Шредінґера для ідеального кристалу

$$\hat{H}_{id} \Psi_{id} = \varepsilon_{id} \Psi_{id} \quad (5.1)$$

та кристала з дефектом

$$\hat{H}_{def} \Psi_{def} = \varepsilon_{def} \Psi_{def} . \quad (5.2)$$

Тут \hat{H}_{id} , \hat{H}_{def} – оператор Гамільтона (гамільтоніан) ідеального кристала та кристала з дефектом, Ψ_{id} , Ψ_{def} та ε_{id} , ε_{def} – відповідні власні хвильові функції та власні значення енергій оператора. Гамільтоніан дефектного кристала буде відрізнятися від гамільтоніана ідеального кристала наявністю чи відсутністю одного з доданків у сумах що враховують взаємодію електронів з ядрами та ядер між собою:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \Delta_j - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{|r_j - r_{j'}|} + \sum_{l,l'} \frac{Z_l Z_{l'} e^2}{|R_l - R_{l'}|} . \quad (5.3)$$

Тут r_j - координати електрона, R_l і Z_l - положення і атомні номери ядер. У (5.3) перший доданок є оператором кінетичної енергії електронів, другий – оператор потенціальної енергії взаємодії електронів з ядрами, третій – оператор взаємодії електронів між собою а четвертий – оператор взаємодії ядер. Повна енергія ідеального E_{id} чи дефектного E_{def} кристалів розраховується на основі знайденого з рівнянь (5.1-5.2) спектру власних значень ε_{id} та ε_{def} , відповідно. Тоді енергія утворення дефекту:

$$\Delta E_{def} = E_{def} - E_{ideal} \pm E_1 . \quad (5.4)$$

Тут E_{def} – енергія кристала з дефектом, E_{id} – енергія ідеального (бездефектного) кристала, E_1 – енергія вільного атома (при розрахунку енергій утворення вакансій чи міжвузлових атомів), або різниця енергій заміщеного та заміщуючого вільних атомів (у випадку

антиструктурного дефекту. Оскільки описаний підхід не вимагає ніяких вхідних експериментальних даних про кристал, а лише про атоми, які його утворюють, то такий метод називають «першопринципним» або «ab initio».

Незважаючи на принципову можливість такого розрахунку, його практична реалізація пов'язана з певними проблемами, найважливішою з яких є надзвичайно великий час розв'язування рівнянь (5.1-5.2) для реальних кристалів довільних розмірів. Наприклад, для кристала з кількох тисяч атомів з використанням потужних комп'ютерних систем рівняння будуть розв'язуватись кілька тижнів. Для їх вирішення використовують ряд методів та наближень (спрощень), що дозволяють отримувати числові значення за прийнятні інтервали часу. Стандартним вважається використання наближення Борна-Опенгеймера для розділення руху електронів та ядер, методу Хартрі-Фока для представлення хвильових функцій кристала та схеми розрахунку, варіаційного методу Рітца та рівняння Рутана для знаходження розв'язку рівнянь.

Відомо, що одним з методів розв'язування (5.1-5.2), є представлення шуканої хвильової функції у вигляді комбінації хвильових функцій вільних атомів з невідомими коефіцієнтами, які знаходяться в процесі розв'язку. Вибір початкових хвильових функцій (базису) передбачає відбір тієї частини електронів (тобто, їх хвильових функцій) в атомах взаємодія між якими має місце в кристалі: валентні s- і p-, незаповнені d-, електрони, що належать глибшим оболонкам. Важливим є також врахування незаповнених (вакантних) орбіталей атомів для коректного опису збуджених станів чи параметрів зони провідності. Для різних задач можуть використовуватись відмінні базиси, що суттєво визначатиме час розрахунку. Певна активізація використання методів розрахунку ab initio відбулась з розвитком теорії Функціоналу електронної густини.

Але навіть з використанням усіх вищеперелічених наближень розв'язок рівняння Шредінгера для кристалів довільних розмірів є складною технічною задачею. Саме тому одним з ключових кроків є використання кластерних наближень. В рамках цього наближення кристал моделюється певною кількістю атомів вибраних таким чином, щоб відобразити якомога більше характерних властивостей кристала. Наприклад, симетрію ґратки, співвідношення між кількістю атомів різних сортів у сполуках. Є велика кількість критеріїв коректного

вибору розмірів та форми кластерів і задовільнити їх всіх одночасно часто неможливо. Але одним з найважливішим критеріїв є відповідність розрахованих параметрів кластерів та ідеальних кристалів. Наприклад, міжатомних відстаней, енергій зв'язку атомів, чи ін. Якщо ж в процесі розрахунку такої збіжності не досягнуто то вибирають інший кластер чи інші параметри рахунку, наприклад, базис.

У випадку якщо відмінності між розрахованими і контрольними емпіричними параметрами прийнятні, тоді формують дефектний кластер. Для цього з кластера, що моделював ідеальний кристал, видаляють один з атомів моделюючи вакансію, чи додають додатковий атом у міжвузля, моделюючи міжвузловий атом, і знову розв'язують рівняння Шредингера, отримуючи при цьому енергію неідеального (дефектного) кластеру (кристалу). Тоді, енергію утворення дефекту ΔE_{def} визначають згідно формули (5.4).

Одним з вагомих недоліків кластерних моделей є суттєвий вплив крайових (граничних) атомів на результат розрахунку. Такий ефект закономірний, оскільки поверхня кристала це один з дефектів, що порушує його періодичність. З одного боку це дає можливість досліджувати поверхневі дефекти у кристалах при використанні кластерних розрахунків. Але, з іншого боку, більшість дефектів у кристалах перебувають далеко від поверхні і для об'єктивної інформації про їх параметри необхідна модель в якій вплив поверхні відсутній. Одним з варіантів уникнення впливу поверхні є додавання навколо кластеру атомів які б «забирали» (зв'язували) з кластера ті електрони, які в реальному кристалі формують зв'язки кластера з навколишнім об'ємом кристала. Вибір цих атомів у кожному випадку індивідуальний. Інший варіант уникнення впливу поверхні – задати циклічні крайові умови Такі кластери називатимуться періодичними.

Проте, розрахунки енергій утворення точкових дефектів часто проводяться використовуючи неперіодичні кластери. Тобто без врахування циклічних умов. По перше, виявляється, що основний внесок в числове значення енергії утворення дефектів формується взаємодією атома з сусідами першої і в деяких випадках другої (але в значно меншій мірі) координаційних сфер. Тому, для таких задач, часто достатньо кластерів з двома, іноді трьома, координаційними сферами навколо дефекта. А задаючи періодичність автоматично задається відстань між дефектами. І якщо кластер надто малий (дві-три

координаційні сфери) розрахунок буде враховувати міждефектну взаємодію чого в реальному кристалі може і не бути. Щоб уникнути такої взаємодії необхідно використовувати або достатньо великі кластери, що суттєво ускладнюватиме рахунок, або не використовувати циклічні умови.

Варто зазначити, що для деяких задач врахування періодичних умов може бути конче необхідними, як, наприклад, при розрахунку енергетичного спектру електронів у кристалі.

5.2. Енергії утворення дефектів у телуриді свинцю: ab initio розрахунок

У роботі [1] для розрахунку енергій утворення дефектів у кристалах PbTe використано кластер із 27 атомів - Pb₁₄Te₁₃ (одна елементарна комірка структури NaCl). Такий кластер (рис. 5.1, а) виявився стабільним при оптимізації структури і не потребував додаткових заходів для насичення розірваних зв'язків на поверхні. Для деяких задач також використовували кластери з 64 та 128 атомів (рис. 5.1, б, в). Проте у більшості випадків, зокрема при розрахунку енергій утворення вакансій, результати не суттєво відрізнялися від отриманих з використанням кластеру із 27 атомів.

Розрахунки здійснюють методом Хартрі-Фока з використанням псевдопотенціалу шляхом розв'язку рівняння Шредінгера у вигляді:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{eff}}(r) \right] \Psi_j(r) = E_j \Psi_j(r), \quad (5.5)$$

де $\Psi_j(r)$ – молекулярна хвильова функція, E_j – енергія j

молекулярної орбіталі, $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ – оператор кінетичної енергії і

$V_{\text{eff}}(r)$ – ефективний потенціал:

$$V_{\text{eff}}(r) = \sum \left(-\frac{Z_N e^2}{|r - R_N|} \right) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + E_{\text{xc}}(r), \quad (5.6)$$

де Z_N – атомний номер, R_N – позиції ядер, $\rho(r')$ – електронна густина, $E_{\text{xc}}(r)$ – оператор, що враховує обмінно-кореляційні взаємодії між електронами (обмінно-кореляційний потенціал) [1].

27-атомного кластера з атомом Телуру в центрі параметр елементарної комірки кластера становив 6,35 Å, а з атомом Плюмбуму – 6,53 Å (експериментальне значення $a = 6,46$ Å).

Енергію утворення дефекту ΔE_{def} визначали за формулою (5.4). Результати розрахунків представлено у таблиці 5.1. Перше на що варто звернути увагу – енергії антиструктурних дефектів є співмірними з енергіями утворення вакансій, що вказує на можливість домінування цих дефектів у PbTe. По друге, в околі вакансії Телуру атоми першої координаційної сфери релаксують в напрямку до центру вакансії, а другої – від центру. У випадку ж вакансії металу – навпаки. Варто також зазначити, що отримані величини E суттєво відрізняються від розрахованих у роботі [2] ($E_0(V_{\text{Pb}}) = 2,187$ eV, $E_0(V_{\text{Te}}) = 2,135$ eV). Такі відмінності зумовлені різними використаними наближеннями при проведенні розрахунку, а основним критерієм достовірності отриманих результатів є співставлення з експериментальними даними: або безпосередньо з енергіями утворення визначеними емпірично, або опосередковано, тобто з деякими величинами, що можуть бути розраховані на основі отриманих енергій утворення дефектів, наприклад їх концентрацій.

Таблиця 5.1

Параметри елементарної комірки модельних кластерів PbTe і SnTe, відносні зміни відстані між центром вакансії та атомами першої δd_1 та другої δd_2 координаційних сфер при утворенні вакансій, а також енергії їх утворення [1]

PbTe					
	V_{Te}	V_{Pb}	T_{ePb}	Pb_{Te}	Pb_i
E , eV	3,24	3,33	3,39	2,99	3.19
δd_1 , Å	-0.62	0.24			
δd_2 , Å	0.06	-0.10			
SnTe					
	V_{Te}	V_{Sn}			
a , Å	6.34	6.43			
δd_1 , Å	-0.49	0.23			
δd_2 , Å	0.01	-0.14			
E , eV	5,35	4,69			

5.3. Напівемпіричний розрахунок енергій утворення точкових дефектів

Через труднощі, що виникають при використанні ab initio методів, часто на першому етапі дослідження дефектної підсистеми матеріалу використовують простіші, хоч і менш точні, методи. Зокрема так звані напівемпіричні методи, у яких частина параметрів, які складно послідовно розрахувати, визначаються за спрощеними підходами або приймаються рівними експериментальним значенням (якщо їх можна виміряти). Зокрема, перспективним для розрахунку енергій утворення дефектів у бінарних сполуках АВ виявився метод запропонований у [3], що базується на розрахунку енергій утворення дефектів через набір термодинамічних параметрів кристалів.

Вакансії. Енергія утворення вакансій, згідно з методом запропонованим у [3], може бути визначена як:

$$E_V = E_0 - E_Z + E_K + \Delta E_1 + \Delta E_2 . \quad (5.7)$$

Тут E_0 – енергія необхідна для видалення атома з вузла ґратки; E_Z – енергія утворення нових зв'язків між атомами з першої координаційної сфери навколо вакансії; E_K – додаткова енергія кулонівської взаємодії атомів навколо вакансії, зумовлена виникненням на них некомпенсованого заряду внаслідок видалення атома, який цей заряд «стягував» на себе; ΔE_1 – зміна енергії зв'язку між атомами з першої координаційної сфери навколо вакансії внаслідок релаксації; ΔE_2 – зміна енергії зв'язку між атомами з першої та другої координаційними сферами внаслідок релаксації.

Величину E_0 вважають рівною емпірично визначеній енергії атомізації сполуки E_{at} чи визначають шляхом множення енергії одного зв'язку D на кількість зв'язків [4].

E_Z – енергія утворення нових зв'язків, яку вважають рівною енергії плавлення чистих матеріалів, атоми яких оточують вакансію. Проте, при цьому враховується відмінність у кількості зв'язків у сполучі та чистих матеріалах. Тобто, енергія E_Z визначається як

$$E_Z = \frac{x}{a} \cdot \delta_1 , \quad (5.8)$$

де x – кількість нових зв'язків А-А (для V_B) чи В-В (для V_A) ($x = 6$ для сполук A^2B^6 , A^3B^5 і $x = 12$ для сполук A^4B^6 [3]), δ_1 – енергія одного зв'язку, яка приймається рівною енергії плавлення чистих елементів А

чи В відповідно, а – кількість зв'язків між найближчими сусідами у структурах, які утворюють чисті компоненти.

E_K у (5.7) визначає енергію кулонівської взаємодії атомів навколо вакансії:

$$E_K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z_{A,B}^* \cdot z_{A,B}^*}{\epsilon \cdot r}. \quad (5.9)$$

Тут z^* – ефективні заряди атомів, ϵ_0 – електрична стала, ϵ – статична діелектрична проникність [5], r – відстань між атомами одного сорту. Згідно [3], при утворенні вакансії надлишковий заряд, який утворився внаслідок видалення катіона чи аніона, розподіляється рівномірно між атомами першої координаційної сфери. Таким чином, у формулі (9) величину z^* необхідно домножити на множники, які враховують тип атомів, що утворюють сполуку та їх кількість у першій координаційній

сфері. Для сполук A^2B^6 – $z_A^* = \frac{6}{4}z^*$, $z_B^* = \frac{2}{4}z^*$, для сполук A^3B^5 –

$z_A^* = \frac{5}{4}z^*$, $z_B^* = \frac{3}{4}z^*$, для сполук A^4B^6 – $z_A^* = \frac{6}{6}z^*$, $z_B^* = \frac{4}{6}z^*$. У

наведених виразах $z^* = Z_i n/N$, де Z_i – «істинний» ефективний заряд атома, n – валентність сусіднього до вакансії атома, N – координаційне число вакансії.

Четвертий та п'ятий доданки у (5.7) – зміна енергії зв'язку між атомами з першої координаційної сфери навколо вакансії (ΔE_1), та між атомами з першої та другої координаційними сферами (ΔE_2), відповідно. Ці величини можна представити у вигляді потенціала Морзе:

$$\Delta E_1 = x \cdot \delta_1 \left\{ 1 - \exp \left[-\sqrt{\beta/(2 \cdot \delta_1)} \cdot (r - r_0) \right] \right\}^2, \quad (5.10)$$

де r_0 – початкова відстань між атомами у першій координаційній сфері (без вакансії), r – релаксована відстань, β – силова стала для атомів одного сорту;

$$\Delta E_2 = y \cdot D \left\{ 1 - \exp \left[-\sqrt{\alpha/(2 \cdot D)} \cdot (d - d_0) \right] \right\}^2, \quad (5.11)$$

де d_0 – початкова відстань між атомами першої та другої координаційними сферами, d – релаксована відстань, α – силова стала для атомів різного сорту. Значення r та d визначаються з умови мінімуму енергії вакансії.

Антиструктурні атоми. На даний час є достить багато як теоретичних розрахунків ентальпій утворення антиструктурних

дефектів, так і експериментальних даних, що вказують на можливість домінування цих дефектів у напівпровідникових сполуках. Залишивши у формулі (5.7) тільки перші два доданки, можна використати її для оцінки енергій утворення антиструктурних дефектів. З врахуванням різної кількості зв'язків у сполуці та кристалах компонентів, використовувана формула матиме вигляд:

$$E_{AB(B_A)} = E_0 - x \frac{E_{at, A(B)}}{a}. \quad (5.12)$$

Тут E_0 , як і у (5.7), вважається рівною енергії атомізації сполуки, x – кількість зв'язків між найближчими сусідами у сполуці AB, $E_{at, A(B)}$ – енергія атомізації чистих компонентів, a – кількість зв'язків між найближчими сусідами у структурах, які утворюють чисті компоненти.

Нехтування четвертим та п'ятим доданком у (5.7) при отриманні (5.12) є більш-менш виправдано, в силу малості деформацій в околі антиструктурних дефектів, а кулонівський доданок повинен входити у енергію нового зв'язку утвореного між атомами одного сорту, яка вважається рівною енергії атомізації чистих компонентів. Якщо діелектрична проникність є досить високою, як наприклад для сполук A^4B^6 , то нехтування кулонівським доданком, як і при обчисленні енергій утворення вакансій, не вносить значної похибки у результат розрахунку.

Міжвузлові атоми. Визначення енергій утворення міжвузлових атомів є найбільш складною задачею, порівняно з вакансіями та антиструктурними атомами. Їх утворення призводить до значно більших, у порівнянні з вакансіями та антиструктурними дефектами, деформацій ґратки та, відповідно, електронного перерозподілу, що робить обов'язковим використання методів ab initio. Крім того, навіть використання ab initio методів при незадовільно вибраних параметрах моделі може призвести до отримання сумнівних результатів.

5.4. Енергії утворення дефектів у сполуках A^2B^6 та A^4B^6 : напівемпіричний розрахунок

У таблиці 5.2 представлено розраховані описаним вище напівемпіричним методом енергії утворення вакансій для деяких сполук A^2B^6 та A^4B^6 . Параметри, що використовувались для

розрахунку наведено в таблицях 5.3 і 5.4. Два значення енергії утворення для деяких матеріалів відповідають найменшій та найбільшій величині E що можуть бути отримані при комбінуванні різних параметрів. Перше з них визначено з використанням як E_0 енергії атомізації з [6] та меншого з наведених у табл. 5.3 значень z^* . Друге значення E отримано при використанні величини енергії звязку з [4] та більшого значення z^* .

Очевидно, основним джерелом похибки при розрахунках енергії утворення вакансій на основі виразу (5.7) є спосіб визначення величини E_0 , оскільки внесок цього доданку є найбільшим, а розкид літературних даних для деяких кристалів достатньо великий. Так, якщо для ZnTe при визначенні енергії утворення вакансії металу використовувати значення енергії атомізації E_{at} з роботи [6] то отримане значення становить 3.77 eV, а при використанні даних [4] – $E_0 = 4,51$. Тобто різниця становить близько 20 %.

Енергії утворення нових звязків E_z визначаються на основі даних про енергії плавлення чистих компонентів і є предствлені у довідниках з достатньо високою точністю. У таблиці 5.4 наведено теплоти плавлення (в перерахунку на один атом) і координаційні числа для деяких елементів другої, четвертої та шостої груп. Структури

Таблиця 5.2

Енергії утворення вакансій E (eV) у напівпровідникових кристалах сполук A^2B^6 та A^4B^6 отримані напівемпіричним методом

	$E(V_A), E(V_B)$	Літературні дані
ZnS	4,96; 5,71 6,49; 7,65	6,05; 5,71 [5]
ZnTe	3,77; 5,16 4,51; 6,38	4,40; 4,92 [5] 4,82; 5,88 [7]
CdS	4,28; 5,00 5,81; 6,95	5,85; 4,98 [5] 6,40; 5,53 [7]
CdTe	3,34; 4,21 3,99; 5,33	4,38; 4,38 [5] 4,81; 4,81 [7] 3,44, 5,66 [8] 2,67; 3,24 [9]
GeTe	5,85; 5,58	
SnTe	5.40; 5.62	
PbTe	4,20; 4,13	2,187; 2,135 [2]

Таблиця 5.3

Параметри кристалів сполук A^2B^6 та A^4B^6 використані для розрахунку енергій утворення точкових дефектів [4-14]

	E_{at}, eV (4D, eV)	d_0, A	r_0, A	ϵ	Z^*, e_0 (Z^*, e_0)
ZnS	4·1,22 [6] 4·1,59 [4]	2,34 [4]	3,82 [4]	8,32 [5]	0,395 [14] 0,48 [14]
ZnTe	4·0,97 [6] 4·1,14 [4]	2,64 [4]	4,32 [4]	10,1 [5]	0,56 [14] 0,66 [14]
CdS	4·1,05 [6] 4·1,42 [4]	2,53 [4]	4,12 [4]	9,3 [5]	0,42 [14] 0,52 [14]
CdTe	4·0,88 [6] 4·1,03 [4]	2,81 [4]	4,58 [4]	10,6 [5]	0,44 [14] 0,57 [14]
GeTe	6,12 [13]	2,99 [11]	4,23 [11]	30,4 [11]	0,16 [13]
SnTe	6·0,96 [10]	3,16 [10]	4,47 [10]	1170 [10]	0,26 [13]
PbTe	6·0,76 [10]	3,23 [10]	4,57 [10]	400 [11], 650 [12]	0,28 [13]

Таблиця 5.4

Теплоти плавлення та координаційні числа для деяких кристалів елементів другої, четвертої та шостої груп [15-18]

	Zn	Cd	Ge	Sn	Pb	S	Te
$\delta_{A-A},$ eB/ат	0,077	0,06	0,38	0,07	0,22	0,015	0,18
КЧ	6 + 6	6 + 6	4	4 (сіре олово)	12		2+4

кристалів елементів другої та четвертої груп описані у першому розділі. Кристалічна ґратка телуру гексагональна (тригональна). Атоми в ній розташовані таким чином, що кожен з них має 2 найближчі сусіди і ще 4 атоми більш віддалені. Кристал телуру часто описують як паралельно розташовані спіральні ряди атомів Телуру – Te – Te – Te – . В таких спіральках атоми мають по два сусіди з своєї ж спіральки і ще чотири з двох сусідніх спіральок [19] (рис. 5.2). Кристали сірки формуються з циклічних восьмиатомних молекул S_8 , що розташовуються у вигляді корони. Дана структура стабільна до 112 °С. Крім описаної, є ще 4 конфігурації сірки [18]. Але, зважаючи на

малу величину теплоти плавлення для сірки, доданок, що враховує енергію утворених звязків атомами сірки між собою, для будь яких структур буде дуже малим (близько 0.01 eV), тому точність визначення КЧ для сірки не є принциповою. Похибка у розрахунку E_z скоріше може бути зумовлена самим припущенням про виконання рівності (5.8). Причому, можна припустити, що більша похибка у розрахованих значеннях енергій нових звязків буде саме для вакансій металодів, оскільки найближчі атоми навколо цих дефектів є металами, які у чистому вигляді характеризуються металічними нелокалізованими (ненапрямленими) звязками.

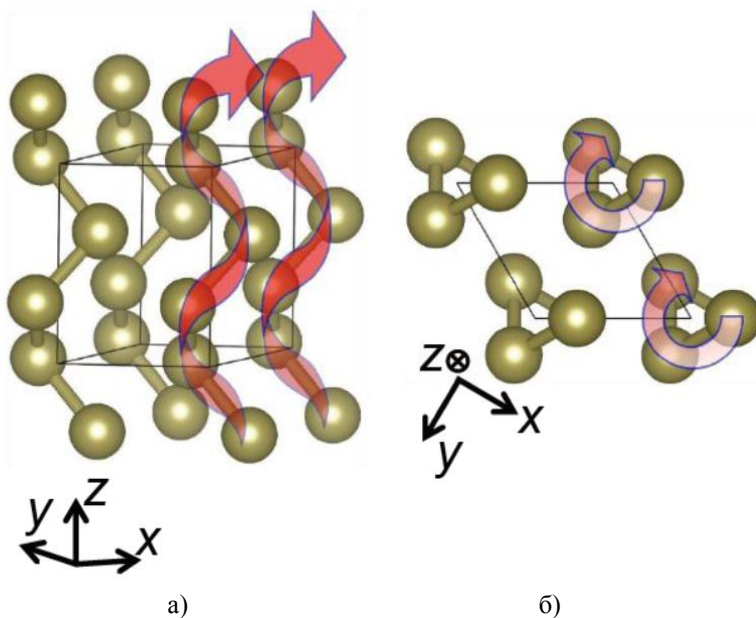


Рис. 5.2. Кристалічна структура телуру (а) та її проекція в площині x-y (б) [20].

При розрахунку кулонівської енергії постає проблема коректного вибору ефективного заряду атомів, оскільки представлені у різних літературних джерелах величини суттєво відрізняються між собою (табл. 5.3). Це зумовлено, як складністю його експериментального визначення, так і неоднозначністю самого поняття ефективного атомного заряду у кристалах з нейонним характером звязку [4]. Для кристалів з високою діелектричною

проникністю дана проблема не є принципова, оскільки внесок кулонівського доданку в повну енергію утворення дефекту, відповідно до (5.7) і (5.9), не є значним. Так, для телуриду германію розраховане за формулою (5.9) значення E_K лежить в межах 0,02-0,03 eВ, а у випадку халькогенідів свинцю, для яких величина ϵ на порядок більша, цим доданком взагалі можна знехтувати. Отже, вибір ефективних зарядів атомів у сполуках A^4V^6 не є настільки важливим як для кристалів A^2V^6 , для яких величина ϵ значно менша (табл. 5.3).

Щодо доданків, які враховують релаксацію атомів навколо вакансій, то, як було показано у [21-23], їх внесок у повну енергію вакансії є незначним і ним можна знехтувати. Для кількох досліджуваних сполук при врахуванні цих доданків зміни в числових значеннях енергії утворення вакансій спостерігались лише в другому знаку після коми. Зважаючи на похибки у визначенні інших параметрів у даному напівемпіричному методі, врахування таких поправок не суттєво вплине на точність розрахунку величину E в цілому.

Розраховані за формулою 5.12 енергії утворення антиструктурних дефектів представлено у табл. 5.5. Незважаючи на наближений характер розрахунку для кристалів CdTe отримані значення E досить добре узгоджуються з іншими, в тому числі і експериментальними, даними. З огляду на це, можна очікувати, що й для інших кристалів енергії представлені у табл. 5.5 будуть коректними.

Таблиця 5.5

Енергії утворення (eВ) антиструктурних дефектів у кристалах отримані напівемпіричним методом

	ZnTe	CdTe	GeTe	PbTe
$E(A_B), E(B_A)$	3,77; 4,21	3,43; 3,77	4,2; 5,58	2,72; 4,03
Теор.		3,92; 3,70 [9]		
Експер.		B_A : 3,3 [24]		

Як було сказано вище, енергії утворення міжвузлових атомів напівемпіричними методами коректно оцінити вкрай важко. Проте, спроби розробити відносно прості способи оцінки величин E для цих дефектів здійснювались. Зокрема, у [5] енергію утворення

міжвузлових атомів пропонується оцінювати згідно формули $E = z \cdot E_g / 2$, де z приблизно рівна валентності. Користуючись даною рівністю, для телуриду кадмію можна отримати значення енергії утворення міжвузлового кадмію 1,6 еВ при $T = 0$ К, тоді як розраховані ab initio значення становлять 0,76 еВ, 1,09 еВ, згідно [8], та 2,04 еВ, 2,26 еВ, згідно [9] (два значення відповідають аніонному та катіонному оточенню міжвузлового атома). Тобто такі значення можна вважати лише оціночними. Але якщо дану оцінку провести наприклад для кристалів PbTe то енергія утворення міжвузлового атома Плюмбуму при $z = 2$ становитиме 0,32 еВ, а при $z = 4$ – 0,64 еВ. (При $T_{\text{кім}}$ для PbTe $E_g = 0,32$ еВ). Такі величини виглядають надто малими.

Література

1. Горічок І.В. *Дефектна підсистема гетерофазних термоелектричних матеріалів на основі сполук A^4B^6 та їх властивості*. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук. Чернівці. 2019.
2. Hoang Kh., Mahanti S. D., Jena P.. Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTe and in thin films. *Physical Review B*. 2007. V. 76. PP. 115432-1-18.
3. Вернер В.Д., Нічуговський Д.К.. Енергія утворення вакансій атомів металу в арсеніді галію. ФТТ. – 1973. Т. 15. С. 2012–2013.
4. Harrison Walter A.. *Electronic structure and the properties of solids*. New York. Dover Publications. Inc.. 1989. 384 p.
5. Sakalas A., Yanushkevichius S.. *Point defects in semiconductor compounds*. Vilnius. Mokslas. 1988. 153 с.
6. Медведев С.А. *Вступ в технологію напівпровідникових матеріалів*. М., В. Ш., 1970. 504 с.
7. Махній В.П., Раранський М.Д.. *Точкові дефекти в алмазоподібних напівпровідниках. Навчальний посібник*. Чернівці. Рута. 2002. 112 с.
8. Berding M.A. Native defects in CdTe. *Phys. Rev.* 1999. V. 60, № 12. P. 8943–8950.
9. Su-Huai W., Zhang S.. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe. *Phys. Rev.* 2002. V. B66. P. 1552111–15521110.

10. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д.. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A^4B^6* . Івано-Франківськ. Плай. 1999. 164 с.
11. Nolic P. M.. Some optical properties of lead-tin-chalcogenide alloys. *Matematica i fizika*. 1971. P.354-356.
12. Romanyuk R. R., Dutsyak I. S., Mikolaichuk A. G.. Effect of gamma irradiation on the optical properties of amorphous GeSe films. *Inorganic Materials*. V. 43, № 6. P. 584-587.
13. Бацанов С.С.. *Структурна хімія. Факти і залежності*. М. Діалог. 2000. 292 с.
14. Горічок І.В., Гургула Г.Я., Прокопів В.В., Пилипонюк М.А.. Енергії утворення вакансій у напівпровідниках, одержані напівемпіричними методами. *Український фізичний журнал*. 2016. Т.61, N.11. С. 992-1007
15. Шаскольская М.П.. *Кристалографія*. М., Вищ.шк., 1984. 376 с.
16. Болеста І.. *Фізика твердого тіла. Навчальний посібник*. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2003.
17. Kittel C.. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 704 p.
18. Кнунянц І.Л.. *Хімічна енциклопедія. В п'яти томах*. М., Мир, 1988.
19. Чижиков Д. М., Щасливий В. П. Телур і телуриди. М. Наука. 1966. 280 с.
20. Sakano M., Hirayama M., Takahashi T., Akebi S., Nakayama M., Kuroda K., Taguchi K., Yoshikawa T., Miyamoto K., Okuda T., Ono K., Kumigashira H., Ideue T., Iwasa Y., Mitsuishi N., Ishizaka K., Shin S., Miyake T., Murakami S., Sasagawa T., Kondo T.. Radial spin texture in elemental tellurium with chiral crystal structure. *Phys. Rev. Lett.*. 2020. 124, 136404. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.136404>
21. Прокопів В.В., Горічок І.В., Юрчишин Л.Д.. Енергії утворення моновакансій у кристалах A^3B^5 та A^4B^6 . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т. 11, № 4. С.849-852.
22. Горічок І.В.. Енергії утворення вакансій у кристалах A^2B^6 . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 2. С.322-324.
23. Шевчук М.О., Горічок І.В.. Енергії утворення моновакансій у кристалах самарій та європей монохалькогенідів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С.407-409.

24. Grill R., Zappettini A.. Point defects and diffusion in cadmium telluride.
Progress in crystal growth and characterization of materials. 2004.
V. 48/49. P. 209–244.

РОЗДІЛ 6. ЕНЕРГІЯ ЙОНІЗАЦІЇ ДЕФЕКТІВ

6.1. Зміна енергетичного спектру електронів у кристалі при утворенні дефектів

Утворення точкового дефекту, як вже зазначалось у п. 2.5, призводить до зміни енергетичного спектру ідеального кристалу. А саме, до виникнення локалізованих енергетичних рівнів, які можуть бути або заповнені електронами, або незаповнені. Якщо рівень заповнений електроном, то, надавши йому певної енергії, можна перевести у зону провідності. Це може бути теплова енергія чи енергія іншої природи. Такі рівні називають донорними, а дефекти, що їх спричинили – донорними дефектами. Енергія необхідна для переведення електрона з локалізованого рівня у зону провідності – енергія йонізації донора. Якщо утворення дефекта призвело до утворення незаповненого енергетичного рівня то електрони з валентної зони, отримавши певну енергію (теплову чи ін.) можуть перейти на цей локалізований рівень і таким чином створити вільну дірку у валентній зоні. Вказане значення енергії – енергія йонізації акцептора, а такий дефект – акцепторний.

Поява локалізованих рівнів, в загальному випадку, може бути пояснена зміною періодичної функціональної залежності потенціальної енергії в околі дефекту. Це призводить до зміни Гамільтоніану системи і при розв'язуванні рівняння Шредінгера для кристала з дефектами отримується ряд додаткових енергетичних станів, які можуть бути зайняті чи не зайняті електронами. Прогнозування донорної чи акцепторної дії дефектів зазвичай може бути здійснене на основі інформації про валентність елементів які утворюють кристал та дефекти в ньому. Проте, числові значення енергії йонізації дефектів на основі простих моделей визначити практично складно. Майже завжди необхідно розв'язувати рівняння Шредінгера з використанням тих чи інших наближень.

Енергія йонізації дефекту є складовою енергії утворення йонізованого дефекту. Тобто, для утворення йонізованого дефекту потрібно утворити нейтральний дефект, на що буде витрачена енергія E_0 , а потім ще затратити певну енергію ϵ для його йонізації. У випадку донорних дефектів повна енергія утворення $E = E_0 + \epsilon$, а у випадку

акцепторних $E = E_0 - \varepsilon$. Різні знаки зумовлені тим, що електрон локалізований на дефекті зв'язаний з ним енергією яка є від'ємною. У випадку йонізації донора цей електрон забирається з дефекта. Таким чином без електрона його енергія стане $E_0 - (-\varepsilon) = E_0 + \varepsilon$. У випадку йонізації акцептора, навпаки, додається зв'язаний електрон з від'ємною енергією, тому $E_0 + (-\varepsilon) = E_0 - \varepsilon$. Відповідно, якщо дефекти не нейтральні, а йонізовані то їх концентрація $[D]$ буде пропорційна $\sim \exp(-(E_0 \pm \varepsilon)/kT)$. Де ε – енергія йонізації донора чи акцептора. У випадку якщо утворення дефекту призводить до утворення не одного, а кількох додаткових електронів чи дірок, то їх енергії йонізації можуть бути відмінними. Тоді, наприклад для двократно йонізованого донорного дефекту енергія утворення буде визначатись як $E = E_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, а двократно акцепторного – $E = E_0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2$.

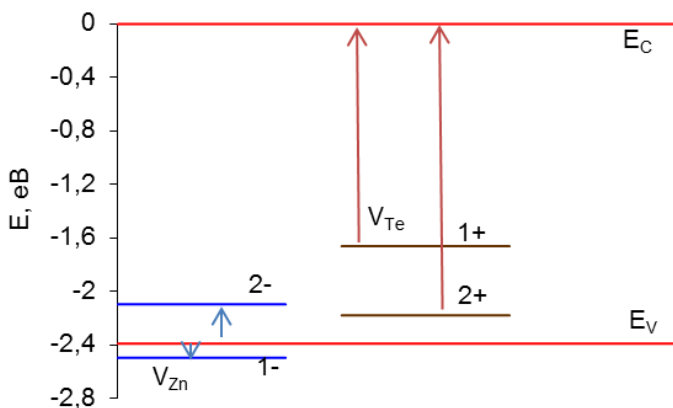


Рис. 6.1. Розташування локалізованих енергетичних рівнів вакансій металу та халькогену у телуриді цинку [1]. E_C , E_V – енергія дна зони провідності і стелі валентної зони. Початок відліку – дно зони провідності. Числові значення енергій локалізованих рівнів вакансій: $V_{Te}^+ - E_V + 0,729$ eB, $V_{Te}^{2+} - E_V + 0,212$ eB, $V_{Zn}^- - E_V - 0,106$ eB, $V_{Zn}^{2-} - E_V + 0,400$ eB. Стрілками позначено напрямки переходу електронів при йонізації дефектів.

На рис. 6.1. для прикладу наведено схему розміщення локалізованих енергетичних рівнів вакансій у ZnTe. Вакансія металу може бути однократно або двократно йонізованим акцептором, а

неметалу – однократно або двократно йонізованим донором. Енергія йонізації першого електрона з вакансії Телуру становить 1,661 еВ, другого – 2,178 еВ. Перший акцепторний рівень вакансії цинку – резонансний, розташований на 0,106 еВ нижче стелі валентної зони. Тобто утворений дефект практично завжди буде відразу ж йонізуватись. Другий акцепторний рівень вакансії металу розташований на 0,400 еВ вище стелі валентної зони. Дані значення наведені для температур в околі 0 К. З підвищенням температури для більшості напівпровідників ширина забороненої зони зменшується і енергія локалізованих рівнів, зазвичай, але не завжди, змінюються з тим же температурним коефіцієнтом, що й E_g .

6.2. Методи розрахунку енергій йонізації дефектів

Ab initio розрахунок енергій утворення точкових дефектів.

Найпоширенішим методом розрахунку енергій йонізації, є розв'язування рівняння Шредингера для кристала з дефектом та без нього в наближенні періодичного кластера. Спектр власних значень операторів Гамільтона кристалів з дефектом відрізнятиметься від спектру власних значень оператора Гамільтона кристала без дефектів наявністю додаткових енергетичних станів заповнених (донорний дефект) чи не заповнених (акцепторний дефект) електронами. Відстань цих рівнів від країв дозволених зон визначатиме енергію необхідну для їх йонізації.

На відміну від енергій утворення дефектів, розрахунок енергій йонізації вимагає більш ретельного вибору кластерів та методик рахунку. Числові значення енергій утворення E становлять кілька електронвольт. Тоді як енергії йонізації ϵ , зазвичай, кілька десятків а то й сотих електронвольт. Тобто, при однакових абсолютних похибках розрахунку відносна точність рахунку ϵ буде меншою. Обов'язковим критерієм вдалого вибору кластеру і інших наближень для розрахунку енергій йонізації мусить бути ширина забороненої зони та деякі характерні елементи зонної структури. Це, зазвичай, вимагає значного розширення базису і практично обов'язкового використання періодичних кластерів. А це в свою чергу веде до збільшення розмірів кластерів для уникнення врахування взаємодій між дефектами.

На рис. 6.2, 6.3 наведено схеми заповнених та незаповнених енергетичних рівнів кластерів $\text{Sn}_{32}\text{Te}_{32}$ та $\text{Pb}_{32}\text{Te}_{32}$. Використовуючи саме такі кластери у попередньому параграфі отримано коректні значення енергій утворення точкових дефектів. Проте, як бачимо з рис. 6.2, 6.3, ширина забороненої зони в цих кластерах абсолютно не відповідає експериментальним значенням. Для SnTe розрахована $E_g = 2,136$ еВ (експериментальне значення $E_g = 0,3$ еВ в околі 0 К). А для PbTe розрахована $E_g = 6,088$ еВ (експериментальне значення $E_g = 0,19$ еВ в околі 0 К).

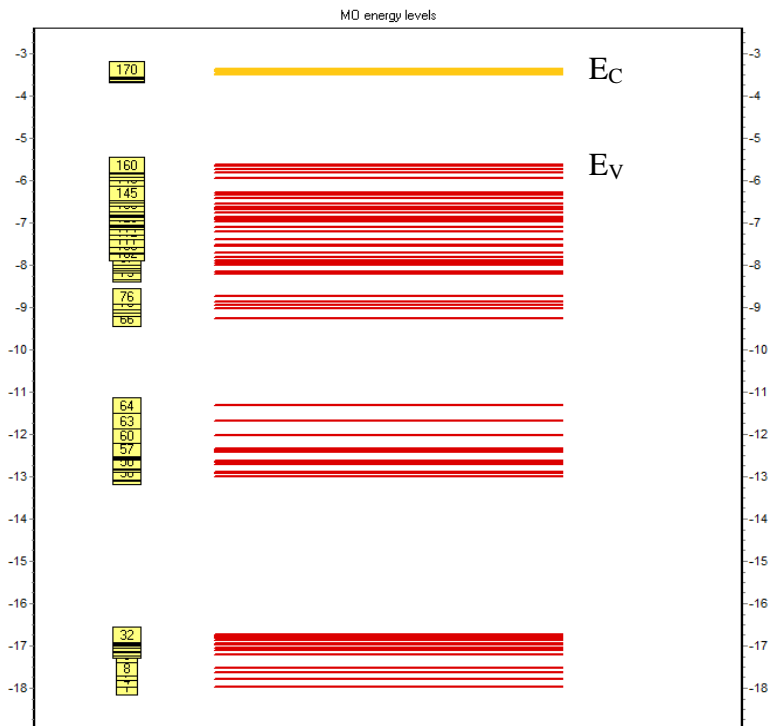


Рис. 6.2. Енергетичний спектр електронів у кластерах $\text{Sn}_{32}\text{Te}_{32}$ ($E_C = -3,480$ еВ, $E_V = -5,616$ еВ). Розрахунки проведені згідно з описаним у попередньому параграфі наближенням.

Основна причина такого результату – неадекватне передбачення розташування незаповнених енергетичних рівнів. При цьому заповнені енергетичні рівні, зокрема найвищий заповнений який можна

асоціювати з стелею валенної зони, розраховуються відносно добре. Для покращення точності розрахунку E_g застосовуються різні підходи, зокрема додавання до базису хвильових функцій орбіталей на яких відсутні електрони. Тобто до розширення базису.

Слід зазначити, що взаємодія дефектів між собою, яка виникає при виборі надто малих кластерів, призводитиме до того, що рівень дефекту перетвориться в зону. Її ширина визначатиметься величиною енергії взаємодії дефектів і зростатиме з посиленням цієї взаємодії. Отже для отримання адекватних значень енергій йонізації необхідно розширювати і розмір кластерів і набір базисних хвильових функцій.

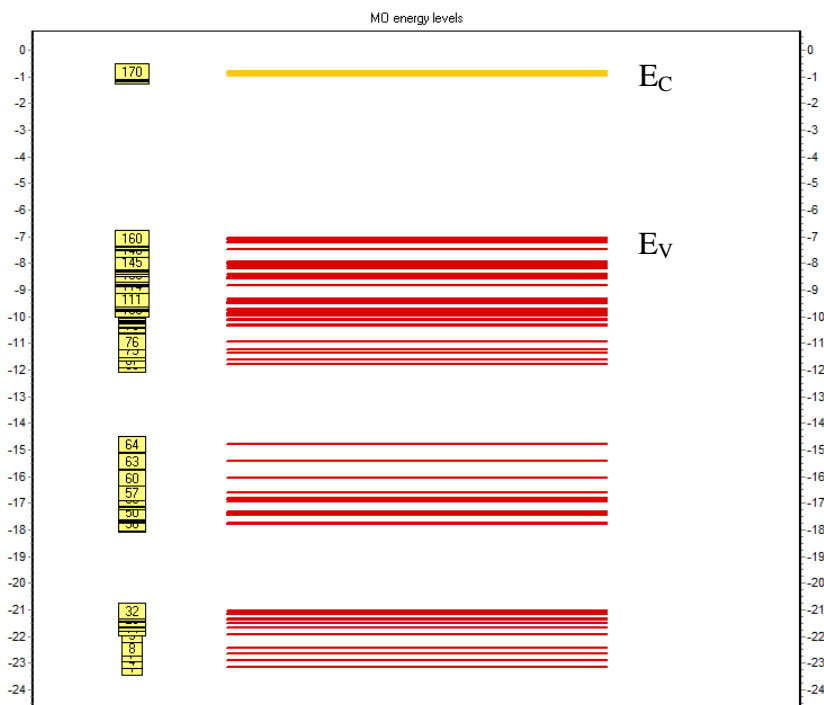


Рис.6.3. Енергетичний спектр електронів у кластерах $Pb_{32}Te_{32}$. ($E_C = - 0,990$ eV, $E_V = - 7,078$ eV). Розрахунки проведені згідно з описаним у попередньому параграфі наближенням.

Попри складність такого роду розрахунків, а іноді і низьку точність отримуваних значень (через вибір надто простих моделей кластерів), їх проведення є необхідним для розуміння можливих

варіантів розташування енергетичних рівнів тих чи інших дефектів. Це дозволяє будувати принципові моделі при інтерпретації експериментальних даних. А більш точні значення енергій йонізації вже можуть бути отримані з самого експерименту.

Іноді поведінка дефектних енергетичних рівнів є складнішою, аніж просто утворення локалізованого рівня. У першому розділі було зазначено, що часто зміни енергетичного спектру електронів у кристалі при утворенні дефектів зручно аналізувати не за схемою розташування рівнів (рис. 6.2, 6.3), а за їх густину на одиничний енергетичний інтервал. На рис. 6.4 наведено розраховану у [2] зміну густини станів кристалів CdTe при утворенні вакансій Телуру. Даний дефект, згідно розрахунків проведених у цій роботі, є двократним донором. Але утворення нейтральної вакансії призводить до виникнення електронних станів заповнених двома електронами нижче краю валентної зони. Коли ж відбувається йонізація одного електрона з даного стану, то енергетичний рівень вакансії, на якому все ще перебуває інший електрон, зміщується до середини забороненої зони. Якщо ж йонізується і другий електрон, то вакантні рівні вакансії розташовуються вище дна зони провідності. Ці процеси супроводжуються значним зміщенням атомів кадмію в околі вакансії. Дефекти з такою залежністю енергії локалізованих рівнів від кількості електронів на них називаються U-центрами [2].

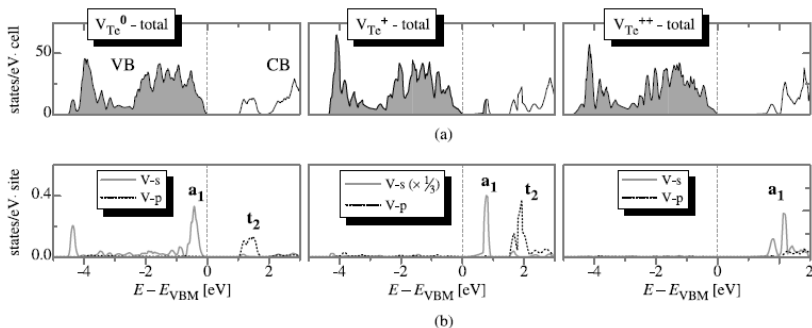


Рис. 6.4. (а) Загальна густина станів DOS для кластера CdTe з вакансією Телуру у різних зарядових станах: V_{Te}^0 , V_{Te}^+ , V_{Te}^{++} . Зайняті електронами стани заштриховані. (б) Локальна густина станів в околі вакансії Te, розкладена на внески s і p. Для V_{Te}^+ наполовину заповнений рівень a_1 у забороненій зоні дуже вузький, тому для відображення внеску s станів використано інший масштаб (1/3) [2].

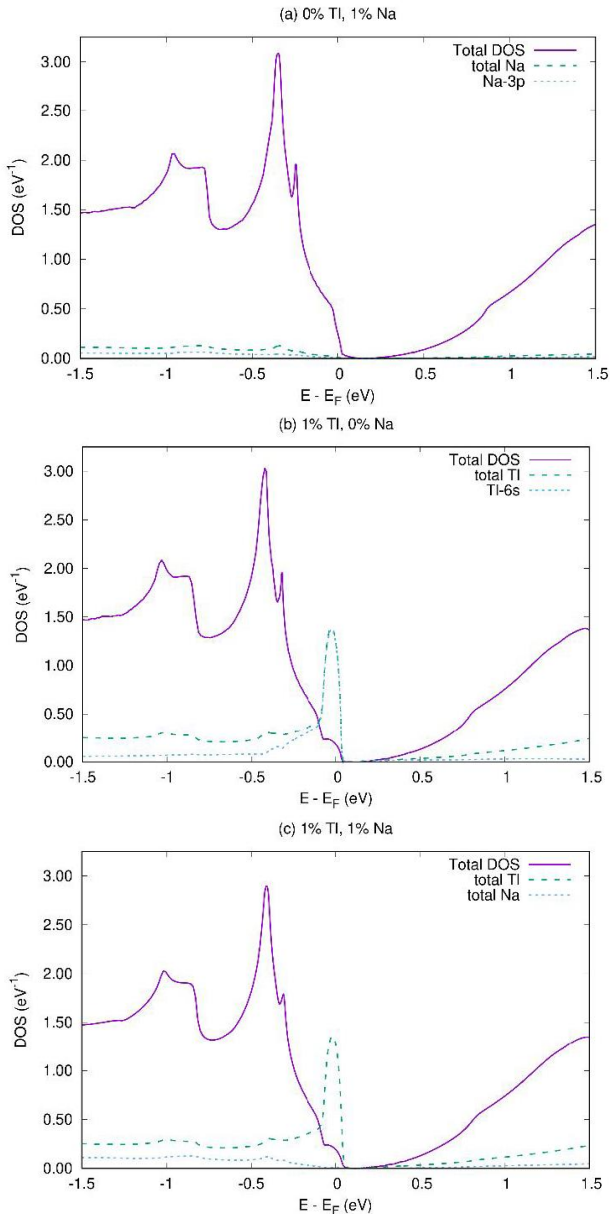


Рис. 6.5. Густина станів (з парціальними внесками) електронів у РbТе легovanому натрієм РbТе:Na (1 ат.%) (а), талієм РbТе:Tl (1 ат.%) (б), та одночасно натрієм і талієм РbТе:(Na+Tl) (1+1 ат.%) (с) [3].

Інший приклад особливостей поведінки домішкових рівнів стосується кристалів РbТе. На рис. 6.5 наведено зміну густини станів кристалів РbТе при додаванні домішок натрію та талію. З результатів видно, що додавання натрію не створює локалізованих рівнів біля країв зон, але збільшує густину станів в глибині валентної зони. У випадку Талію спостерігається відносно суттєві зміни на краю валентної зони. Причому ці зміни можна асоціювати з появою цілої смуги додаткових рівнів, тобто домішкової зони.

Чи дійсно утворюється зона, чи це є наслідком взаємодії дефектів, якої не вдалось уникнути при виборі кластерів, можна уточнити в експерименті. У даному випадку такі результати розрахунків мають експериментальне підтвердження. При введенні в кристал РbТе натрію локалізованих станів в околі країв зон виявити не вдалось. А у випадку Тl дійсно на краю валентної зони утворюється додаткова домішкова зона, яка зливається з валентною. Точні параметри (ширина зони, відстань від країв валентної зони) експериментально визначені з достатньо високою точністю.

Метод збурень. Окрім вище писаних схем розрахунку енергій йонізації дефектів використовують і ряд інших підходів. Зокрема, розрахунки можуть проводитись з використанням теорії збурень. Тобто, потенціал дефекта розглядається як збурення періодичного потенціалу ідеального кристалу. Тоді рівняння Шредингера матиме вигляд

$$\left[\hat{H}_0 + W(r) \right] \Psi_j(r) = E_j \Psi_j(r), \quad (6.1)$$

де $\Psi_j(r)$ – хвильова функція, E_j – енергія j орбіталі, \hat{H}_0 – оператор Гамільтона ідеального кристалу, $W(r)$ – збурюючий локальний потенціал, зумовлений утвореним дефектом. У квантовій механіці метод збурень часто застосовується для розв'язування різних задач. Якщо розв'язки незбуреної задачі відомі, то використання даного підходу буде простішим аніж підходу описаного у попередньому параграфі. Найбільша складність полягає у коректному виборі потенціалу $W(r)$. Крім того, що він повинен відображати реальну залежність потенціальної енергії в околі дефекта, яку наперед складно передбачити, він повинен задовольняти ще й певним вимогам, що дозволяють застосовувати теорію збурень. Тому на практиці даним способом вдається розв'язати не всі бажані задачі.

Наближення водневоподібних домішок. Ще одним часто застосовуваним методом є наближення водневоподібних домішок. Розрахунок енергетичних рівнів дефектів проводиться аналогічно до розрахунку енергії електрона у атомі водню. Відмінність полягає в тому, що масу електрона вважають рівною ефективній масі електрона в даному матеріалі, а електростатичне поле дефекту послаблене діелектричною проникністю кристала і визначатиметься як

$$V(r) = \frac{e^2}{\epsilon \cdot r} . \quad (6.2)$$

Для такої моделі енергії домішкових рівнів можуть бути задані аналітичним виразом [4]:

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \frac{m^*}{m\epsilon} . \quad (6.3)$$

Описаний підхід має два основні недоліки. По перше, у потенціал (6.2) не входить ніяка характеристика типу дефекту чи домішки, а лише їх заряд. Відповідно всі дефекти з однаковим зарядом матимуть однаковий енергетичний спектр електронів. По друге, для багатьох дефектів потенціал відрізняється від (6.2), а тому результати виходять некоректними і не узгоджуються з експериментальними.

У фізиці напівпровідників прийнято умовний поділ дефектів за розміщенням локалізованих енергетичних рівнів, які вони створюють. Так якщо рівень знаходиться на відстані, що не перевищує кількох кТ від країв зон то їх називають мілкими (рівнями і, відповідно, домішками). Якщо ж рівні знаходяться на значній відстані від країв – то глибокими. З використанням адаптованої теорії атома водню зазвичай правильно передбачаються саме мілкі рівні (які часто називають водневоподібними). А от теорія збурень частіше застосовна для глибоких. Кластерні підходи спроможні забезпечити отримання адекватних числових значень енергій йонізації як мілких так і глибоких рівнів. Проте, складність реалізації такого розрахунку часто є причиною застосування більш простих аналітичних методів, зокрема і описаних вище підходів, чи використання експериментальних досліджень.

6.3. Експериментальні методи визначення енергій йонізації дефектів

Фотолюмінесценція. Оптичні методи є одними з найточніших способів дослідження енергетичної структури кристалів, зокрема і дефектних станів [5]. У першому розділі описано основні елементи дослідження спектрів фотолюмінесценції кристалів. До вище наведеного опису слід додати ще про важливість температури проведення досліджень. Якщо деякі рівні дефектів знаходяться на відстані порядку величини kT один від одного чи від країв дозволених зон то рефлексії випромінювальних переходів між цими рівнями можуть зливатися. Для їх розділення необхідно проводити вимірювання при нижчих температурах. Найбільш оптимальним є проведення експерименту при гелієвих температурах (2-5 К). За таких умов вдається розділити практично всі переходи.

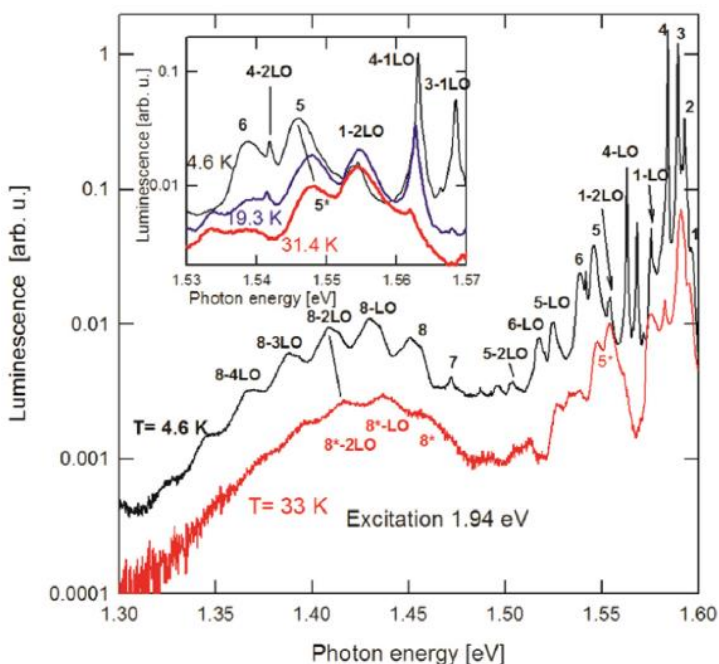


Рис. 6.6. Спектр люмінесценції кристалів CdTe:In. На вставці наведені зміни в спектральній області 1,53-1,57 eV з підвищенням температури [6].

На рис. 6.6. наведено для прикладу спектр фотолюмінесценції кристалів легованого індієм телуриду кадмію CdTe:In отриманий в роботі [6]. Більшість спостережуваних піків зумовлені переходами між дозволеними зонами та енергетичними рівнями точкових дефектів, їх комплексів та дислокацій. Так позначений на рисунку пік 1 (1,596 eV) зумовлений рекомбінацією вільного екситона (FE). Пік 2 (1,593 eV) рекомбінацією екситона локалізованого на нейтральному донорі. Пік 3 (1,589 eV) рекомбінацією екситона зв'язаного на нейтральному акцепторі. Піки 4-6, 8 зумовлені рекомбінацією екситонів зв'язаних на комплексах дефектів, в складі яких, зокрема, є і вакансія кадмію. Пік 7 (1,472 eV) зумовлений рекомбінацією екситона на дислокаціях. Піки 9-11 однозначно не ідентифіковані. Автори припускають, що пік 9 (1,19 eV) може бути зумовлений антиструктурним дефектом Te_{Cd} , а 11 (1,03 eV) – вакансією Телуру. Щодо піку 10, зумовленого глибоким рівнем, припущень не висловлюють.

Оптичне поглинання. Поглинання випромінювання в напівпровідниках може бути пов'язане із зміною коливальної енергії атомів ґратки, а також із зміною енергетичного стану вільних чи зв'язаних з атомами електронів. В зв'язку з цим розрізняють кілька видів поглинання в напівпровідниках: вільне чи фундаментальне поглинання вільними носіями заряду, домішкове поглинання і ґраткове поглинання. Значний практичний інтерес становить домішкове поглинання, оскільки останнє дозволяє визначити енергетичні параметри локальних центрів у напівпровідниках.

Оптичне поглинання вивчалось, зокрема, у [7] при дослідженні домішкових станів у халькогенідах свинцю. На рис. 6.7 наведено спектр поглинання кристалів PbSe:Te . Зі збільшенням енергії фотонів від 0,1 eV до $\approx 0,24$ eV спостерігається зменшення величини α , що свідчить про інтенсифікацію поглинання при цій енергії. Насправді, спостережуване на рис. 6.7 при 300 поглинання є сумарним ефектом: відносно широкою смугою поглинання в околі 0,12 eV K, яка зумовлена переходами електронів між двома підзонами валентної зони; додатковим поглинанням в околі 0,24 В, зумовленим домішкою талію. Стрілками на рисунку відзначено початок цього додаткового поглинання. Вважається, про що вже згадувалось у п.6.2, що домішка Талію створює резонансний рівень у валентній зоні, який за певних умов може розширюватись в домішкову зону. Спостережуване

додаткове поглинання виникає внаслідок оптичних переходів електронів з домішкової смуги, що розміщена нижче стелі валентної зони, в вершину валентної зони. Розміщення цієї смуги в спектрі при 300 К, визначене у [7] за максимумом поглинання, становить $E_V - 0,24 \pm 0,06$ еВ.

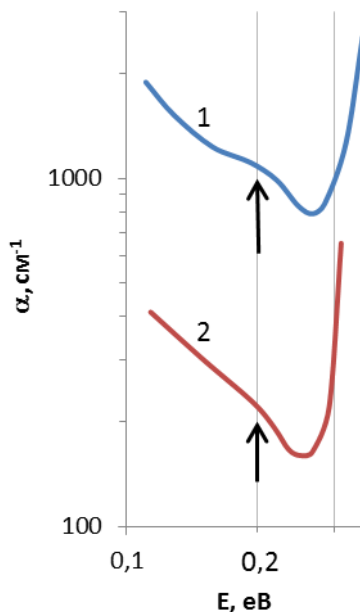


Рис. 6.7. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання в PbTe:Ti. Для зразка 1 (крива 1) кількість введеного талію становить 0,3 ат.%, холівська концентрація дірок $9,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для зразка 2 (крива 2) кількість введеного талію становить 0,1 ат.%, холівська концентрація дірок $4,65 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [7].

Фотопровідність. Одним з інформативних методів дослідження фізичних властивостей високоомних напівпровідників є дослідження температурної залежності фотопровідності. Явище фотопровідності полягає у збільшенні електропровідності напівпровідника під дією світла. В основі явища лежить внутрішній фотоэффект: електрон поглинає фотон і переходить на вищий енергетичний рівень. У випадку домішкової фотопровідності електрон закидається з донорного рівня в зону провідності, або з валентної зони на вільний акцепторний рівень. При цьому концентрація вільних носіїв

заряду зростає, що й призводить до росту електропровідності. У випадку власного напівпровідника переходи відбуваються з валентної зони у зону провідності.

Для визначення енергій домішкових рівнів вивчають спектральні характеристики, тобто залежність сили фотоструму від довжини хвилі (частоти або енергії) при незмінній інтенсивності падаючого випромінювання.

Фотострум у власному напівпровіднику фіксується, починаючи з довжини хвилі λ_0 , яка відповідає ширині забороненої зони (λ_0 – межа власного поглинання). У випадку наявності домішкового рівня в забороненій зоні фотострум буде спостерігатись при інших (менших) енергіях (більших довжинах хвиль).

На рис. 6.8 представлений спектр фотопровідності високоомних полікристалів n-CdTe з роботи [8]. На цій кривій спостерігається максимум при збудженні фотонами з енергією 1,44 eV і менш чіткий максимум з енергією фотонів $\sim 1,47$ eV. Згідно [8], пік з енергією фотонів 1,44 eV обумовлений переходами електронів з валентної зони на рівень $E_C - 0.03$ eV. Сигнал фотопровідності в цьому випадку визначається нерівноважними дірками. Пік, що відповідає енергії фотонів 1,47 eV обумовлений переходами електронів з валентної зони в зону провідності і сигнал фотопровідності визначається як нерівноважними дірками, так і нерівноважними електронами.

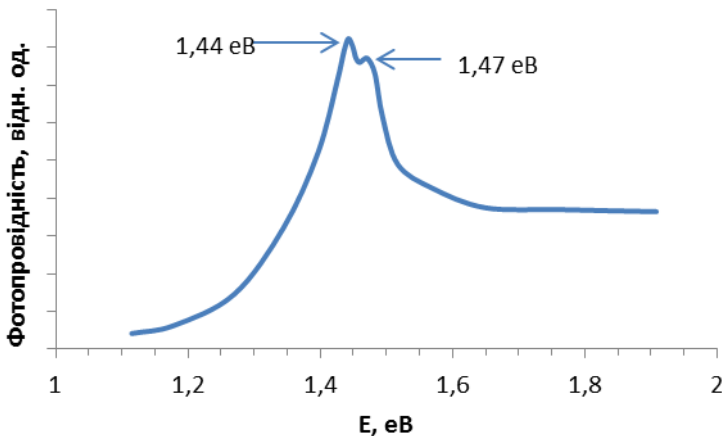


Рис. 6.8. Спектри фотопровідності n-CdTe [8].

Температурна залежність концентрації носіїв. Енергії йонізації дефектів можна отримати з експериментально визначених залежностей концентрації носіїв від температури (рис. 6.9) [9]. Якісно ця залежність аналізувалась у п.3.4.

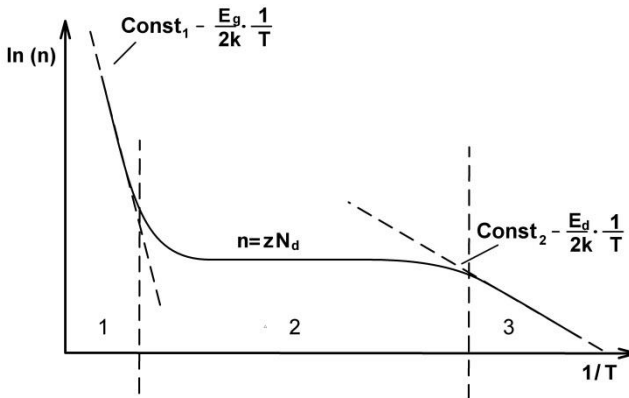


Рис. 6.9. Типова залежність концентрації вільних носіїв заряду в напівпровіднику від температури представлена в координатах $\ln(n)$ - $1/T$ (графік Арреніуса).

У найпростішому випадку, коли напівпровідник характеризується параболічними зонами і виродження носіїв відсутнє, в області власної провідності (область 1 на рис. 6.9) концентрація носіїв залежить від температури, густини станів у зоні провідності та валентній зоні і ширини забороненої зони:

$$n \equiv n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

В області виснаження домішки (область 2 на рис. 6.9) концентрація носіїв практично рівна кількості електрично активних дефектів (чи введених в кристал домішкових атомів) помноженій на зарядовий стан дефекту (домішки):

$$n = zN_D$$

В області домішкової провідності (область 3 на рис. 6.9) концентрація носіїв залежить від кількості введених в кристал домішкових атомів, температури та енергії йонізації домішки:

$$n = \sqrt{N_D N_c} e^{-\frac{E_D}{2kT}}$$

Логарифмуючи даний вираз, отримаємо:

$$\ln n = \frac{1}{2} \ln(N_D N_C) - \frac{\epsilon_D}{2k} \cdot \frac{1}{T}$$

Дана залежність є майже прямою (похила штрихова лінія в області 3) в координатах, що використані на рис. 6.9. Відхилення від ідеальної прямої зумовлене степеневою залежністю $N_C(T)$. Але оскільки даний множник стоїть під логарифмом, то його вплив на нелінійність апроксимаційної прямої не є дуже великим. Таким чином, маючи експериментальну залежність $n(T)$ в області домішкової провідності, для розрахунку енергії йонізації домішки необхідно апроксимувати її прямою в координатах $\ln(n) - (1/T)$ і кутовий коефіцієнт залежності буде енергією йонізації розділеною на $2kT$.

Варто зазначити, що проводячи подібний розрахунок для області 1 можна визначити ширину забороненої зони E_g матеріалу (похила штрихова лінія в області 1 на рис. 6.9). Точність таких процедур залежить від похибки експерименту та наявності додаткових домішок. Додаткова складність може виникнути при аналізі домішок в матеріалах з залежністю ефективної маси від концентрації носіїв.

6.4. Енергії йонізації власних дефектів у телуридах цинку, кадмію та свинцю

Телурид цинку. Нелегований телурид цинку характеризується р-типом провідності. згідно з результатами високотемпературних досліджень ефекту Холла і провідності, домінуючий акцепторний дефект двозарядний: це може бути V_{Zn}^{2-} або Te_i^{2-} , хоча міжвузловий атом Телуру найімовірніше є нейтральним [10].

На основі результатів дослідження фотопровідності (ФП) та фотолюмінесценції (ФЛ) у легованому алюмінієм телуриді цинку [10], було визначено два акцепторних рівні $E_{v+0,25}$ eV і $E_{v+(0,6-0,65)}$ eV. Інтенсивність люмінесценції збільшувалася при термічній обробці кристалів у парі телуру і зменшувалася при такій же обробці в парі цинку. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що згадані рівні обумовлені або вакансіями Цинку або їх комплексами [10].

У роботі [1], на основі аналізу загальних закономірностей у зміні спектрів фотостимульованого електронного парамагнітного резонансу (фото-ЕПР) та фотолюмінесценції (ФЛ) для сполук A^2B^6 , запропоновано наступну модель розміщення енергетичних рівнів

вакансій у ZnTe: $V_{Te}^+ - E_V + 0,729$ eB, $V_{Te}^{2+} - E_V + 0,212$ eB, $V_{Zn}^- - E_V - 0,106$ eB, $V_{Zn}^{2-} - E_V + 0,400$ eB.

Дещо відмінне значення енергії йонізації двократно йонізованої вакансії цинку наведено у [11]: $E_V + 0,7$ eB. А у роботі [12] вакансії цинку у станах V_{Zn}^0 , V_{Zn}^- приписано рівні $E_V + 0,26$ eB і $E_V + 0,66$ eB, відповідно

У плівках ZnTe з власними дефектами, проте не уточнено авторами з якими конкретно, пов'язують рівні із енергіями активації $E_1 = (0,21 \pm 0,01)$ eB, $E_2 = (0,58 \pm 0,02)$ eB [12].

Таблиця 6.1

Локалізовані енергетичні рівні власних дефектів у ZnTe

Тип дефекту	Енергетичне розташування рівня, eB	Метод визначення	Література
V_{Zn}^0	$E_V + 0,45$	Термостимульовані струми (ТС), Фотопровідність (ФП)	[12]
V_{Zn}^-	$E_V - 0,106$	Фотодетектований електронний парамагнітний резонанс (Фото-ЕПР), Фотолюмінесценція (ФЛ)	[1]
	$E_V + 0,26$	ТС, ФП	[12]
V_{Zn}^{2-}	$E_V + 0,400$	Фото-ЕПР, ФЛ	[1]
V_{Te}^+	$E_V + 0,729$	Фото-ЕПР, ФЛ	[1]
V_{Te}^{2+}	$E_V + 0,212$	Фото-ЕПР, ФЛ	[1]

Кадмій телурид. У роботах [13-16] розміщення енергетичних рівнів дефектів у CdTe розраховано ab initio (табл.6.2). Як і можна було очікувати, з огляду на точність квантовомеханічних методів, отримані значення енергій йонізації відрізняються між собою іноді більш ніж удвічі. З іншого боку, експериментальне визначення енергій йонізації пов'язане з вибором моделей домінуючих точкових дефектів, що часто призводить до неоднозначних висновків [17].

У значеннях енергій йонізації міжвузлового атома Кадмію, запропонованих різними авторами на основі результатів експериментальних досліджень, великих розбіжностей нема. Рівні

$E_1=E_C-(0,02 \text{ eV [18], } 0,016 \text{ eV [19], } 0,015 \text{ eV [20])}$ та $E_2=E_C-(0,17 \text{ eV [21])$, що спостерігаються у матеріалі, приписуються авторами відповідно першому та другому зарядовому стану міжвузлового атома Кадмію. Розрахунок [14] передбачає приблизно такі ж результати (табл. 6.2).

Для вакансії Телуру є кілька варіантів розташування енергетичних рівнів у забороненій зоні. Згідно з [22] та [23] вакансія Телуру створює мілкі донорні рівні ($E_1=E_C-(0,035 \text{ eV [29], } E_1=E_C-0,04 \text{ eV [23])$. Але у роботах [19], [21], [10], [17] автори вважають, що вакансії Телуру створюють глибокі донорні рівні ($E_1=E_C-0,15 \text{ eV [10]; } E_2=E_C-(0,34 [21], 0,43 [19], 0,60 [19], 0,6 [17], 1,10 [17]) \text{ eV}$). При теоретичних розрахунках [14-16] отримано результати, які також вказують на те, що локалізовані рівні V_{Te} є глибокими (табл. 6.2).

Таблиця 6.2

Розраховані ab initio енергії (eV) локалізованих станів власних дефектів у кристалах CdTe

Дефект	[13]		[14]		[15]		[16]	
	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2
V_{Cd}	$E_V+0,13$	$E_V+0,21$	$E_V+0,2$	$E_V+0,8$				
V_{Te}		$E_C-0,71$	$E_C-0,4$	$E_C-0,5$	$E_C-0,38$	$E_C-0,84$		
$Te_i(a)$		$E_V+0,57$						
$Te_i(c)$		$E_V+0,57$					$E_V+0,95$	
$Cd_i(a)$		$E_C-0,45$	E_C-0	$E_C-0,2$				
$Cd_i(c)$		$E_C-0,45$						
Cd_{Te}		$E_C-0,1$						
Te_{Cd}	$E_C-0,34$	$E_C-0,59$	E_C-0	$E_C-0,4$				

a - аніонне оточення між вузлового атома.

c - катіонне оточення між вузлового атома.

У роботах [24], [1], [25], опираючись на експериментальні дані (в основному ЕПР), авторами робиться висновок, що перший рівень вакансії Телуру розміщений поблизу валентної зони – $E_V+0,2 \text{ eV}$, а

другий – у валетній зоні. Проте, у [26] висловлюється сумнів щодо такої інтерпретації сигналів ЕПР. Натомість зроблено припущення, що такий рівень скоріше може належати антиструктурному дефекту $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$. Так, під час моделювання дефектної підсистеми CdTe у [26] вважали, що антиструктурні дефекти Te_{Cd} створюють у забороненій зоні кристалу глибокі донорні рівні з енергіями $E_1=E_C-1,44$ eV та $E_2=E_C-0,60$ eV, і при цьому отримали хорошу збіжність між теоретичними та експериментально визначеними холівськими концентраціями.

Глибокі донорні рівні ($E_C-0,75$ eV), що можуть належати антиструктурному Телуру, спостерігали також у [27-29]. Проте, у цих роботах досліджувались леговані кристали ([27] – CdTe:Ga, [28] – CdTe:V, [29] – CdTe:Cl), а тому зафіксований рівень може бути пов'язаний з домішкою.

У роботі [37] автори вказують на присутність у кристалах CdTe, насичених телуrom, донорного рівня $E_C-(0,56-0,58)$ eV, що, на думку авторів, також може належати антиструктурному дефекту. Однозначно зарядовий стан цього рівня невідомий. Якщо цей рівень вважати першим, то другим може бути рівень визначений у роботі [29] – $E_C-0,75$ eV, що також авторами приписується антиструктурному дефекту. Якщо ж вважати рівень $E_C-(0,56-0,58)$ eV створеним двократно йонізованим дефектом (тобто, другим локалізованим рівнем), то його значення з точністю до 0,01 eV збігається з розрахованим для Te_{Cd} у [15, 30-31]: $E_1=E_C-0,34$ eV та $E_2=E_C-0,59$ eV) (табл. 6.2).

За даними [15], [30-31] глибоким донором може бути також антиструктурний Кадмій $\text{Cd}_{\text{Te}}^{2+}$, який створює у забороненій зоні рівень $E_C-0,1$ eV. Така енергія йонізації є близькою до згадуваних у огляді [23] значень $E_C-0,06$ eV та $E_C-0,08$ eV, які також приписують цьому дефекту. Проте достатньо надійні експериментальні дані, які б підтвердили присутність у кристалі цього дефекту відсутні.

На думку авторів [14-15, 17] глибокі донорні рівні можуть також створювати міжвузлові атоми Кадмію, найближчими сусідами яких є атоми Кадмію. Мілкі ж рівні створюють міжвузлові атоми Кадмію, найближчими сусідами яких є атоми Телуру. Так, виявлений у [17] глибокий донорний рівень $E_C-0,64$ eV автори приписують Cd_i^{2+} .

Для вакансії Кадмію енергія першого локалізованого рівня за даними різних авторів становить $E_{V+}(0,05$ [13], 0,069 [32], 0,062 [33],

0,055 [34], 0,05 [36]) eВ або $E_{V+}(0,13 [15], 0,20 [13], 0,15 [22], 0,30 [10])$ eВ. Експериментально спостережуваний рівень $E_{V+}(\sim 0,06)$ eВ є одним з найінтенсивніших у нелегованому та легованому донорними домішками матеріалі, через що автори пов'язують його з першим зарядовим станом катіонної вакансії, яка найчастіше розглядається як компенсуючий дефект. Рівень $E_{V+}(\approx 0,15)$ eВ також часто експериментально спостерігається [18], [22], [17] однак не у всіх зразках і з меншою інтенсивністю. Даний рівень у деяких роботах, зокрема [22], [36], приписується першому локалізованому стану міжвузлового атома Телуру.

Таблиця 6.3

Експериментально визначені енергії локалізованих станів власних дефектів у CdTe

Тип дефекту	Енергетичне розташування рівня, eВ
V_{Cd}^-	$E_{V+}(0,05 [20], 0,069[32], 0,062[33], 0,055[34], 0,05[35])$ $E_{V+}(0,13[15], 0,20[14], 0,15[22], 0,30[10])$
V_{Cd}^{2-}	$E_{V+}(0,90 [18], 0,90 [10], 0,735 [37], 0,76 [17], 0,80 [14], 0,20 [15])$
Cd_i^+	$E_C-(0,02 [18], 0,016 [19], 0,015 [20])$
Cd_i^{2+}	$E_C-(0,17 [21])$
Te_{Te}^+	$E_C-0,035 [22], E_C-0,04 [23], E_C-0,15 [20]$
Te_{Te}^{2+}	$E_C-(0,34 [21], 0,43 [19], 0,60 [19], 0,6 [17], 1,10 [17])$
Cd_i^+	$E_{V+}0,57, E_{V+}0,583 [15], E_C-0,06$ eВ [22]
Te_{Cd}^+	$E_C-1,44 [26]$
Te_{Cd}^{2+}	$E_C-0,60 [26]$
Cd_{Te}^{2+}	$E_C-0,1 [22], [30], E_C-0,06 [23] E_C-0,08 [23]$

Енергія другого локалізованого стану вакансії Кадмію становить $E_{V+}(0,90 [18], 0,90 [10], 0,735 [37], 0,76 [17], 0,80 [14], 0,20 [15])$ eВ. З іншого боку, дослідження спектрів фото-ЕПР [1], [24] приводять до висновку, що рівень V_{Cd}^{2-} не може бути розміщений вище, аніж 0,47 eВ від верхньої межі валентної зони. Це припущення може бути справедливим, особливо якщо звернути увагу на

роботу [21], автори якої вважають, що один з спостережуваних рівнів ($E_V+0,86$ eV), який часто є домінуючим у матеріалі, і здебільшого ідентифіковується як другий локалізований стан вакансії Кадмію, належить дислокації. Експериментально рівні $E_V+(\sim 0,4)$ eV спостерігались також у роботах [29], [17].

Глибоким подвійним акцептором, згідно [30-31], може бути і міжвузловий атом Телуру: $E_V+0,57$ eV, $E_V+0,583$ [15] eV. Хоча у цьому дефекту приписують стан $E_C-0,06$ eV. Рівень $E_V+0,57$ eV експериментально спостерігали також у [38], але висновків про те, якому дефекту він належить, автори не роблять. Проте у деяких роботах міжвузловий атом Телуру вважають нейтральним [10], чи навіть донорним дефектом [27].

Телурид свинцю. Згідно з даними [39], вакансія металу у PbTe є акцептором, вакансія неметалу і міжвузловий Плюмбум – донори, а міжвузловий Телур – нейтральний дефект. Плюмбум на місці халькогену – двократно заряджений акцептор, а Телур на місці Pb – двократно заряджений донор. Проте, існування антиструктурних дефектів у PbTe остаточно не підтверджене. Більшість дефектів у халькогенідах свинцю створюють резонансні рівні у дозволених зонах, що значно ускладнює їх експериментальне дослідження.

Згідно аналітичного розрахунку проведеного у [40], вакансія Телуру створює у зоні провідності (на ≈ 0.2 eV вище дна зони) спін-орбітально розщеплений триплет (рис. 6.10), який є практично квазівиродженим через малість розщеплення (≈ 10 мВ), а синглетний рівень лежить вище дублетного. Перекриття рівнів локалізованих станів з неперервним спектром призводить до їх розширення. Згідно з оцінками, його величина такого ж порядку, як розщеплення між синглетом і дублетом [40]. Вакансія металу, згідно [40], рівнів не створює, але зумовлює появу двох дірок у валентній зоні.

У [41] було запропоновано модель Ян-Тейлерівської нестійкості кристалічного оточення вакансії, яка пояснює, зокрема, спостережану у PbTe від'ємну фотопровідність [39]. Захоплення електрона на вироджений дублетний рівень вакансії халькогену супроводжується пониженням симетрії кристалічного оточення вакансії і зняттям виродження. Енергетичний рівень електрона при цьому понижується. Енергетичну діаграму Ян-Тейлерівського центру

представлено на рис.6.10. Крива E_0 відповідає незаповненому центру, E_1, E_2 – центрам, занятим одним і двома електронами відповідно.

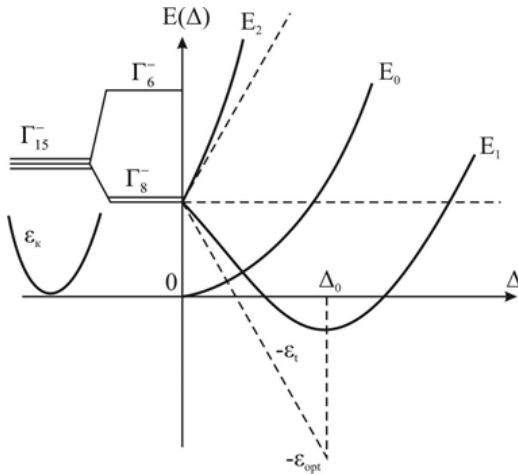


Рис. 6.10. Розташування енергетичних рівнів вакансії Телуру (ліворуч від осі ординат) у PbTe та схема їх зміщення при заповненні електронами (праворуч від осі) [41].

Результат розрахунку роботи [42] передбачає існування рівнів перезарядки вакансій в A^4B^6 поблизу країв дозволених зон. А положення одноелектронних рівнів істотно залежать від їх заповнення (рис.6.11). Рівень A_1 , відповідає переходу вакансії металу V_{Pb} з однократного у двократний акцепторний стан, D_1 – переходу вакансії халькогену V_X з однократного у двократний донорний стан. Рівні A_2 і D_2 розташовані далеко (0,6-0,8 eV) від країв забороненої зони. Якщо рівень Фермі E_F лежить вище A_1 , вакансія V_{Pb} дає дві дірки. Коли $A_2 < E_F < A_1$, то V_{Pb} – однозарядний акцептор. При опусканні E_F нижче рівня A_2 вакансія металу переходить у нейтральний стан. Аналогічна ситуація для вакансії халькогену V_{Te} , яка послідовно проходить стан дво-, однозарядного донора і переходить у нейтральний стан, коли рівень Фермі E_F , рухаючись вгору за енергією, перетинає рівні D_1 і D_2 . Незначною варіацією параметрів моделі досягається точне співпадання рівня заселеності вакансії Плюмбуму з експериментальним значенням на 75 меВ нижче зони провідності телуриду свинцю [42].

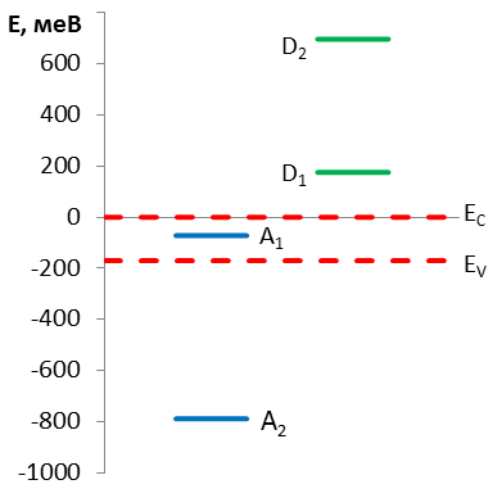


Рис. 6.11. Енергетична діаграма локалізованих рівнів вакансій у РbТе [42] (штрихові лінії – краї забороненої зони, A_1 , A_2 – акцепторні рівні вакансії Плюмбуму, D_1 , D_2 – донорні рівні вакансії Телуру).

У огляді [39] зазначено про існування ще кількох рівнів енергія йонізація яких є близькою ($E_C-0,085$, $E_C-0,081$, $E_C-(0,06-0,08)$) до енергії йонізації вакансії Плюмбуму. Зокрема, рівень, що при 0 К 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/К [68].

У [43] 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 зумовлених вакансією Телуру. Оцінка енергетичного положення вакансійного рівня над краєм зони провідності при $T=77$ К дає величину енергії активації $E_a=(0,165 \pm 0,0015)$ eV [43].

Значно меншою є енергія йонізації вакансії Телуру згідно [46]. Так, при йонній імплантації плівок було помічено стабілізацію концентрації електронів, зумовлену квазілокальним рівнем у зоні провідності, ймовірно вакансією Телуру, з енергією йонізації 0,055 eV при 0 К та 0,005 eV при 300 К. Також цікавим є цитоване у цій роботі припущення про те, що у кристалах РbТе:Іn пінінг рівня Фермі

зумовлюють не атоми Індію а вакансії Телуру, що безперечно потребує додаткових доказів [46].

У роботі [44], із досліджень спектрів оптичного поглинання (ОП) у $\text{PbTe}:\text{O}$, окрім інших, було ідентифіковано рівень у валентній зоні, який, на думку авторів, належить вакансії Телуру: $E_V-(0,245\pm 0,010)$ еВ при $T=300$ К. При зменшенні температури до $T=96$ К рівень знижується до $E_V-(0,175\pm 0,020)$ еВ. Згідно [45], при наявності сильних деформацій вакансія Телуру дійсно може створювати рівні у валентній зоні,.

Таблиця 6.4

Локалізовані енергетичні рівні власних дефектів у PbTe

Тип дефекту	Енергетичне розташування рівня, еВ	Метод визначення	Література
V_{Pb}	$E_C-0,075$	-	[42]
V_{Te}	$E_C+(0,165\pm 0,015)$, $T=77$ К	Низькотемпературна калориметрична спектроскопія	[43]
	$E_V-(0,245\pm 0,01)$, $T=300$ К	ОП	[44]
	$E_V-0,175\pm 0,020$, $T=96$ К	ОП	[44]
	$E_C+0,055$, $T=0$ К	-	[46]
	$E_C+0,005$, $T=300$ К	-	[46]
Pb_i	$E_C+0,055$, $T=300$ К	-	[39]
	$E_C+0,075$	Температурна залежність коефіцієнту Холла (КХ)	[47]

Міжвузловий атом Плюмбуму у PbTe вважають двозарядним донором [39], що створює рівень з енергією $E_C+0,055$ еВ при 300 К [39]. Близький за значенням рівень, який автори також приписують міжвузловому атому Плюмбуму, виявлено при дослідженні електрофізичних властивостей плівок $\text{PbTe}/\text{KCl}(\text{KBr})$ [47]. Зокрема, встановлено, що температурна залежність ефекту Холла визначається донорними рівнями, один з яких знаходиться у зоні

провідності $E_{d1}=E_C+0,075$ eВ, а другий $E_{d2}=E_C-0,055$ eВ – у забороненій зоні. Зміна положення рівнів зі зміною температури визначається залежністю $E_{d1}/dT = (4,5\pm 0,5)\cdot 10^{-4}$ Т eВ і $E_{d2}/dT = (3,5\pm 0,7)\cdot 10^{-4}$ Т eВ. Енергетичне положення рівня E_1 залежить також від густини станів на рівні, яка в свою чергу зростає з ростом густини потужності лазерного випромінювання, яким опромінювали кристал. На думку авторів [47] перший рівень належить міжвузловому атому Плюмбу, а другий – вакансії Телуру. Складна поведінка рівня E_1 пояснюється авторами ростом деформацій в околі міжвузлових атомів, при зростанні концентрації самих міжвузлових атомів, викликану ростом густини потужності лазерного випромінювання. Міжвузлові атоми Плюмбу, на думку авторів [47], перебувають у двократно йонізованому стані.

Література

1. Meyer B.K., Stadler W.. Native defect identification in II-VI materials. *Journ. of Crys. Growth.*, 1996. 161. P. 119-127.
2. Lany S., Ostheimer V., Wolf H., Wichert Th.. Vacancies in CdTe: experiment and theory. *Physica B*. 2001. V. 308-310. P. 958–962.
3. Parashchuk T., Wiendlocha B., Cherniushok O., Knura R., Wojciechowski Krz.T.. High Thermoelectric Performance of p-Type PbTe Enabled by the Synergy of Resonance Scattering and Lattice Softening. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. 13. P. 49027–49042.
4. Фреїк Д.М., Возняк О.М., Чобанюк В.М.. Локалізовані стани електронів у напівпровідниках: I. Теоретичні аспекти розрахунку. *ФХТТ*, 2010. Т. 11, № 4. С. 797-803.
5. Фреїк Д.М., Возняк О.М., Парашук Т.О., Чобанюк В.М., Горічок І.В.. Локалізовані стани електронів у напівпровідниках. II. Експериментальні методи дослідження. *ФХТТ*. 2011. Т. 12, № 2. С. 445-454.
6. Zázvorka J., Hlídek P., Grill R., Franc J., Belas E.. Photoluminescence of CdTe:In in the spectral range around 1.1 eV. *Journal of Luminescence*. 2016. 177. P. 71–81.
7. Вейс А.Н., Кайданов В.И., Немов С.А., Ємелін С.Н., Ксьондзов А.Я., Шалабутов Ю.К.. Домішкові стани талію в телуриді свинцю. *ФТП*. 1979. Т. 13, № 1. С. 185-187

8. Клевков Ю.В., Колосов С.А., Плотников А.Ф.. Електрофізичні властивості нелегованих високоомних кристалів n-CdTe. *ФТП*. 2007. Т.41, №6. С. 670-674.
9. Kittel C.. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 704 p.
10. Sakalas A., Yanushkevichius S.. *Point defects in semiconductor compounds*. Vilnius. Mokslas. 1988. 153 c.
11. Taguchi T., Fujita S., Inuishi Y.. Growth of high-purity ZnTe single crystals by the sublimation travelling heater method. *Journ. of Cryst. Growth*.. 1978. 45. P. 204-213.
12. Махній В.П., Гривул В.И.. Дифузійні шари ZnTe:Sn з електронною провідністю. *ФТП*. 2006. Т. 40, № 7. С. 794-795.
13. Lany S., Ostheimer V., Wolf H., Wichert Th.. Vacancies in CdTe: experiment and theory. *Physica B*. 2001. V. 308-310. P. 958-962.
14. Berding M.A. Native defects in CdTe. *Phys. Rev*. 1999. V. 60, № 12. P. 8943-8950.
15. Su-Huai W., Zhang S.. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe. *Phys. Rev*.. 2002. 66. P. 1552111-15521110.
16. Kobayashi A., Sankey O.F., Dow J.D.. Chemical trends for defect energy levels in HgCdTe. *Phys. Rev. B*..1982. V. 25, N. 10. P. 6367-6379.
17. Castaldini A., Cavallini A., Fraboni B., et al. Deep energy levels in CdTe and CdZnTe. *J. of Appl. Phys*.. 1998. V. 83, N. 4. P. 2121-2126.
18. Nobel D.. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride. *Phil. Res. Repts*.. 1959. 14. P. 361-492.
19. Іванов В.С., Стопачинський В.Б., Чапнін В.А.. Диференціальна спектроскопія локальних центрів в CdTe. *ФТП*. 1971. Т.5, № 1. С. 101-105.
20. Георгобіані А.Н., Шейкман М.К. *Фізика сполук A^{II}B^{VI}*. М. Наука. 1986. 465с.
21. Боброва Е.А., Клевков Ю.В., Медведєв С.А., Плотников А.Ф.. Дослідження глибоких електронних станів в текстурованих полікристалах p-CdTe стехіометричного складу методом DLTS. *ФТП*. 2002. Т. 36, № 12. С. 1426-1431.
22. Chern S.S., Vudyanath H.R., Kroger F.A.. The defect structure of CdTe: Hall data. *J. Phys. Chem. Solid*.. 1975. V. 14, N. 1. P. 33-43.

23. Mathew X.. Photo-induced current transient spectroscopic study of the traps in CdTe. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 2003. 76. P. 225-242.
24. Meyer B.K.. F center in CdTe. *Phys. Rev. B.* 1992. 46. P. 15135-15138.
25. Stadler W., Hofmann D.M., Alt H.C. [a. oth.]. Optical investigation of defects in CdZnTe. *Phys. Rev. B.* 1995. V.51, № 16. P. 10619-10630.
26. Grill R., Zappettini A.. Point defects and diffusion in cadmium telluride. *Progress in crystal growth and characterization of materials.* 2004. 48/49. P. 209-244.
27. Babentsov V., Corregidor V., Benz K. [a. oth.]. Defect engineering in CdTe, based on the tjtal energies of elementary defects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* 2001. 458. P. 85-89.
28. Fiederle M., Eiche C., Schwarz M., Benz K.W.. Modified compensation model of CdTe. *J. Appl. Phys.* 1998. V.84, № 12. P. 6689–6692.
29. Chu M., Terterian S., Ting D. [a. oth.]. Tellurium antisites in CdZnTe. *J. Appl. Phys.* 2001. V.79, № 17. P. 2728-2780.
30. Su-Huai W., Zhan S.B.. First-Principles Study of Doping Limits of CdTe. *Phys. stat. sol.* 2002. V. 229, № 1. P. 305-310.
31. Berding A., Sher A.. Electronic quasichemical formalism: Application to arsenic deactivation in silicon. *Phys. Rev.* 1998. V. 58, № 7. P. 3853-3864.
32. Агрінська Н.В., Матвєєв О.А., Нікітін А.В., Сладкова В.А.. Особливості крайової фотолюмінесценції кристалів CdTe:Cl. *ФТП.* 1987. Т. 21, № 4. С. 676-679.
33. Савіцький А.В., Парфенюк О.А., М.І. Глашук [та ін.]. Рівноважні характеристики і низькотемпературна фотолюмінесценція монокристалів CdTe:Pb. *ФТП.* 2004. Т. 38, № 5. С. 516-521.
34. Попович В.Д., Григорович Г.М., Пелешак Р.М., Ткачук П.М.. Фізичні властивості напівізолюючих монокристалів CdTe:Cl, вирощених з газової фази. *Журн. фіз. досл.* 2002. Т. 6, № 1. С. 86-90.
35. Парфенюк О.А. та ін.. Електрофізичні властивості і низькотемпературна фотолюмінесценція монокристалів CdTe, легованих Si. *ФТП.* 2006. Т. 40, № 2. С.148-152.
36. Прокопів В.В., Фочук П.М., Горічок І.В., Вержак Є.В.. Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуриду методом термодинамічних потенціалів. *ФХТТ.* 2008. Т. 9, № 2. С. 270-273.

37. Krsmanovic N., Lynn K.G., Weber M.H. [a. oth.]. Electrical compensation in CdTe and Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te by intrinsic defects. *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62, N. 24. P. 279-282.
38. Matfaing Y.. Self-compensation in II-VI compounds. *Prog. Cryst. Grow. Charact.* 1981. 4. P. 317-343.
39. Заячук Д.М., Шендеровський А.. Власні дефекти та електронні процеси в A^{IV}B^{VI}. *УФЖ*. 1991. Т. 36, № 11. С. 1692-1713.
40. Волков Б.А., Панкратов О.А.. Електронна структура точкових дефектів в напівпровідниках A^{IV}B^{VI}. *ЖЕТФ*. 1985. Т. 88, № 1. С.280-293.
41. Волков Б.А., Панкратов О.А.. Ян-Теллерівська нестійкість кристалічного оточення точкових дефектів в напівпровідниках A^{IV}B^{VI}. *ДАН*. 1980. Т. 255, № 1. С.93-97.
42. Панкратов О.А., Поваров П.П. Багатоелектронні ефекти і зарядові стани вакансій в напівпровідниках A^{IV}B^{VI}. *ФТП*. 1998. Т. 30, № 3. Р. 880-882.
43. Chernic I.A., Berezin A.V., Lykov S.N., and oth. Direct observation of resonant states associated with vacancy defects in the chalcogenide sublattice of PbTe. *Jetp. Let.* 1988. V. 48, N. 10. P. 596-600.
44. Вейс А.Н.. Енергетичний спектр телуриду свинцю, імплантованого киснем за даними оптичного поглинання. *ФТП*. 1997. Т. 31, № 12. С. 1419-1421.
45. Вейс А.Н., Кайданов В.И., Крупицкая Р.Ю.. Резонансні рівні в сильно компенсованому р-PbTe за даними ІЧ поглинання. *ФТП*. 1998. Т. 22, № 2. С. 349-352.
46. Кайданов В.И., Равич Ю.И. Глибокі і резонансні стани в напівпровідниках типу A^{IV}B^{VI}. 1985. *УФН*. 1985. Т. 145, № 1. С. 51-83.
47. Пляцко С.В.. Стан власних дефектів в монокристалічних плівках PbTe, вирощених модульованою лазерним випромінюванням епітаксією. *ФТП*. 1998. Т. 32, № 1. С.47-49.

РОЗДІЛ 7. ВІЛЬНА КОЛИВНА ЕНЕРГІЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ

7.1. Вільна коливна енергія дефектів у наближенні Дебая

Атоми в кристалі при $T > 0$ здійснюють коливання навколо своїх рівноважних положень. Частоти коливань цих атомів визначається типом самих атомів та характером міжатомних зв'язків. Про це вже йшла мова у п.1.2. При високих температурах, розглядаючи кристал як систему осциляторів, вільна енергія одного осцилятора може бути визначена за формулою:

$$F_{\text{vib}} = 3kT \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) - kT. \quad (7.1)$$

Тут T_0 – температура Дебая кристала. При утворенні вакансій чи міжвузлових атомів кількість осциляторів в одиниці об'єму зменшується чи збільшується, відповідно. Отже вільна енергія кристала також зменшується або зростає на величину (7.1).

Крім того, при утворенні дефекту відбувається зміна міжатомних відстаней та сил зв'язків, що призводить до зміни частот коливань атомів в околі дефекта. Зміна вільної енергії осциляторів при зміні частоти коливань з ω_0 на ω становить:

$$\Delta F_{\text{vib}} = x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \quad (7.2)$$

де x – кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань (тут враховано, що частота ω_0 пов'язана з температурою Дебая T_0 відомим співвідношенням: $\hbar\omega_0 = k_0 T_0$). Тоді повна зміна коливної вільної енергії кристала при утворенні одного дефекту:

$$F_{\text{vib}} = \pm \left\{ 3kT \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right). \quad (7.3)$$

Вважаючи дефекти незалежними (тобто, дефекти настільки віддалені один від одного в ґратці, що будь яка пряма взаємодія між ними відсутня), можна припустити, що зміна вільної коливної енергії кристала при утворенні $[D]$ дефектів буде прямо пропорційна концентрації дефектів: $F_{\text{vib}} \cdot [D]$. Отже, враховуючи, що утворення дефектів призводить до зміни і енергії кристалу, як системи

взаємодіючих атомів, і до зміни вільної коливної енергії атомів, концентрація дефектів $[D]$ буде пропорційна не $\sim \exp(-E_0/kT)$, як отримано у п. 4.1., а $\sim \exp(-(E_0+F_{\text{vib}})/kT)$. А якщо дефект не нейтральний, а йонізований то $[D] \sim \exp(-(E_0 \pm \varepsilon + F_{\text{vib}})/kT)$. Де ε – енергія йонізації донора чи акцептора. Для донорів перед ε буде знак «+», для акцепторів «-».

7.2. Вільна коливна енергія дефектів у телуриді кадмію

Визначення частоти коливань атомів в околі дефекту є однією з найскладніших як теоретичних так і експериментальних задач теорії дефектоутворення. У роботах [1-2] проведено розрахунок вільної коливної енергії дефекту та порівняно отримані результати з експериментом. Згідно [1]:

$$F_{\text{vib}} \approx kT n_m \ln \left(\frac{\hbar \bar{\omega}}{kT} \right) \quad (7.4)$$

де n_m – кількість фононних мод, утворених в результаті виникнення дефекту, з усередненою частотою $\bar{\omega}$. Оскільки концентрація дефектів пропорційна $\exp(-F_{\text{vib}}/kT)$ то можна записати:

$$\exp \left(-\frac{F_{\text{vib}}}{kT} \right) \approx \left(\frac{kT}{\hbar \bar{\omega}} \right)^{n_m} = C T^{n_m} \quad (7.5)$$

де параметри C та n_m залежать від типу дефекту.

Згідно [2], формулу (7.4) можна переписати як:

$$F_{\text{vib}} \approx 3kT \cdot j_m \ln \left(\frac{\hbar \bar{\omega}}{kT} \right) \quad (7.6)$$

де j_m – кількість атомів, що додалися чи видалилися при утворенні дефекту. Тоді

$$\exp \left(-\frac{F_{\text{vib}}}{kT} \right) \approx C^* T^{j_m} \quad (7.7)$$

Отримані у [2] методом підгонки експериментальні числові значення C^*_{var} суттєво відрізнялись від передбачуваних теорією C^*_{theor} (табл. 7.1). Хоча, варто зазначити, що для вакансії та міжвузлового атома якісна відповідність задовільна: отримані значення є величинами одного порядку.

Неоднозначно визначеним є і сам характер зміни частоти коливань атомів в околі дефекту. У таблиці 7.2 наведено розраховані

значення ω/ω_0 на основі представлених у [4-7] значень ΔS . Розрахунок здійснювали з використанням співвідношення $\Delta S_{\text{vib}} = 3xk \ln(\omega/\omega_0)$. Як видно з таблиці, за даними різних авторів, вакансії та міжвузлові атоми можуть як збільшувати так і зменшувати частоти коливань навколишніх атомів. Більш того, згідно [3], при утворенні міжвузлових атомів, частота самого міжвузлового атома може зростати, тоді як частота його сусідів – зменшуватись.

Аналіз результатів таблиці 7.2 дозволяє зробити два важливих висновки: по перше, точкові дефекти суттєво змінюють (збільшують або зменшують) частоту коливань атомів в своєму оточенні; а, по друге, значення отримані різними авторами для одного й того ж дефекту відрізняються в рази.

Таблиця 7.1

Розраховані ($C_{\text{теор}}$) та експериментально визначені ($C_{\text{вар}}$) коефіцієнти C у виразі (7.7) для власних дефектів у CdTe [2]

	J_m	$C_{\text{теор}}$	$C_{\text{вар}}$
Cd_i	+1	$0,0176 \text{ K}^{-1}$	$0,038 \text{ K}^{-1}$
V_{Cd}	-1	147,3 К	317 К
Te_{Cd}	0	1,061	62

Таблиця 7.2

Зміни частот ω/ω_0 коливань атомів в оточенні власних дефектів у CdTe

	V_{Cd}	Cd_i	V_{Te}	Te_i	Te_{Cd}
[4]	3,11	0,09	0,19 (V_{Te}^{2+})	1,69	
[5]	0,59	2,53			0,65
[6]	0,34	12,99	16,76	0,08	0,21
[7]	0,48	2,98			0,69

Наскільки точність визначення ω/ω_0 може вплинути на розрахунок концентрації дефектів можна оцінити з розрахунку F_{vib} і співставленням з енергією утворення нейтрального дефекту E_0 . У випадку якщо дефект змінює частоту (збільшує чи зменшує) вдвоє за температури 500 К:

$$\begin{aligned}
F_{\text{vib}} &= \pm \left[3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT \right] + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) = \\
&= 3kT \left\{ \pm \left[\ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - \frac{1}{3} \right] + x \cdot \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) \right\} = \\
&= 3 \cdot 0,86 \cdot 10^{-4} 500 \left\{ \pm \left[\ln \left(\frac{128}{500} \right) - \frac{1}{3} \right] + 5 \cdot \ln(0,5 \div 2) \right\} \\
&\approx 0,12 \left\{ \pm \left[-1,4 - \frac{1}{3} \right] + 5 \cdot (-0,7 \div 0,7) \right\} \text{ eB.}
\end{aligned}$$

Таким чином:

$$F_{\text{vib}} \approx 0,12 \{ \pm 1,7 + (-3,5 \div 3,5) \} \approx (-0,6 \div 0,6) \text{ eB.}$$

Тут для оцінки взято температуру Дебая для РbТе 128 К. Отримане значення становить десятки відсотків від енергій утворення дефектів у РbТе.

За температури 1000 К при тих же змінах частоти:

$$\begin{aligned}
F_{\text{vib}} &= 3 \cdot 0,86 \cdot 10^{-4} 1000 \left\{ \pm \left[\ln \left(\frac{128}{1000} \right) - \frac{1}{3} \right] + 5 \cdot \ln(0,5 \div 2) \right\} \\
&\approx 0,25 \left\{ \pm \left[-2 - \frac{1}{3} \right] + 5 \cdot (-0,7 \div 0,7) \right\} = \\
&\approx 0,25 \{ \pm 2,3 + (-3,5 \div 3,5) \} \approx (-1,5 \div 1,5) \text{ eB,}
\end{aligned}$$

що є величинами того ж порядку, що й енергії утворення дефектів.

Якщо ж частота зміниться вдесятеро, то при 1000 К:

$$\begin{aligned}
F_{\text{vib}} &= 3 \cdot 0,86 \cdot 10^{-4} 1000 \left\{ \pm \left[\ln \left(\frac{128}{1000} \right) - \frac{1}{3} \right] + 5 \cdot \ln(0,1 \div 10) \right\} \\
&= 0,25 \left\{ \pm \left[-2 - \frac{1}{3} \right] + 5 \cdot (-2,3 \div 2,3) \right\} = \\
&= 0,25 \{ \pm 2,3 + (-11,5 \div 11,5) \} = (-3,45 \div 3,45) \text{ eB.}
\end{aligned}$$

Такі значення вже спів мірні або й перевищують енергії утворення деяких дефектів у РbТе.

Отже, у перших двох випадках точність визначення зміни частоти не змінить порядку величини концентрації точкових дефектів але може збільшити чи зменшити її в рази. У випадку ж зміни частоти вдесятеро вільна коливна енергія дефекту за величиною рівна енергіям

утворення нейтральних дефектів у деяких матеріалах а тому точність її визначення може впливати і на порядок величини концентрацій точкових дефектів. Таким чином, оцінка зміни частот коливань атомів в околі дефектів є важливим етапом побудови розрахункової моделі дефектної підсистеми кристалів.

Література

1. Berding M.A., Schilfgaard M., Sher A.. First-principles calculation of native defect in $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$. *Phys. Rev.* 1994. V. B50, № 3. P. 1519-1534.
2. Grill R., Zappettini A.. Point defects and diffusion in cadmium telluride. *Progress in crystal growth and characterization of materials*. 2004. V. 48/49. P. 209-244.
3. Kröger, F. A.. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam. North-Holland Publishing Company. 1964. 1039 p.
4. Глазов В.М., Павлова Л.М.. Область гомогенності на основі телуриду кадмію в системі кадмій–телур. *НМ*. 1994. Т. 30. № 5. С. 629-634.
5. Grill R., Franc J., Höschl P., [a. oth.]. High-temperature defect structure of Cd- and Te-rich CdTe. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2002. V. 49, № 3. P. 1270-1274.
6. Yujie Li., Ma G., Jie W.. Point defects in CdTe. *Journal of Crystal Growth*. 2003. V. 256. P. 266-275.
7. Grill R. Franc J., Turkevych I. [a. oth.]. Semi-Insulating CdTe with a minimized deep-level doping. *Journal of Electronic Materials*. 2005. V. 34, № 6. P. 939-943.

РОЗДІЛ 8. ДОМІШКОВІ ДЕФЕКТИ ТА ЇХ КОМПЛЕКСИ

8.1. Домішкові дефекти

Як і власні точкові дефекти, домішкові дефекти також характеризуються енергією утворення. Ця енергія, дорівнює різниці енергій ідеального кристала, та кристала в якому або один з атомів заміщений домішкою, або з домішкою у міжвузловій позиції. Відносно простого напівемпіричного методу розрахунку енергій утворення домішкових атомів у міжвузлях нема (як і для власних міжвузлових атомів). А от здатність домішкових атомів заміщувати атоми матриці можна оцінити якісно і напівкількісно на основі певних параметрів. Наприклад, близькість радіусів атома домішки і атома що заміщується є сприятливим фактором для розчинення домішки. Залежно від типу зв'язку у матриці необхідно порівнювати іонний або ковалентний радіуси.

Важливим параметром при аналізі хімічних зв'язків і процесів взаємозаміщення елементів у кристалах є електронегативність атомів – здатність одного атома взаємодіяти з електронами інших атомів (відтягувати на себе електронну густину). Електронегативність була введена як деяка відносна величина при пошуку методів оцінки енергій зв'язку між атомами в такий спосіб, щоб енергія взаємодії була пропорційна різниці електронегативностей взаємодіючих атомів. Закономірності у розчинності, що зумовлені цим параметром, подібні до тих, що визначаються і радіусами: близькість електронегативностей сприяє розчиненню домішки шляхом заміщення.

Іншим важливим аспектом аналізу поведінки домішки у кристалі є визначення її електричної дії: донорної чи акцепторної. Як зазначалось вище, цей ефект пов'язаний з валентністю атомів. Домішка заміщення буде донором, якщо її валентність вища валентності атома, що заміщується, і акцептором – якщо валентність нижча. Наприклад, елементи III групи Періодичної таблиці у сполуках A^2B^6 заміщують катіони і є донорами. Також донорами у A^2B^6 будуть елементи сьомої групи, оскільки вони заміщують аніони. Натомість, елементи першої групи, заміщуючи катіони, проявляють акцепторну дію. Також, акцепторами будуть елементи п'ятої групи при заміщенні аніонів. Втім, варто зазначити, що трапляються і відхилення від такої

закономірності, пов'язаної з валентністю. Наприклад, атоми третьої групи у кристалах сполук A^4B^6 повинні бути акцепторами при заміщенні катіонів. І, наприклад, талій Тl відповідає цьому правилу. Проте, індій In, також елемент III групи, проявляє донорні властивості.

Особливим класом домішок є ізоелектронні домішки. Тобто домішки, у яких кількість валентних електронів є такою ж, як і у атома який вона заміщує. Такі домішки мали б бути електронейтральними, натомість, часто при легуванні спостерігається їх йонізація. Можна вказати на ряд емпіричних закономірностей, що пов'язують ймовірність йонізації ізоелектронного домішкового атома заміщення. Легкі атоми з верхньої частини періодичної системи мають більшу спорідненість до електрона, ніж атоми з її нижньої частини. Спорідненість до електрона – енергія, необхідна для того, щоб забрати електрон у однократно від'ємно зарядженого йона (Тобто, енергія зв'язку електрона з нейтральним атомом). Отже, якщо атом заміщення має порядковий номер менший ніж атом, що заміщується, то домішка, найімовірніше, буде акцептором, а якщо більший – донором. Крім спорідненості, важливим також є і розміри атома домішки та заміщуваного атома. Для домішок з меншим ковалентним радіусом енергія зв'язку електрона з домішкою зазвичай збільшується, внаслідок чого енергетичні рівні домішок повиненні ставати глибшими і найімовірніше проявляти акцепторні властивості. Якщо ж ковалентний радіус ізовалентної домішки буде більшим, ніж радіус атома, що заміщується, то домішковий атом найімовірніше проявлятиме донорні властивості.

Ще одним специфічним класом домішок є перехідні метали. Їх електронні властивості в значній мірі визначаються наявністю d-орбіталей. d-орбіталі мало перебудовуються під дією кристалічного поля, і хвильові функції d-електронів мають ту ж симетрію, що і хвильові функції у вільних атомах. З аналізу експериментальних даних можна сказати, що в напівпровідникових сполуках зазвичай перехідні метали заміщення створюють глибокі рівні, і, переважно, є акцепторами.

8.2. Енергії йонізації домішкових дефектів у телуридах цинку, кадмію та свинцю

Телурид цинку. Домішки першої групи Li, Na, Cu у телуриди цинку розміщуються у підгратці Цинку (Li_{Zn} , Na_{Zn} , Cu_{Zn}) та створюють мілкі акцепторні рівні. Для Літію та Натрію локалізований рівень розташований на $\approx 0,06$ еВ вище валентої зони, а для Купруму – дещо глибше: $E_V + (\approx 0,15)$ еВ [1-3] Атоми Аргентуму та Ауруму у ZnTe також є акцепторними домішками заміщення та утворюють рівні $E_V + 0,123$ еВ, $E_V + 0,272$ еВ [4].

У легованих Індієм кристалах у [5] виявлено два енергетичні рівні $E_V + (0,202-0,222)$ еВ і $E_V + (0,412-0,419)$ еВ [5]. Другий з них приписується комплексу дефектів $V_{Zn}^{2-} - In_{Zn}^+$. Природа першого рівня однозначно не встановлена.

Домішка Олова проявляє у ZnTe амфотерні властивості і утворює одночасно донорний і акцепторний рівні з енергіями $E_C - 0,26$ еВ та $E_V + 0,22$ еВ відповідно [6]. При цьому, атоми Стануму займають катіонні (Sn_{Zn} – донор) та аніонні (Sn_{Te} – акцептор) вузли основної гратки.

За даними [1] атоми Фосфору займають вузли Телуру і створюють мілкі акцепторні рівні $E_V + 0,0635$ еВ. З досліджень температурної залежності коефіцієнта Холла у ZnTe:P [7] визначено енергію активації домішки Фосфору, що дорівнює 0,065 еВ. Представлені результати узгоджуються з даними роботи [8], згідно з якими Фосфор у ZnTe зумовлює виникнення рівня $E_V + 0,078$ еВ та здійснює акцепторний вплив на провідність напівпровідника.

Методом нестандартної спектроскопії глибоких рівнів (НСГР) у плівках ZnTe:Cr було виявлено рівень з енергією активації $E_a = (1,09 \pm 0,03)$ еВ [9], який, за припущенням авторів, належить домішковому атому Cr.

При дослідженні електричних властивостей плівок ZnTe легованих Ванадієм від 0 до 10% при різних температурах авторами [10] було отримано енергії активації E_a цієї домішки. Зокрема при $T = 300-332$ К $E_a = 0,34$ еВ, при $T = 333-362$ К $E_a = 0,518$ еВ, при $T = 363-413$ К $E_a = 0,608$ еВ [10].

Таблиця 8.1

Локалізовані енергетичні рівні домішкових дефектів у ZnTe

Домішка	Дефект	Енергія рівня, eВ	Метод визначення	Джерело
Li	Li _{Zn} (a*)	E _V +0,06	ФЛ, ФП	[2]
		E _V +0,0606	Низькотемпературна ФЛ, інфрачервона (ІЧ) Фур'є-спектроскопія	[1]
		E _V +0,0627	ФЛ, ФП	[2-3]
Na	Na _{Zn} (a)	E _V +0,0625	Низькотемпературна ФЛ, ІЧ Фур'є-спектроскопія	[1]
Cu	Cu _{Zn} (a)	E _V +0,150	Температурна залежність питомого опору (ПО)	[2]
		E _V +0,146	Низькотемпературна ФЛ, ІЧ Фур'є-спектроскопія	[1]
Ag	Ag _{Zn} (a)	E _V +0,123	Температурна залежність електропровідності (ЕП)	[11]
Au	Au _{Zn} (a)	E _V +0,272	Температурна залежність ЕП	[11]
Sn	Sn _{Zn} (д**)	E _C -0,26	Електролюмінесценція (ЕЛ), температурна залежність ПО	[6]
	Sn _{Te} (a)	E _V +0,22	ЕЛ, температурна залежність ПО	[6]
P	P _{Te} (a)	E _V +0,078	Температурна залежність ЕП	[8]
		E _V +0,065	Температурна залежність КХ	[7]
		E _V +0,0635	-	[1]
Cl	Cl _{Te} (д)	E _V +0,16	Фото-ЕПР	[12]
Al	Al _{Te} (д)	E _V +0,20	Фото-ЕПР	[12]
Cr	-	E _a =1,09±0,03	Ємнісна спектроскопія глибоких рівнів (ССГР)	[9]

* - (a) – акцепторний вплив на провідність матеріалу.

** - (д) – донорний вплив на провідність матеріалу.

У роботі [1], на основі дослідження динаміки зміни спектрів глибоких станів стехіометричного ZnTe на різних етапах очистки і при

відпалі його в насиченій парі цинку, зроблено цікаві висновки щодо дефектів пов'язаних з домішкою Оксигену. При цьому було використано методи низькотемпературної ФЛ та ІЧ Фур'є-спектроскопії [1]. Окрім багатьох мілких рівнів, авторами виявлено акцепторний рівень глибоко у забороненій зоні ($E_v+0,692$ eВ) що зумовлений наявністю атомів Оксигену у вузлах Телуру, а не А-центру ($V_{Zn}-D$), як це приймається у більшості робіт [1]. Даний рівень авторами асоціюється з Z-центром – специфічним дефектом характерним для всіх сполук A^2B^6 , який може бути як донором так і акцептором [1]. Цікавим є той факт, що Z-центр у телуриді цинку вдалося спостерігати тільки після відпалу кристалів у парі цинку [1]. Це, на перший погляд, дає можливість спробувати пов'язати його з власними дефектами, особливо якщо звернути увагу на результати [13, 14] в яких рівні з близькими енергіями, на думку авторів, зумовлені саме власними дефектами. Також після відпалу було виявлено рівень $E_v+0,41$ eВ, який на думку авторів [1] зумовлений наявністю другого локалізованого стану Z-центру.

Таблиця 8.2

Основні характеристики Z-центру у сполуках CdTe та ZnTe [1]

Матеріал	$Z^{2+/+}$	$Z^{0/+}$	Z^0
CdTe	$E_C-1,2$ eВ	$E_C-0,246$ eВ	$E_V+1,4$ eВ
	$E_V+0,41$ eВ	$E_V+1,36$ eВ	$E_C-0,206$ eВ
ZnTe	$E_C-1,98$ eВ	-	$E_V+0,629$ eВ
	$E_V-0,41$ eВ	-	$E_C-1,702$ eВ

Телурид кадмію. Домішка Літію у телуриді кадмію призводить до утворення складних комплексів точкових дефектів енергетичні рівні яких знаходяться на відстані 0,14-0,27 eВ вище валентної зони [15]. Натрій, заміщуючи атоми Кадмію, створює мілкі акцепторні рівні $E_v+0,059$ eВ [16].

Домішки In та Ga утворюють мілкі донорні рівні. Так, донорний рівень $E_C-0,0138$ eВ, який належить Ga_{Cd} було виявлено при дослідженні високотемпературної ФЛ зразків CdTe легованих Галієм [16]. У роботі [17] із дослідження температурної залежності КХ у CdTe:In при $T=(400-600)^\circ C$ було визначено рівень In_{Cd} енергія якого становить $E_C-0,010$ eВ. А із дослідження ФЛ і резонансно-екситонної ФЛ при $T=(220-280)^\circ C$ у [18] було отримано значення донорного енергетичного рівня індію $E_C-0,014$ eВ .

Легування CdTe елементами IV групи призводить до утворення високоомного матеріалу, а характеристики кристалів, легуваних Ge, Sn і Pb визначаються відповідно глибокими донорними рівнями: $E_V+(0,60-0,65)$ eV, $E_C-(0,60-0,90)$ eV, $E_V+(0,39-0,43)$ eV [19]. Для Германію близькі до приведених значень енергії отримано і у роботі [20], автори якої встановили що переходу Ge^{2+}/Ge^{3+} відповідає рівень: $E_C-0,95$ eV. А у роботі [21] для енергетичних рівнів Sn, Ge отримано значення $E_C-0,72(0,83)$ eV, $E_C-0,75(0,77)$ eV, відповідно.

Домішки V групи у телуриді кадмію проявляють амфотерну дію. У роботі [22] на основі аналізу температурних залежностей коефіцієнта Холла (КХ), рухливості носіїв струму і ФП зроблено висновок, що при легуванні кристалів CdTe атомами Стилбію утворюються дефекти заміщення Sb_{Te} , Sb_{Cd} і асоціати ($Sb_{Te}Sb_{Cd}$). Визначальними у провідності матеріалу виявляються однозарядні акцептори Sb_{Te} , енергія йонізації яких складає $E_V+(0,28\pm 0,01)$ eV. Sb_{Cd} створює глибокі донорні рівні [22].

У роботі [23] повідомляється про існування двох центрів, які пов'язані з легуванням кристалів CdTe Вісмутом. Перший – це глибокий донорний рівень $E_V+0,71$ eV, а другий – акцепторний, з енергією $E_V+0,3$ eV.

Атоми заміщення Cl_{Te}^+ , Br_{Te}^+ та I_{Te}^+ , згідно з теоретичними розрахунками [24], є донорами з енергіями йонізації $E_C-0,35$ eV, $E_C-0,24$ eV та $E_C-0,05$ eV, відповідно. Деякі інші дані отримані у експериментальних роботах: $E_C-0,014$ eV для Cl_{Te}^+ [25]; $E_C-0,015$ eV для I_{Te}^+ [49]. А у [21] зроблено висновок, що енергетичний рівень атома Хлору у вузлі Телуру знаходиться глибоко у забороненій зоні: $E_C-(0,50-0,51)$ eV.

При легуванні телуриду кадмію 3d-домішками можливі два типи електронних переходів: переходи всередині фіксованого зарядового стану домішки і переходи, які обумовлюють зміну зарядового стану домішкового центру.

У роботі [26] при дослідженні спектрів поглинання CdTe:Cu автори запропонували наступну модель енергетичних рівнів дефектів. Над валентною зоною розміщується основний стан Cu^{2+} , якому відповідає рівень $E_V+0,78$ eV. Вище цього рівня на 1,15 eV розміщений збуджений стан, що потрапляє у зону провідності. Проте таке

розташування енергетичних рівнів не узгоджується з теоретичними розрахунками [24].

Атоми хрому створюють у кристалах CdTe два домішкові енергетичні рівні $E_C-0,61$ eВ, $E_C-1,55$ eВ, що належать домішковому йону хрому в різних зарядових станах [26].

Ванадій, заміщуючи Кадмій у вузлах ґратки, знаходиться у зарядовому стані V^{2+}/V^{3+} [29] з енергією рівня $E_C-(0,8\pm 0,1)$ eВ за даними [29], $E_C-1,08$ eВ за даними [28] та $E_C-0,67$ eВ за даними [15].

Атоми Fe у телуриді кадмію є глибокими донорами. Із дослідження оптичних, фотоелектричних і електричних властивостей CdTe:Fe автори [20] отримали значення енергії рівня домішки Феруму $E_V+0,35$ eВ. Титан, згідно [27], створює рівень $E_C-0,93$ eВ.

Таблиця 8.3

Локалізовані енергетичні рівні домішкових дефектів у CdTe

Домішка	Дефект	Енергія рівня, eВ	Метод визначення	Джерело
Na	Na_{Cd} (а)	$E_V+0,02$	Розрахунок методом лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (ЛППХ)	[24]
		$E_V+0,059$	Низькотемпературна ФЛ	[16]
	Na_i (д)	$E_C-0,01$	Розрахунок методом ЛППХ	[24]
Cu	Cu_{Cd}	$E_V+0,78$ (Cu^{2+}) $E_V+1,15$ (Cu^+)	Спектри поглинання	[26]
	Cu_{Cd} (а)	$E_V+0,22$	Розрахунок методом ЛППХ	[24]
	Cu_i (д)	$E_C+0,01$	Розрахунок методом ЛППХ	[24]
Au	Au_{Cd} (а)	$E_V+0,2$	Розрахунок методом ЛППХ	[24]
Ag	Ag_{Cd} (а)	$E_V+0,15$	Розрахунок методом ЛППХ	[24]
Ga	Ga_{Te} (д)	$E_V+0,24$	Розрахунок методом ЛППХ	[24]
	Ga_{Cd} (д)	$E_C-0,0138$	Високотемпературна ФЛ	[16]

In	In _{Cd} (д)	E _C -0,05	Розрахунок методом ЛППХ	[24]
		E _C -0,010	Температурна залежність КХ	[17]
		E _C -0,014	ФЛ, резонансно-екситонна ФЛ	[18]
Ti	-	E _C -0,93	ЄСГР	[27]
Ge	(д)	E _V +(0,60-0,65)	Низькотемпературна ФЛ	[19]
	(д)	E _C -0,95	Низькотемпературна ФЛ, фотоелектрична нестационарна спектроскопія (ФЕНС)	[20]
	(д)	E _C -0,75 (0,77)	Термоелектрична спектроскопія (ТС), ФЕНС	[21]
Sn	(д)	E _C -(0,60-0,90)	Низькотемпературна ФЛ	[19]
	(д)	E _C -0,72(0,83)	ТС, ФЕНС	[21]
Pb	-	E _V +(0,39-0,43)	Низькотемпературна ФЛ	[19]
N	N _{Te}	E _V -0,01	Розрахунок методом ЛППХ	[24]
P	P _{Te} (а)	E _V +0,05	Розрахунок методом ЛППХ	[24]
V	V _{Cd}	E _C -0,67	ЄСГР	[27]
		E _C -1,08	Низькотемпературна ОП	[28]
		E _C -(0,8±0,1)	ЕПР	[29]
As	As _{Te} (а)	E _V +0,1	Розрахунок методом ЛППХ	[24]
Sb	Sb _{Te} (а)	E _V +0,23	Розрахунок методом ЛППХ	[24]
		E _V + (0,28±0,01)	Температурна залежність КХ	[22]

Телурид свинцю. Найбільш дослідженими домішками у телуриді свинцю є Галій, Індій, Талій. Властивості кристалів

легованих цими елементами детально описані у роботах [30], [31]. Для всіх перелічених елементів спостерігається насичення на залежностях $n(N_i)$ чи $p(N_i)$ (тут N_i – концентрація домішки), тобто ефект хімічної стабілізації рівня Фермі [30]. Для PbTe:In рівень насичення відповідає значенню $n = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [30] (при $N_{\text{In}} \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [32]), для PbTe:Ga – $n = 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [30, 33] (при $N_{\text{Ga}} \geq 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [30, 33]), для PbTe:Tl – $p = 9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [30] (при $N_{\text{Tl}} \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [33]). Концентрація носіїв заряду залишається сталою при додатковому легуванні донорними (йод у PbTe:In, надстехіометричний свинець 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 [30]. 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 [30].

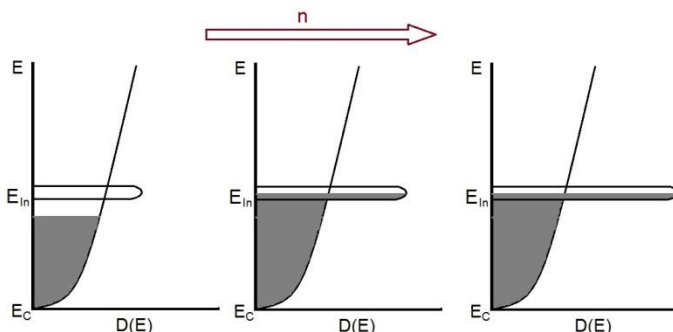


Рис. 8.4. Схема заповнення основної зони провідності та домішкової зони індію при збільшенні концентрації електронів у PbTe:In [33].

На рис. 8.4 наведено схему енергетичних зон (основної та домішкової) кристала PbTe:In, що пояснює стабілізацію рівня Фермі. Основною причиною цього ефекту є розщеплення домішкового рівня Індію у вузьку зону. Ця домішкова зона розташовується на фоні зони провідності. Тобто є резонансною. При збільшенні концентрації електронів до рівня, що відповідає положенню цієї зони відбуватиметься заповнення її електронами таким чином, що рівень Фермі залишатиметься практично незмінним.

У PbTe:In домішковий рівень при $T=0\text{ K}$ розміщений вище дна зони провідності на $0,07\text{-}3\cdot 10^{-4}\text{ eV}$ [30, 32, 33]. З ростом тиску зміщення цього рівня відбувається в глибину зони провідності з баричним коефіцієнтом $5\cdot 10^{-6}\text{ eV/бар}$ [33]. Оптична енергія йонізації при 600 K становить $E_c\text{-}0,08\text{ eV}$ і змінюється з температурним коефіцієнтом $dE_i/dT = -2\cdot 10^{-4}\text{ eV/K}$ [33].

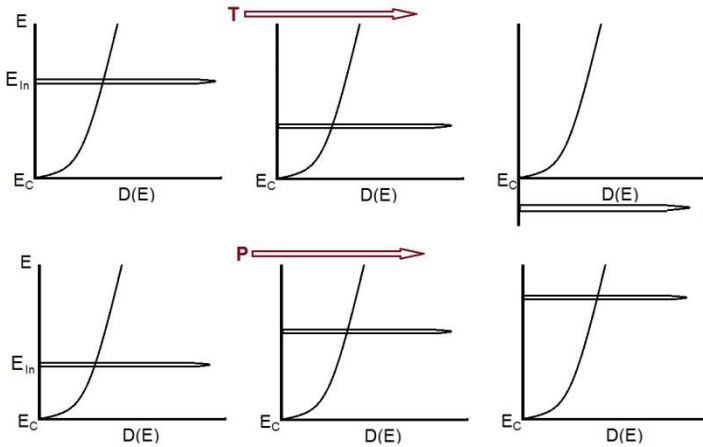


Рис. 8.5. Зміщення домішкової енергетичної зони індію при збільшенні температури і тиску у PbTe:In [33].

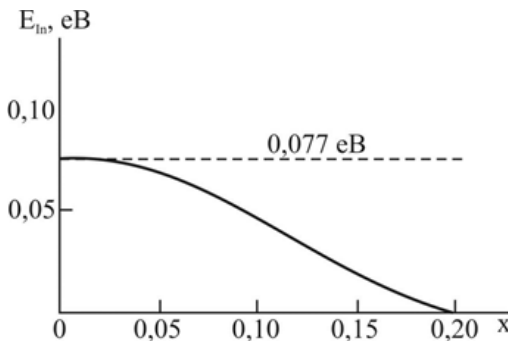


Рис. 8.6. Залежність положення домішкового рівня в PbTe:In від концентрації індію при низьких температурах [33]

Галій характеризується наявністю двох концентраційних областей стабілізації рівня Фермі: перший відповідає концентрації

електронів близькій до власної, а другий – при $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [30]. Енергія резонансного рівня становить $E_C + 0,21 \text{ eV}$ при $T = 77 \text{ K}$ та $E_C + 0,19 \text{ eV}$ при $T = 300 \text{ K}$ [32]. Легований галієм телурид свинцю проявляє певні особливості у електричних та оптичних властивостях, у порівнянні з кристалами легowanими індієм. Зокрема стабілізація рівня Фермі у PbTe:Ga може відбуватися не лише у дозволених зонах, а й у верхній частині забороненої зони [30, 31]. Так у [30] приведені дані про стабілізацію на рівні $E_C - 0,070 \text{ eV}$.

При легуванні PbTe алюмінієм у не надто сильно компенсованих зразках n-типу оптичним методом виявлений рівень у зоні провідності з енергією $E_C + 0,3 \text{ eV}$ [33].

Щодо локалізованих рівнів домішки Талію, то тут варто зазначити, що напівпровідники групи A^4B^6 характеризуються наявністю двох валентних зон, відстань між вершинами яких при 0 K становить близько $0,17 \text{ eV}$ [36]. Ефективні маси носіїв у цих зонах різні. При 0 K вершина зони в якій ефективна маса дірок менша (зона легких дірок) розташована на $0,17 \text{ eV}$ вище зони, в якій дірки мають більшу масу (зона важких дірок). З ростом температури відстань між зонами зменшується за лінійним законом і при $\approx 450 \text{ K}$ енергії вершин двох зон співпадають. При вищих температурах зона важких дірок знаходиться вище зони легких дірок.

При температурі $T \approx 0 \text{ K}$ у PbTe:Tl домішковий рівень лежить на $\approx 0,22 \text{ eV}$ [30, 34] нижче стелі валентної зони легких дірок. Близькі значення до вказаних отримані і у роботі [35]: $E_V - (0,285 \pm 0,007) \text{ eV}$ при $T = 300 \text{ K}$ та $E_V - (0,22 \pm 0,02) \text{ eV}$ при $T = 96 \text{ K}$. З ростом температури Локалізований рівень у PbTe:Tl зближується з краєм валентної зони легких дірок таким чином, що його відстань від зони важких дірок практично не змінюється [34]. При $T = 77 \text{ K}$ і низькій концентрації атомів Талію енергія йонізації становить $0,16 \text{ eV}$. Дана енергія може змінюватись не тільки в залежності від температури, а й від концентрації введеного Талію та концентрації додаткової домішки [34].

Таким чином, якщо проаналізувати положення енергетичних рівнів, що створюють елементи третьої групи у PbTe , то можна відзначити їх монотонну зміну у ряду $\text{Al} - \text{Ga} - \text{In} - \text{Tl}$.

Пояснення електричної активності елементів третьої групи у кристалах телуриду свинцю було запропоновано, опираючись на ідею змінної валентності [30]. 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. Тобто повинна реалізуватись валентність +2. 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. При деякому критичному значенні хімічного потенціалу, коли енергії обох конфігурацій співпадають, в системі домішок відбувається перерозподіл заряду, що призводить до стабілізації рівня Фермі. Варто зауважити, що у конфігурації s^0p^3 , домішкові атоми можуть створювати також мілкі донорні рівні біля краю зони провідності [30].

Квазілокальні стани виявлені при легуванні телуриду свинцю ізоелектронними домішками – Станумом та Германієм [30]. Оксиген у телуриді свинцю O_i створює рівень $E_V-(0,180\pm 0,015)$ eВ при $T=300$ К [35], який при зниженні температури до 96 К зменшується до $E_V-(0,140\pm 0,020)$ eВ. У $PbTe$, легуваному вісмутом, спостерігається широка домішкова смуга вище краю дна зони провідності приблизно на 0,2 eВ [30].

Легування $PbTe$ цинком призводить до появи в забороненій зоні локалізованого рівня $E_C-0,056$ eВ, який пов'язується з комплексами, що містять у своєму складі V_{Pb} та V_{Te} [37].

Дослідження температурної залежності питомого опору, магнітної сприйнятливості, концентрації носіїв заряду і рухливості у $PbTe:V$ показали, що Ванадій у телуриді свинцю проявляє донорні властивості і формує домішковий рівень $E_C-0,02$ eВ [38]. У роботі [39] проводилися дослідження питомого опору, коефіцієнта Холла, термо-ЕРС, магнітної сприйнятливості та оптичного пропускання у інтервалі температур $42\div 300$ К телуриду свинцю легуваного кобальтом. Згідно з представленими експериментальними даними Со у $PbTe$ утворює енергетичний рівень $E_C-(0,06\pm 0,01)$ eВ. Манган, Хром і Титан у $PbTe$ проявляють донорні властивості і створюють у зоні провідності рівні на відстані $E_C+(0,1-0,2)$ eВ від її дна [30].

Таблиця 8.4

Локалізовані енергетичні рівні домішкових дефектів у РbТе

Домішка	Дефект	Енергія рівня, eV	Метод визначення	Джерело
Al	Al _{Pb}	E _C +0,3	Температурна залежність КХ, ОП, ТС	[30]
Ga	Ga _{Pb}	E _C +0,21, T=77 K	-	[32]
		E _C +0,19, T=300 K	-	[32]
In	In _{Pb}	E _C +0,07, T=0 K	Температурна залежність КХ, ОП, ТС	[30], [32], [33]
		E _C -0,08, T=600 K	Температурна залежність КХ, ОП	[33]
Tl	Tl _{Pb}	E _V -(0,24±0,06)	ОП	[40]
		E _V -0,25	Температурна залежність КХ	[33]
		E _V -0,22, T=0 K	ОП, ТС	[30]
		E _V -0,20, T=0 K	-	[34]
		E _V -0,21, T=0 K	-	[34]
O	O _i	E _C -(0,180±0,015), T=300 K	ОП	[35]
		E _C -0,140±0,020, T=96 K	ОП	[35]
V	-	E _C -0,02	Температурна залежність ПО, КХ, магнітної сприйнятливості	[38]
Cr	-	E _C +0,1	Температурна залежність КХ, ОП, тунельна спектроскопія (ТС)	[30]
Bi	-	E _C +0,2	Температурна залежність КХ, ОП, ТС	[30]
Co	-	E _C -(0,06-0,01)	Температурна залежність ПО, КХ, термо-ЕРС, магнітної сприйнятливості та оптичного пропускання	[39]

8.3. Комплекси дефектів

Як вже обговорювалось у п. 4.6, утворення комплексів дефектів зумовлене зменшенням енергії такого утворення у порівнянні з окремими точковими дефектами. Найпоширенішим комплексом у легованих кристалах є атом заміщення та вакансія у сусідньому вузлі. Часто ці два дефекти мають протилежні заряди, оскільки вакансія зазвичай утворюється внаслідок ефекту самокомпенсації. Її утворенню в найближчому до домішки вузлі сприяє деформованість ґратки внаслідок відмінностей розмірів, валентностей та інших параметрів атома домішки та заміщеного атома матриці. Також енергія кулонівської взаємодії (у випадку дефектів з протилежними зарядами – це енергія притягання) між цими дефектами на відстані найближчих сусідів є максимально можливою з усіх варіантів взаємного розташування, що приносить додаткову енергетичну перевагу. Можна вважати, що енергія утворення комплексу дефектів у найближчих вузлах кристалічної ґратки, в основному, обумовлена кулонівською взаємодією заряджених центрів та ковалентними силами зв'язку. Інші види взаємодії, наприклад, зміна коливної енергії, можуть проявлятися при доволі низьких температурах. Для більш віддалених пар дефектів основний внесок в енергію утворення комплексу має кулонівська взаємодія.

Ентальпію утворення комплексу двох дефектів h_c можна представити як суму ентальпій (енергій) утворення двох ізольованих дефектів h_{D_1} , h_{D_2} та доданку Δh_c , що враховує зміни цих величин внаслідок зближення дефектів між собою:

$$h_c = h_{D_1} + h_{D_2} - \Delta h_c, \quad (8.1)$$

Зазвичай, саме останній доданок називають ентальпією утворення комплексу, яку визначає енергія кулонівської та ковалентної взаємодії, про що говорилося вище. Точний розрахунок Δh_c може бути отриманий з розв'язку рівняння Шредингера. Проте, є методи, що дозволяють оцінити цю величину виходячи з певних модельних підходів.

Так, наприклад, енергія взаємодії двох протилежно заряджених дефектів за рахунок кулонівських сил при утворенні комплексу може бути записана у вигляді:

$$\Delta E_c = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{A-B}}, \quad (8.1)$$

де r_{A-B} – відстань між дефектами А і В, що входять в комплекс; z_A, z_B – заряди дефектів А і В; ϵ_0 – електрична стала; ϵ – відносна діелектрична проникність; e – заряд електрона. При цьому, діелектрична проникність, що входить в (8.1), повинна бути статичною [11].

Ковалентна складова ентальпії утворення комплексу зумовлена, як вже було сказано, деформацією ґратки в околі дефекту заміщення. Причиною деформації, зокрема, є відмінність ковалентних радіусів домішкового атома і атома основної речовини. Легуюча домішка з великим радіусом в порівнянні з атомом, що заміщується нею, приведе до появи стискуючої напруги, а домішка з меншим ковалентним радіусом зумовить локальне розтягування. На основі комбінації цих двох параметрів (ковалентних радіусів та стисливостей речовин) у [41] наведено наближений вираз для визначення зміни ентальпії утворення вакансій поблизу домішкового атома в ґратці:

$$\Delta H_c \approx \frac{6\pi(r_B - r_C)^2 r_C}{z(1 + \alpha)x_C}, \quad (8.2)$$

де $\alpha = (1 + \eta)x_B r_C / (2(1 - 2\eta)x_C r_B)$; r_C, r_B – радіуси домішкового атома і атома основної речовини; x_C і x_B – стисливості розчиненої і основної речовини; η – коефіцієнт Пуассона основної речовини. Це зменшення енергії утворення вакансії у сусідньому вузлі можна вважати ковалентною складовою енергії утворення комплексу.

У наступному параграфі приведено розраховані значення енергій утворення комплексів домішкового атома заміщення та вакансії у сусідньому вузлі описаним тут методом. Попри наближеність методу, як буде показано, отримані ентальпії утворення комплексів узгоджуються з літературними даними. А використання цих величин для моделювання дефектних підсистем давали можливість кількісно пояснювати експериментальні закономірності впливу домішок на властивості кристалів.

Відносно імовірність утворення дефектної пари домішка – вакансія можна оцінити шляхом порівняння електронегативностей X заміщуючого та заміщуваного атомів, оскільки відмінність в її значеннях визначає відхилення в бік посилення чи ослаблення

хімічних зв'язків. Тобто, можливість утворення і стійкість домішково-вакансійного комплексу буде пропорційна різниці [42]:

$$\Delta X = X_C - X_{A,B}, \quad (8.3)$$

де X_C – електронегативність домішки, $X_{A,B}$ – електронегативність атома матриці АВ. Розраховані значення ΔX залежать від вибору системи величин електронегативностей, яких є кілька. Відмінності між ними зумовлені методиками, що використовуються для їх визначення. Зокрема, розрізняють термохімічні, координаційні, іонізаційні, молекулярні та ін. [43] системи електронегативностей. Особливо великі відмінності значень X з різних систем спостерігаються у випадку металів, та елементів з d-електронами, що беруть участь у формуванні зв'язків [43].

Оскільки при утворенні дефекту заміщення найбільш суттєві зміни хімічних зв'язків відбуваються в межах першої координаційної сфери, то логічним видається використовувати значення електронегативностей елементів для молекулярного стану [42]. З іншого боку, можна очікувати задовільних результатів і при використанні електронегативностей для кристалічного стану. Саме ці дві системи значень наведено у таблиці 8.5 для деяких елементів.

Важливо зауважити, що для напівемпіричних розрахунків коректний вибір експериментальних параметрів, що використовуються має дуже важливе значення. Визначені з різних експериментів одні й ті ж параметри можуть неявно враховувати певні особливості досліджуваних систем, що може виявитись корисним для отримання точніших результатів при напівемпіричних розрахунках. Так, окрім вищезазначених різних варіантів систем електронегативностей, також є різні системи ковалентних радіусів. Хоча, на відміну від електронегативностей, міжатомні відстані можуть бути реально поміряні існує певна неоднозначність у виборі радіусів атомів. Так зокрема, дана величина буде різною для атомів з чотирма чи шістьма сусідами у кристалічній ґратці. У таблиці 8.5, для порівняння, наведено ковалентні радіуси рекомендовані для розрахунку кристалічних параметрів з [43], а також ковалентні радіуси елементів конкретно для кристалів з тетраедричною координацією атомів. Для деяких елементів відмінності досить суттєві.

Крім обговореного комплексу атом домішки – вакансія у кристалах можуть утворюватись і ряд інших асоціатів. Наприклад, поруч з атомом заміщення можуть утворюватись не одна, а дві

вакансії. Також, якщо атом у вільному стані утворює молекули, то у

Таблиця 8.5

Стисливості χ , ковалентні радіуси r_{cov} та електронегативності X елементарних речовин

Елемент	$\chi \cdot 10^9$, ГПа ⁻¹ [43]	r_{cov} (кристалі чні, тетраедри чні [44])	r_{cov} (криста лічні) [43]	X (криста лічні), [43]	X , (молеку лярні) [43]
Cu	0,007	1,35	1,32	1,0	1,7
Ag	0,009	1,53	1,46	1,0	1,6
Au	0,006	1,5	1,42	1,0	1,7
Zn	0,018	1,31	1,33	1,25	1,6
Cd	0,023	1,48	1,46	1,2	1,5
Ge	0,013	1,22	1,29	1,7	2,05
Sn	0,018	1,40	1,46	1,5	2,0
Pb	0,023	1,46	1,53	1,5	2,1
Te	0,048	1,32	1,46	2,1	2,2
Ga	0,017	1,26	1,29	1,5	1,7
In	0,024	1,44	1,49	1,5	1,7
Tl	0,028	1,47	1,52	1,4	1,8
Cl	0,076	0,99	1,08	2,9	3,0
Br	0,070	1,11	1,23	2,75	2,85
I	0,069	1,28	1,42	2,4	2,5
Sb	0,025	1,36	1,46	1,9	2,1
Bi	0,032	1,46	1,53	2,0	-

кристалі можуть утворюватись комплекси з домішкових атомів, кількість яких відповідає кількості атомів у молекулі. Наприклад,

атоми хлору, які в парі утворюють молекули Cl_2 , у кристалах CdTe утворюють комплекс з атома заміщення та атома вкорінення у найближчому міжвузлі. Крім того, при утворенні комплексів можливі значні зміщення атомів зі своїх звичних положень у стані окремих ізольованих дефектів. Причому, характер зміщення може залежати від ступеня йонізації комплексу.

8.4. Ентальпії утворення домішково-вакансійних комплексів у кристалах A^2B^6 та A^4B^6

ZnTe, CdTe. У таблиці 8.6 представлено різниці електронегативностей ΔX для елементів, що можуть утворювати комплекси $(C_A V_B)$, $(V_A C_B)$ у сполуках A^2B^6 . Окрім домішок першої та сьомої груп Періодичної таблиці, також наведено різниці електронегативностей для ізовалентних домішок та атомів, що утворюють антиструктурні дефекти. Такий тип дефектів також може утворювати комплекси з вакансіями [45]. Використання даної оціночної процедури до дефектів типу A_B і V_A може виявитись дещо грубим, оскільки в цьому випадку відбувається заміщення металом неметалу (чи навпаки), що може призводити до значно радикальнішої перебудови хімічних зв'язків, аніж у випадку коли неметал заміщується неметалом (чи метал металом). Це варто мати на увазі при подальшому використанні отриманих ентальпій утворення комплексів, наприклад, для розрахунку їх концентрацій.

Як слідує з результатів аналізу ΔX представлених у таблиці 8.6, при заміщенні атомів Zn чи Cd у своїх вузлах атомами Cu, Ag, Au ймовірність утворення комплексу типу $(C_A V_B)$ є значно меншою аніж у випадку заміщення галогенами халькогенів з утворенням комплексу $(C_B V_A)$. Такий результат цілком закономірний і має експериментальне підтвердження [46-50]. Так, незважаючи на те, що утворення домішково-вакансійних комплексів можливе як у випадку легування сполук A^2B^6 металами першої групи так і галогенами [47], надійні емпіричні дані, що свідчать про утворення таких асоціатів є лише для останніх [46-47, 49-50]. А у легуваних металами кристалах компенсація частіше відбувається комплексами типу $(C_A C_i)$ [47-48], де C_i – домішковий атом у міжвузлі.

Для кожної бінарної сполуки, як це видно з таблиці, ймовірність утворення домішково-вакансійних комплексів за участю атомів галогенів зростає в послідовності I – Br – Cl, що також має експериментальне підтвердження. Зокрема, при дослідженні кристалів телуриду кадмію [49].

Таблиця 8.6

Різниця електронегативностей ΔX атомів заміщення і атомів матриці та розрахована зміна ентальпій утворення вакансії біля атома заміщення ΔH для телуридів цинку і кадмію

Домішка	ZnTe		CdTe	
	ΔX	$\Delta H_c, \text{eV}$	ΔX	$\Delta H_c, \text{eV}$
Cu	0,1	0,02	0,2	0,12
Ag	0,0	0,53	0,1	0,02
Au	0,1	0,41	0,2	0,00
Cl	0,8	0,45	0,8	0,35
Br	0,65	0,21	0,65	0,16
I	0,3	0,01	0,3	0,01
Zn	(-0,6)	(0,00)	0,1	0,18
Cd	-0,1	0,26	(-0,7)	(0,14)
Te	(0,6)	(0,00)	(0,7)	(0,12)

* - Використано молекулярні електронегативності для розрахунку ΔX та тетраедричні ковалентні радіуси для розрахунку ΔH_c .

** - У дужках наведено ΔH_c для комплексів «антиструктурний дефект – вакансія» $A_B V_A$ і $B_A V_B$.

Висновки зроблені на основі порівняння електронегативностей підтверджуються розрахунками числових значень ентальпій утворення комплексів ΔH_c за формулою 8.2 (табл. 8.6). Домішки, для яких ΔH_c додатні сприяють утворенню вакансій у найближчому вузлі. Зменшення числового значення ентальпії чи від'ємні значення, навпаки, є ознакою того, що утворення вакансії малоймовірне. Варто зазначити, що комплекс може мати не нульову ентальпію утворення, але його концентрація у кристалі може бути низькою за певних температур. Причиною цього може бути руйнування комплексів тепловою енергією ґратки. Тобто, якщо енергія комплексу є співмірною або меншою за величину kT , то коливання кристалічної ґратки руйнуватиме такі комплекси. Наприклад,

для $T = 1000$ К добуток $kT \approx 0,09$ еВ. При кімнатній температурі цей добуток буде приблизно втричі меншим. Порівнюючи ці значення з ентальпіями у таблиці 8.6 можна робити припущення про стійкість різних комплексів.

Таблиця 8.7

Відносна діелектрична проникність ϵ (статична), міжатомна відстань r_{AB} , коефіцієнт Пуассона η та стисливість χ кристалів телуридів цинку і кадмію

	ϵ [46]	r_{AB} , А [47]	η [51]	$\chi \cdot 10^9$, ГПа ⁻¹ [52]
ZnTe	10,1	2,64	0,36	0,02
CdTe	10,6	2,80	0,41	0,023

Так, найстійкішими у ZnTe та CdTe повинні бути комплекси вакансії металу з атомами Хлору та Броду. Для ZnTe також високі значення ΔH_c отримано для домішок Аргентуму та Ауруму. Хоча тут варто звернути увагу, що різниці електронегативностей для цих домішок не передбачають високу стійкість комплексів. У таких випадках, для встановлення істини необхідно проведення більш послідовного розрахунку ΔH_c , або ж постановка експерименту.

Якщо комплекс утворюють однократно йонізовані дефекти, то для визначення ентальпії утворення комплексу до значень представлених у таблиці необхідно додати енергію кулонівської взаємодії. Використовуючи дані представлені у таблиці 8.7, визначені ΔE_c (для одиничних зарядів на відстані r_{AB}) становлять: 0,54 еВ у ZnTe, 0,49 еВ у CdTe.

Отримані величини Δh_c узгоджуються з відомими літературними даними [53-56]. Зокрема, у [56], використовуючи метод квазіхімічних реакцій Крегера для пояснення донорного впливу галогенів на електричні властивості телуриду кадмію, для комплексів $(V_{Cd}^{-2}Cl_{Te}^+)^-$ та $(V_{Cd}^{-2}Br_{Te}^+)^-$ методом підгонки отримано ентальпії утворення 2,50 еВ та 1,50 еВ, відповідно. Розраховані ж ентальпії утворення цих комплексів за формулами (8.2, 8.3) становлять 1,33 еВ та 1,14 еВ, відповідно, що, зважаючи на наближений характер використаних формул, є задовільним результатом. Ентальпія утворення нейтрального комплексу $(V_{Cd}Cl_{Te})$, згідно з [53], становить $E = 1,13$ еВ.

У літературі, при інтерпретації експериментальних даних, розглядаються також комплекси типу $(C_A V_A)$, $(C_B V_B)$ [46-48], тобто вакансія утворюється у другій координаційній сфері. Ентальпія їх утворення буде визначатись тільки кулонівським членом [46], який для однократно йонізованих дефектів становитиме, 0,33 eV для ZnTe, 0,30 eV для CdTe.

Отже, на основі співставлення якісного аналізу ймовірності утворення домішково-вакансійних комплексів на основі порівняння електронегативностей заміщеного та заміщуючого атомів, а також кількісного розрахунку ентальпії їх утворення, можна стверджувати, що комплексоутворення у сполуках A_2B_6 є найімовірнішим при легуванні галогенами.

При заміщенні у сполуках A^2B^6 атомів металів Цинку або Кадмію атомами третьої групи (Al, Ga, In, Tl) та халькогенів атомами п'ятої групи (P, As, Sb, Bi) також можуть утворюватись вакансійні комплекси. Проте, при утворенні цих дефектів та їх йонізації, заряд вакансії у сусідньому вузлі та заряд атома заміщення матимуть однакові знаки, що призведе до відштовхування точкових дефектів та, відповідно, зменшення ймовірності утворення домішково-вакансійного комплексу.

Більш вірогідним у кристалах легованих елементами третьої та п'ятої груп є компенсація електричної дії домішки DX-центрами [57-60], утвореними внаслідок зміщення атома домішки зі свого вузла вздовж напрямку [111] в область міжвузля. В результаті зміщення відбувається розрив зв'язку з оточуючими атомами та захоплення додаткового носія заряду [58]. Зважаючи на низьку, згідно з літературними даними, ентальпію їх утворення, концентрації X-центрів можуть бути значно вищі, ніж вакансійних комплексів типу $(C_A V_A)$, $(C_B V_B)$. Зокрема, для телуриду кадмію, ентальпія утворення DX-центрів становить [57]: -0,42 eV для Al, 0.08 eV для Ga, -0,04 eV для In. Для телуриду цинку [61]: 0,2 eV для Al, 0,4 eV для Ga, 0,34 eV для In.

GeTe, PbTe У таблиці 8.8 представлено розраховані різниці ΔX та значення ΔH_c для елементів, що можуть утворювати комплекси $C_A V_B$, $V_A C_B$ у кристалах телуриду германію та свинцю. З аналізу розрахованих значень ΔX можна зробити висновок, що при заміщенні елементами III групи Періодичної таблиці атомів Германію чи

Плюмбуму ймовірність утворення комплексу типу $C_A V_B$ є значно меншою, аніж у випадку заміщення галогенами Телуру з утворенням комплексу $V_A C_B$. Виняток становить атом Йоду, для якого числове значення ΔX відносно незначне і становить 0,3. Низький рівень компенсації Йоду вакансійними комплексами, визначає практичність його використання в якості ефективної донорної домішки у сполуках A^4V^6 [62].

Таблиця 8.8

Різниці електронегативностей ΔX атомів заміщення і атомів матриці та розрахована зміна ентальпій утворення вакансії біля атома заміщення ΔH_c для телуридів свинцю і германію

Домішка	GeTe		PbTe	
	ΔX	ΔH_c , eV	ΔX	ΔH_c , eV
Ge	(-0,4)	(-0,39)	0,2	-0,60
Pb	-0,2	-0,76	(-0,6)	(-0,02)
Te	(0,4)	(-1,46)	(0,6)	(-0,19)
Ga	-0,2	0	0,0	-0,66
In	-0,2	-0,55	0,0	-0,02
Tl	-0,3	-0,82	-0,1	-0,00
Sb	0,2 ¹	-0,42 ¹	0,4 ¹	-0,07 ¹
	-0,2 ²	0 ²	-0,2 ²	0 ²
Bi	0,3 ¹	-1,00 ¹	0,5 ¹	0 ¹
	-0,1 ²	-0,11 ²	-0,1 ²	-0,03 ²
Cl	0,8	1,25	0,8	1,58
Br	0,65	0,74	0,65	1,12
I	0,3	0,03	0,3	0,08

¹ – Sb_{Pb} (Bi_{Pb});

² – Sb_{Te} (Bi_{Te}).

* - Використано кристалічні електронегативності для розрахунку ΔX та кристалічні ковалентні радіуси для розрахунку ΔH_c .

** - У дужках наведено ΔH_c для комплексів «антиструктурний дефект – вакансія» $A_B V_A$ і $V_A V_B$.

*** - При розрахунках значення коефіцієнта Пуассона для GeTe приймалось рівним аналогічному значенню для PbTe. Зважаючи на близькість пружних сталих цих матеріалів [63-64], через які, зазвичай, і визначають η , таке наближення можна вважати прийнятним.

Такі результати повністю підтверджуються розрахунками числових значень ентальпій утворення комплексів ΔH_c (табл. 8.8). Так, для Ga, In, Tl у телуриді германію і у телуриді свинцю всі різниці ΔX , як і величини ΔH , менші або рівні нулю, що свідчить про дуже низьку ймовірність утворення домішково-вакансійних комплексів. Для галогенів енергії утворення комплексів досить високі. При цьому, у телуриді германію енергії утворення вакансійних комплексів за участю галогенів менші ніж у телуриді свинцю. Проте, заміщення атомом Йоду Телуру як у GeTe так і PbTe не створює великих деформацій і ентальпія утворення комплексу за участю I становить лише 0,03 eВ та 0,08 eВ відповідно.

Амфотерні домішки Sb і Bi у телуридах германію і свинцю практично не утворюватимуть вакансійних комплексів, оскільки чисельне значення зміни енергій утворення вакансій в їх околі малі, як для випадку заміщення аніона так і катіона. Також низькою є ймовірність утворення комплексів за участю антиструктурних дефектів.

Якщо комплекс утворюють йонізовані дефекти, то для визначення ентальпії його утворення до значень, представлених у табл. 8.8, необхідно додати ентальпію кулонівської взаємодії. Проте, суттєвим цей внесок буде лише у GeTe, для якого у випадку однократно йонізованих дефектів $\Delta H_K = 0,15$ eВ. Для PbTe, зважаючи на величину статичної діелектричної проникності ϵ , цей вклад не є істотним, а чисельне значення ΔE_c для однократно йонізованих дефектів становить 0,01 eВ.

Таблиця 8.9

Відносна діелектрична проникність ϵ (статична), міжатомна відстань r_{AB} , коефіцієнт Пуассона η та стисливість χ кристалів телуридів свинцю і германію

Сполука	ϵ [65]	r_{AB} , А [65]	η [66]	$\chi \cdot 10^9$, ГПа ⁻¹ [52]
GeTe	400	3,226	-	0,020
PbTe	30,4	2,99	0,67	0,025

Література

1. Квіт А.В., Медведєв С.А., Клевков Ю.В. та ін. Оптична спектроскопія глибоких станів в ZnTe. *ФТТ*. 1998. Т. 40, № 6. С.1010-1017.
2. Клевков Ю.В., Колосов С.Л., Кривобок В.С., Мартовицький В.П., Ніколаєв С.Н.. Електричні властивості, фотопровідність і фотолюмінесценція крупнозернистого p-ZnTe. *ФТП*. 2008. Т. 42, № 11. С.1291-1296.
3. Hishida Y., Toda T., Yamaguchi T.. Characteristics of Li- and Cl-doped ZnTe grown by molecular beam epitaxy. *Journ. of Crys. Growth..* 1992. V. 117. P. 396-399.
4. Magnea N., Bensahel D., Pautrat J.L. and oth. Electrical and optical identification of the persistent acceptor as cooper in ZnTe. *Sol. State Com..* 1979. V. 30. P. 259-263.
5. Bose D.N., Bhunia S.. High resistivity In-doped ZnTe: electrical and optical properties. *Bull. Mater. Sci..* 2005. V. 28, N. 7. P. 647-650.
6. Махний В.П., Гривул В.И.. Дифузійні шари ZnTe:Sn з електронною провідністю. *ФТП*. 2006. Т. 40, № 7. С. 794-795.
7. Yoshino K., Yoneta M., Yabe T. and oth. Optical and electrical characterization of high-quality P-doped ZnTe substrates. *Physica B*. 2003. P. 254-257.
8. Hishida Y., Hiroaki I., Toda T., Nina T.. Growth and characterization of mbe-grown ZnTe:P. *Journ. of Crys. Growth..* 1989. V. 95. P. 517-521.
9. Різаханов М.А., Зобов Е.М., Хамідов М.М.. Структурно складні двоходіркові і двоелектронні повільні пастки з бікінетичними властивостями в кристалах p-ZnTe, n-ZnS. *ФТП*. 2004. Т. 38, № 1. С. 49-55.
10. Hossain M.S., et al. Temperature effect on the electrical properties of undoped and vanadium-doped ZnTe thin films. *Renew Energy*. 2007. V. 10, N. 1016. P.1-7.
11. Sakalas A., Yanushkevichius S.. *Point defects in semiconductor compounds*. Vilnius. Mokslas. 1988. 153 с.
12. Neumark G.F.. Defect in wide band gap II-VI crystals. *MSE*. 1997. P. 1-46.
13. Sakalas A., Yanushkevichius S.. *Point defects in semiconductor compounds*. Vilnius. Mokslas. 1988. 153 с.

14. Taguchi T., Fujita S., Inuishi Y.. Growth of high-purity ZnTe single crystals by the sublimation travelling heater method. *Journ. of Crys. Growth.* 1978. 45. P. 204-213.
15. Desnica U.V., Urli N.B.. Self-Compensation and Interaction of Li with Thermal- and Radiation-Induced Defects in CdTe. *Phys.Rev.* 1972. V. 6, N. 8. P. 3044-3053.
16. Babentsov V., Corregidor V., Castano G.L., et al.. Compensation of CdTe by Doping With Gallium. *Cryst. Res. Technol.* 2001. V. 36, N. 6. P. 532-542.
17. Belas E., Grill R., Moravec P., Horodysky P. and oth. Electrical and Optical Properties of In-Doped CdTe After Cd-Rich Annealing. *Ie. Trans. on Nuclear Science.* 2005. V. 52, N. 5. P.1932-1936.
18. Bassani F., Tatarenko S., Saminadajara K. and oth. Luminescence Characterization of CdTe:In grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 58, N. 23. P. 2651-2652.
19. Савицький А.В., Парфенюк О.А., Ілашук М.І., Савчук А.Й., Чупира С.Н.. Рівноважні характеристики і низькотемпературна фотолюмінесценція монокристалів CdTe:Pb. *ФТП.* 2004. Т. 38, № 5. С.516-521.
20. Fiederle M., Babentsov V., Franc J. and oth. Defect structure of Ge-doped CdTe. *Journ. of Crys. Growth.* 2002. V. 243. P.77-86.
21. Elhadidy H., Franc J., Moravec P., Hoschl P. and Fiederle M.. Deep level defects in CdTe materials studied by thermoelectric effect spectroscopy and photo-induced current transient spectroscopy. *Semic. Scin. Technol.* 2007. V. 22. P.537-542.
22. Никонюк Е.С., Захарук З.І., Шляховий В.Л. і ін. Механізми входження домішки сурми в кристали телурида кадмію. *ФТП.* 2001. Т. 35, № 4. С. 417-421.
23. Обедзинська Ю.Ю., Фочук П.М., Захарук З.І., Юрійчук І.М., Панчук О.Е.. Вплив Бісмуту на високотемпературні електричні властивості CdTe в умовах насичення Кадмієм. *ФХТТ.* 2007. Т. 8, № 4. С.743-747.
24. Su-Huai W., Zhang S.. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe. *Phys. Rev.* 2002. V. B66. P. 1552111–15521110.
25. Корбутяк Д.В., Мельничук С. В., Ткачук П.М.. Домішково-дефектна структура CdTe:Cl – матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання (огляд). *УФЖ.* 1999. Т. 44, № 6. С. 730 – 737.

26. Крочук А.С., Гамерник Р.В., Грипа О.А.. Оптичні і фотоелектричні властивості домішкових іонів міді в кристалах CdTe і ZnTe. *Вісник львів. ун-ту. Серія фізична*. 1999. Т. 32. С. 115-121.
27. Eiche C., Jourger W., Schwarz R., Benz K.W.. Noncontact characterization of CdTe doped with V or Ti. *Jour. of Cryst. Gr.*. V. 1996. 161. P.271-276.
28. Крочук А.С., Гамерник Р.В., Грипа О.А.. Анізотропія фотоелектричних властивостей кристалів CdTe легованих ванадієм. *Фіз. зб. НТШ*. 2001. № 4. С. 55-60.
29. Міщенко Л.Я.. Вплив домішки ванадію на дефектоутворення в телуриді кадмію. // Автореф. дис. на здобуття наук. ступ. канд. фіз.-мат. наук. - Київ. НАНУ Інститут фізики напівпровідників. 1998. 22 с.
30. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р.. Домішки з змінною валентністю в твердих розчинах на основі телуриду свинцю. *УФН*. 2002. Т. 178, № 8. С.875-906.
31. Белогорохов А.І., Волков Б.А., Іванчик І.І., Хохлов Д.Р.. Модель «DX-подібних» домішкових центрів в PbTe:Ga. *Листи в ЖЕТФ*. 2000. Т. 72, № 3. С. 178-182.
32. Кайданов В.І., Немов С.А., Равич Ю.І.. Резонансне розсіювання носіїв струму в напівпровідниках типу A^4B^6 . *ФТП*. 1992. Т. 26, № 2. С. 201-222.
33. Кайданов В.І., Равич Ю.І.. Глибокі і резонансні стани в напівпровідниках типу $A^{IV}B^{VI}$. 1985. *УФН*. 1985. Т. 145, № 1. С. 51-83.
34. Немов С.А., Равич Ю.И.. Домішка талію в халькогенідах свинцю: методи дослідження і особливості. *УФН*. 1998. Т. 168, № 8. С. 817-842.
35. Вейс А.Н.. Енергетичний спектр телуриду свинцю, імплантованого киснем за даними оптичного поглинання. *ФТП*. 1997. Т. 31, № 12. С. 1419-1421.
36. Фреїк Д.М., Горічок І.В., Шевчук М.В., Туровська Л.В.. Власні точкові дефекти у плюмбум телуриді на межі області гомогенності. *ФХТТ*. 2011. Т. 12, № 2. С.378-388.
37. Заячук Д.М., Шендеровський А.. Власні дефекти та електронні процеси в A^4B^6 . *УФЖ*. 1991. Т. 36, № 11. С. 1692-1713.

38. Артамкін А.І., Добровольський А.А., Винокуров А.А. та ін. Особливості домішкових станів ванадію в телуриді свинцю. *ФТП*. 2010. Т. 44, № 12. С. 1591-1595.
39. Асоцкій В.В., Кузнецова Т.А., Лашкар'єв Г.В. та ін. Електрично активний стан домішки кобальту в телуриді свинцю. *ФТП*. 1996. Т. 30, № 1. С. 153-158.
40. Вейс А.Н., Кайданов В.И., Немов С.А., Ємелін С.Н., Ксьондзов А.Я., Шалабутов Ю.К.. Домішкові стани талію в телуриді свинцю. *ФТП*. 1979. Т.13, №1. С.185-187.
41. Friedel J.. Electronic structure of primary solid solutions in metals. *Advances in Physics*. 1954. 3:12. P. 446-507.
42. Городніченко О.К. Закономірності зміцнення монокристалів арсеніду галію при легуванні. *ФТТ*. 1989. Т.31, № 3. С. 171–174.
43. Бацанов С.С.. *Структурна хімія. Факти і залежності*. М. Діалог. 2000. 292 с.
44. Медведєв С.А. *Вступ в технологію напівпровідникових матеріалів*. М., В. Ш., 1970. 504 с.
45. Berding M.A., Sher A.. Vacancy formation energy in II-VI semiconductors. *J. Vac. Sci. Technol.* 1987. V. A5. P. 3009–3013.
46. Sakalas A., Yanushkevichius S.. *Point defects in semiconductor compounds*. Vilnius. Mokslas. 1988. 153 с.
47. Aven M., Prener J.S.. *Physics and Chemistry of II-VI compounds*. Amsterdam. North-Holland Publishing company. 1967. 624 p.
48. Георгобіані А.Н., Шейкман М.К. *Фізика сполук $A^{II}B^{VI}$* . М. Наука. 1986. 465с.
49. Kauppinen H., Baroux L., Saarinen K.. Identification of cadmium vacancy complexes in CdTe(In), CdTe(Cl) and CdTe(I) by positron annihilation with core electrons. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1997. V. 9. P. 5495–5505.
50. Mochizuki K. Growth of CdTe from Te excess solution and self-compensation of doped donor. *Journal of Crystal Growth*. 2000. V. 214/215. P. 9–13.
51. Сергєєва Л.А.. Пружні властивості і дефекти напівпровідникових плівок A^2B^6 . *НМ*. 1980. Т.16. №.8. С. 1346–1351.
52. Бацанов С.С.. *Структурна хімія. Факти і залежності*. М. Діалог. 2000. 292 с.

53. Su-Huai W., Zhang S.. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe. *Phys. Rev.* 2002. V. B66. P. 1552111–1552110.
54. Hoschl P., Moravec P., Franc J.. Defect equilibrium in semi-insulating CdTe(Cl). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* 1992. V.A322. P. 371-374.
55. Bell R.O.. Binding energy of an electron to a three-defect-complex in CdTe. *Solid State Communications.* 1975. V.16. P. 913-916.
56. Горічок І.В. Термодинаміка і кристалохімія точкових дефектів у бездомішкових та легованих галогенами (Cl, Br, I) кристалах кадмій телуриду. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла. Івано-Франківськ, 2010.
57. Boze D.N., Bhunia S.. High resistivity In-doped ZnTe: electrical and optical properties. *Bull. Mater. Sci.* 2005. V.28, N.7. P. 647-650.
58. Ткачук П.Н.. X-центри в монокристалах ZnSe:Ga і ZnSe:As. *ФТТ.* 2002. Т. 44, № 12. С. 2113-2116.
59. Park C.H., Chadi D.J.. First-principles study of DX centers in CdTe, ZnTe, and CdZnTe alloys. *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52, N. 16. P. 11884-11890.
60. Онопко D.E., Ryskin A.I.. DX and A centers in II-VI compounds. *Physics Letters.* 1995. V. A208. P. 244-250.
61. Boze D.N., Bhunia S.. High resistivity In-doped ZnTe: electrical and optical properties. *Bull. Mater. Sci.* 2005. V.28, N.7. P. 647-650.
62. Сабо Е. П. Технологія халькогенідних термоелементів. Фізичні основи. *Термоелектрика.* 2000. № 3. С. 30–46.
63. Harrison Walter A.. *Electronic structure and the properties of solids.* New York. Dover Publications. Inc.. 1989. 384 p.
64. Shaltaf R., Durgun E., Raty J.-Y., Ghosez Ph., Gonze X.. Dynamical, dielectric, and elastic properties of GeTe. *Phys. Rev. B.* 2008. 78. P. 205203.
65. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д.. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A^4B^6 .* Івано-Франківськ. Плай. 1999. 164 с.
66. Сергеева Л.А.. Пружні властивості і дефекти напівпровідникових плівок A^2B^6 . *НМ.* 1980. Т.16. №.8. С. 1346–1351.

ЧАСТИНА III
ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ: МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ
КОНЦЕНТРАЦІЙ

РОЗДІЛ 9. МОДЕЛЮВАННЯ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У НАПІВПРОВІДНИКАХ МЕТОДОМ КВАЗІХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

9.1. Квazăхімічні реакції утворення дефектів

Найпоширенішим методом аналізу механізмів утворення точкових дефектів і розрахунку їх концентрацій є метод квазіхімічних реакцій дефектоутворення (КХРД). Згідно з основними положеннями методу, дефекти вважаються квазічастинками, що здатні вступати в хімічні (квазіхімічні) реакції між собою, аналогічно як і хімічні елементи (реальні частинки).

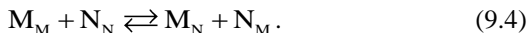
У бінарній сполуці металу з неметалом MN квазіхімічні реакції утворення дефектів за Шоттки (вакансій атомів у вузлах кристалічної ґратки V_M і V_N , де індекси „M” і „N” відповідають компонентам M і N) можуть бути записані наступними чином:



Тут нуль у лівій частині рівняння реакції позначає «незбуджений» (бездефектний, ідеальний) стан кристалу. Утворення дефектів за Френкелем (вакансії атома V_M та атома у міжвузлі M_i , чи вакансії атома V_N та атома у міжвузлі N_i , де індекс «i» позначає міжвузлову позицію) описуватимуться реакцією:



Антиструктурне розупорядкування (атоми N у вузлах атомів M і навпаки) може відбуватися згідно реакції:



Кожна з зазначених реакцій, по аналогії з хімічними реакціями, характеризуватиметься певною ентальпією реакції. Слід розрізнати ентальпію (чи енергію) утворення дефекту і ентальпію реакції. Остання, в загальному випадку, може описувати утворення кількох дефектів. Тобто ентальпія реакції утворення дефекту за Шоттки ΔH_S є сумою ентальпій утворення вакансії елемента M та елемента N. Аналогічно, ентальпія реакції утворення дефекта за Френкелем ΔH_F є сумою ентальпій утворення вакансії та міжвузлового атома. Важливо нагадати, як це вже обговорювалось у попередньому розділі, що ентальпії утворення дефектів є найбільш вагомим параметром, який

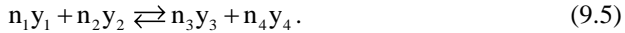
визначає їх концентрації.

Наведені вище реакції утворення дефектів записані таким чином, щоб при їх протіканні зберігався стехіометричний склад кристалів. Такі процеси є лише одним з багатьох можливих варіантів, адже дефекти можуть утворюватись і у кристалах нестехіометричного складу. Тоді реакції їх утворення можуть записуватись інакше, враховуючи нестехіометричність чи фактори, що її спричинили. Отже, за різних умов утворення одного й того ж дефекту, наприклад вакансії, може бути описане кількома реакціями. Нижче будуть проаналізовані такі реакції.

9.2. Закон діючих мас

При відомій реакції утворення дефектів, для переходу до розрахунку їх концентрацій використовується закон діючих мас, що пов'язує концентрації усіх компонентів хімічної реакції.

Розглянемо для прикладу хімічну реакцію



Тут y_i – частинки, чи квазічастинки, що реагують, n_i – кількість відповідних частинок. Умовою встановлення рівноважного стану є:

$$n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^* \rightleftharpoons n_3 \mu_3^* + n_4 \mu_4^*, \quad (9.6)$$

Тут μ_i^* – ефективний хімічний потенціал частинок i -го типу. Даний вираз можна записати як:

$$\sum_i \pm n_i \mu_i^* = 0. \quad (9.7)$$

Тут знак «+» буде для частинок справа від знаку рівності, а «-» – зліва. Для випадку слабких розчинів, тобто, якщо частинки певного сорту y_i знаходяться настільки далеко одна від одної, що не взаємодіють між собою, хімічний потенціал задається відносно простою залежністю:

$$\mu_i^* = \mu_{i_0}^* + kT \ln [y_i], \quad (9.8)$$

де $\mu_{i_0}^*$ – ефективний хімічний потенціал в стандартних умовах; $[y_i]$ – концентрація частинок y_i . Для кристалів, концентрація дефектів у яких є значно (у 100 і більше разів) меншою за кількість вузлів в 1 см^3 (для більшості напівпровідників це значення становить $\approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$) умова слабого розчину, зазвичай, виконується достатньо добре. Підставляючи рівняння (9.8) в (9.7), отримаємо:

$$\ln \prod_i [y_i]^{\pm n_i} = -\sum_i \pm n_i \mu_{i_0}^* / (kT). \quad (9.9)$$

Звідси:

$$\prod_i [y_i]^{\pm n_i} = \exp\left(-\sum_i \pm n_i \mu_{i_0}^* / (kT)\right). \quad (9.10)$$

Величина справа від знаку рівності при заданій температурі не залежить від концентрацій компонентів і називається константою рівноваги реакції (9.5):

$$\exp\left(-\sum_i \pm n_i \mu_{i_0}^* / (kT)\right) = K. \quad (9.11)$$

Отже:

$$\prod_i [y_i]^{\pm n_i} = K. \quad (9.12)$$

Або, конкретизуючи даний вираз для реакції (9.5):

$$\frac{[y_3]^{n_3} [y_4]^{n_4}}{[y_1]^{n_1} [y_2]^{n_2}} = K. \quad (9.13)$$

Тобто, добуток концентрацій продуктів реакції з відповідними степенями поділений на добуток концентрацій реагентів (також з відповідними степенями) при заданій температурі є величина стала.

Рівняння (9.12) чи (9.13) є математичним виразом закону діючих мас, який використовується при визначенні концентрації конкретних структурних елементів. Числові значення константи рівноваги визначаються через термодинамічні параметри дефектів чи реакції їх утворення.

Відомо, що хімічний потенціал може бути представлений як:

$$\mu_i = \Delta U_i + PV - T\Delta S_i, \quad (9.14)$$

де ΔU , ΔS – зміна внутрішньої енергії та ентропії при додаванні в систему однієї частинки типу i при фіксованому тиску і температурі. Якщо вважати, що:

$$\mu_i^* = \Delta U_i + PV - T\Delta S_i \quad (9.15)$$

і

$$\mu_{i_0}^* = \Delta U_{i_0} + PV - T\Delta S_{i_0}, \quad (9.16)$$

де ΔU_{i_0} і ΔS_{i_0} – зміна внутрішньої енергії та ентропії за стандартних умов. Тоді при підстановці рівняння (9.16) в (9.11):

$$K = \exp\left(-\sum_i \pm n_i (\Delta U_{i_0} + PV)/(kT) + \sum_i \pm n_i \Delta S_{i_0} / k\right) = \quad (9.17)$$

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

де ΔH_0 , ΔS_0 – ентальпія та ентропія реакції за стандартних умов.

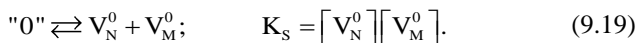
З виразу (9.17) видно, що температурна залежність константи рівноваги реакції експоненційна. Величини ΔH_0 і ΔS_0 можуть також залежати від температури. Для зручності практичного застосування формули (9.17) часто замість ΔH_0 і ΔS_0 вводяться їх ефективні величини ΔH_0^* і ΔS_0^* , які не залежать від температури, а для врахування температурної залежності ΔH_0 і ΔS_0 вводиться безрозмірний множник типу T^m . Тоді:

$$K = T^m \exp(\Delta S_0^* / k) \exp(-\Delta H_0^* / (kT)) = K_0 \exp(-\Delta H_0^* / (kT)). \quad (9.18)$$

Отже, для розрахунку концентрацій дефектів, що виникають за реакціями типу (9.5), необхідне знання змін ентропії і ентальпії, що відбуваються при цих реакціях. Оцінки числових значень цих величин вже обговорювались у попередньому розділі.

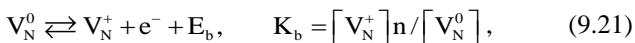
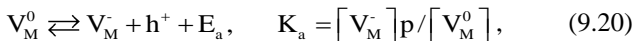
9.3. Рівняння, що описують формування точкових дефектів у напівпровідникових сполуках при заданій температурі

Якщо вважати, що у кристалі стехіометричного складу домінуючими дефектами є вакансії у підгратці металу М та неметалу N, то їх формування може бути описане реакцією утворення дефектів за Шотткі. Слід зазначити, що припущення про можливі дефекти та реакції їх утворення повинні опиратися на попередні експериментальні дані чи розрахунки. При відсутності такої інформації можна спробувати розглядати модель, що враховує всі можливі типи дефектів у кристалі. Але, переважно, така модель є досить складною для аналізу. Тому, зазвичай стараються отримати інформацію про те які дефекти могли б утворюватись у великих кількостях, а утворенням яких можна знехтувати. Отже, для прикладу, вважатимемо, що дефекти утворюються за механізмом Шотткі. Якщо дефекти нейтральні, то відповідна реакція та константа рівноваги реакції записуються наступним чином:



Тут K_S – константа рівноваги Шоттки. Верхній індекс «0» вказує на те, що дефекти нейонізовані. Числове значення константи легко вираховується при заданій T і відомих ΔH_0^* і K_0 за формулою (9.18).

Дефекти, що утворилися можуть йонізуватися з утворенням вільної дірки h^+ чи електрона e^- . Відповідні реакції та їх константи матимуть вигляд:



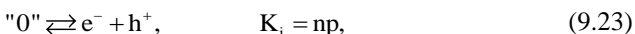
де K_a , K_b – константи рівноваги реакцій йонізації; $[V_N^+]$ – концентрація позитивно заряджених вакансій неметалу, $[V_M^-]$ – концентрація негативно заряджених вакансій металу; $n \equiv [e^-]$, $p \equiv [h^+]$ – концентрація електронів і дірок, відповідно. У рівняннях E_a та E_b – енергії йонізації дефектів. Методи отримання цих значень обговорені у попередньому розділі.

Оскільки кристал при утворенні дефектів повинен залишатися електрично нейтральним, то сума позитивно заряджених частинок і квазічастинок у кристалі повинна дорівнювати сумі негативних:

$$[V_M^-] + n = [V_N^+] + p. \quad (9.22)$$

Дане рівняння називається рівнянням електронейтральності і обов'язково повинно враховуватись при розрахунку концентрацій дефектів.

Концентрації електронів та дірок пов'язані між собою рівнянням рівноваги реакції збудження власної провідності:



де K_i – константа рівноваги реакції збудження власної провідності, "0" – позначення незбудженого стану.

Останнім рівнянням, яке необхідно врахувати при утворенні дефектів, є умова, що визначає відхилення складу сполуки MN від стехіометричного:

$$\delta = [M_M^0] - [N_N^0] = [V_N^0] + [V_N^+] - [V_M^0] - [V_M^-]. \quad (9.24)$$

Тут δ визначає нестехіометричність (відхилення від стехіометрії) кристала. Як було обговорено у п. 4.7., дане значення при фіксованій температурі не повинне перевищувати ширину області гомогенності. Якщо концентрації дефектів визначаються в см^{-3} , то й δ повинне бути виражене в цих одиницях. Зрозуміло, що дана величина може бути і

додатна і від’ємна, в залежності від того чи кристал містить надстехіометричний компонент М чи N.

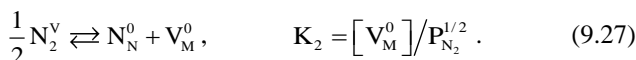
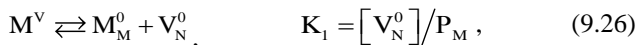
Таким чином, для розрахунку концентрацій чотирьох типів дефектів ($[V_N^0]$, $[V_M^0]$, $[V_N^+]$, $[V_M^-]$), електронів n і дірок p (разом 6 невідомих) отримуємо систему шести рівнянь:

$$\begin{aligned} K_s &= [V_N^0][V_M^0]. \\ K_a &= [V_M^-]p/[V_M^0]; \\ K_b &= [V_N^+]n/[V_N^0] \\ [V_M^-] + n &= [V_N^+] + p \quad (9.25) \\ K_i &= np \\ \delta &= [V_N^0] + [V_N^+] - [V_M^0] - [V_M^-] \end{aligned}$$

Лише в окремих випадках вдається її розв’язати аналітично. Переважно, цей процес реалізовується чисельно, наприклад з використанням пакетів Maple чи MatLab. Температура T і відхилення від стехіометрії δ є тими технологічними факторами які дозволяють впливати на концентрації точкових дефектів. Тобто задаючи різні значення цих параметрів можна формувати кристал з потрібними концентраціями дефектів, а отже і концентраціями вільних носіїв заряду.

9.4. Рівняння, що описують формування точкових дефектів у напівпровідникових сполуках при відпалі у парі компонентів

При відпалі кристалів у парі компонентів рівноважна концентрація дефектів, а відповідно і стехіометричність матеріалу, визначається не тільки квазіхімічними реакціями типу (9.1)-(9.4), але і реакціями, що описують взаємодію між парою і кристалом:

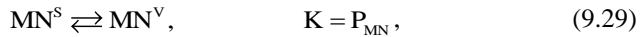


Тут M^V , N^V – атом металу та неметалу в парі, а P з відповідними індексами – тиски металу і неметалу. Оскільки атоми неметалу у парі зазвичай об’єднуються у молекули N_2 , то запис $\frac{1}{2} N_2$ позначає один

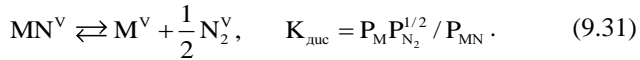
атом з молекули. Тиск пари і концентрація атомів у парі пов'язані між собою рівнянням $p = nkT$. Це дозволяє записати у знаменнику замість концентрації, як того вимагає вираз закону діючих мас, тиск. Добуток kT при цьому буде враховано в константі K . З (9.26) і (9.27) також впливає, що в області гомогенності сполуки добуток $P_M P_N^{1/2}$ при $T = \text{const}$ є сталою величиною:

$$P_M P_N^{1/2} = [V_N^0][V_M^0]/(K_1 K_2) = K_S / (K_1 K_2) = K_{MN}. \quad (9.28)$$

При аналізі процесів дефектоутворення в умовах відпалу можуть бути потрібними деякі інші реакції рівноваги тверде тіло - пара. Так, із кристалічного матеріалу атоми металу і неметалу переходять в пару у вигляді молекул MN , атомів M і молекул N_2 . Ці процеси описуватимуться реакціями:



В парі молекули MN дисоціюють



З рівнянь (9.29) - (9.30) отримуємо:

$$P_M P_{N_2}^{1/2} = K_{MN} = K_{\text{дис}} P_{MN}. \quad (9.32)$$

Отримані вище рівняння дають змогу записати систему рівнянь для знаходження n , p , $[V_M^0]$, $[V_M^-]$, $[V_N^0]$, $[V_N^+]$ як функцій від температури і парціального тиску пари компонентів. Рівняння (9.24) тепер не є необхідним, оскільки склад матеріалу визначається тиском пари компонентів. Таким чином, аналогічно до системи рівнь (9.25), яка описувала утворення дефектів при відпалі за заданих T і δ , система рівнянь при двотемпературному відпалі за заданих T і P :

$$\begin{aligned} K_1 &= [V_N^0]/P_M; \\ K_2 &= [V_M^0]/P_{N_2}^{1/2}; \\ K_a &= [V_M^-]p/[V_M^0]; \\ K_b &= [V_N^+]n/[V_N^0]; \\ [V_M^-] + n &= [V_N^+] + p; \\ K_i &= np. \end{aligned} \quad (9.33)$$

Змінюючи тиск пари компоненту при відпалі і температуру відпалу можна отримувати різні концентрації точкових дефектів і вільних носіїв заряду у кристалах. Проводячи такий розрахунок для певного діапазону значень T і P можна встановити такі їх значення, за яких у кристалі буде сформована наперед задана, необхідна, концентрація дефектів і носіїв заряду.

9.5. Квазіхімічний аналіз дефектної підсистеми бездомішкового телуриду кадмію

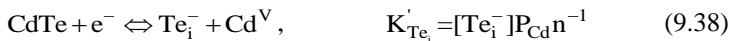
Телурид кадмію найчастіше використовується для створення на його основі детекторів високоенергетичного випромінювання та фотоелектричних перетворювачів. В обох цих випадках вимоги до матеріалу, зокрема концентрації вільних носіїв заряду, відрізняються. Проте, керуючи типом і концентрацією точкових дефектів в умовах двотемпературного відпалу можна отримувати матеріал, властивості якого відповідатимуть поставленим вимогам [3-4].

Домінуючими власними точковими дефектами у насиченому кадмієм матеріалі, тобто при складах з надстехіометричним вмістом кадмію, можуть бути міжвузлові атоми Кадмію і вакансії Телуру. Обидва дефекти, зазвичай, вважаються двократно йонізованими. При відпалу кристалів CdTe в парі кадмію квазіхімічні реакції їх утворення та відповідні константи рівноваги мають вигляд:



Експериментальне дослідження дефектної підсистеми кристалів відпалених у атмосфері телуру утруднене як складністю постановки самого експерименту у агресивному середовищі пари телуру, так і поганою відтворюваністю отриманих результатів. Тому основним джерелом інформації про спектр точкових дефектів у CdTe:Te є моделювання, результати якого, за даними різних робіт, часто відрізняються між собою. Найчастіше власним дефектами у цій області технологічних параметрів вважаються вакансії Кадмію та міжвузлові атоми Телуру. Згідно з літературними даними, вакансія Кадмію може бути як однократно так і двократно йонізованою, тоді як міжвузловий атом Телуру – тільки однократно. Проте, їх зарядовий

стан потребує уточнення. Квазіхімічні рівняння утворення цих дефектів мають вигляд:



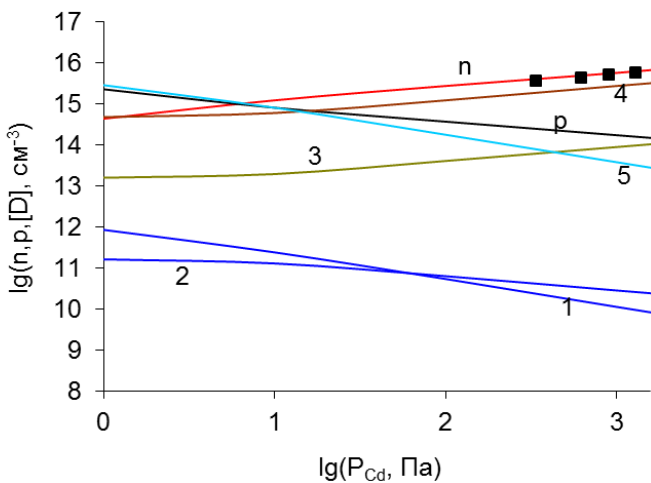
Розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у нелегованих кристалах телуриду кадмію, з використанням наведених рівнянь, дозволяє кількісно та якісно правильно інтерпретувати отримані експериментальні дані (рис. 9.1-9.2). Чисельні значення констант рівноваги, що використовувались для розрахунку, наведені у таблиці 9.1.

Таблиця 9.1

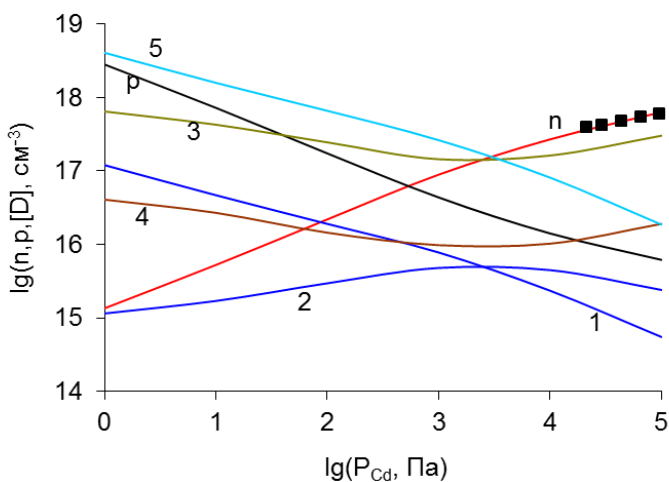
Квазіхімічні реакції дефектоутворення та їх константи рівноваги [5]

Константи рівноваги	Числове значення константи рівноваги $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$	
	K_0	$\Delta H, \text{eV}$
$K_i = N_c N_v \exp(-E_g/kT)$	$3 \cdot 10^{40}$	1,60
$K'_{\text{Cd}} = [\text{V}_{\text{Cd}}^-] \text{P}_{\text{Cd}} n^{-1}$	$8 \cdot 10^{10}$	2,08
$K''_{\text{Cd}} = [\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] \text{P}_{\text{Cd}} n^{-2}$	$2 \cdot 10^{-10}$	1,28
$K''_{\text{Cd}_i} = [\text{Cd}_i^{2+}] n^2 \text{P}_{\text{Cd}}^{-1}$	$7 \cdot 10^{58}$	2,50
$K''_{\text{Te},\text{V}} = [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] \text{P}_{\text{Cd}}^{-1} n^2$	$3 \cdot 10^{52}$	1,30
$K'_{\text{Te}_i} = [\text{Te}_i^-] \text{P}_{\text{Cd}} n^{-1}$	$4 \cdot 10^8$	1,19

Згідно з результатами моделювання, змінюючи температури та тиски пари кадмію при двотемпературному відпалі можна отримувати матеріал як n-типу, так і p-типу провідності. Причиною цього є те, що за різних T і P_{Cd} домінуючими будуть різні типи точкових дефектів. Так, при низьких тисках пари кадмію матеріал буде p-типу провідності, а домінуючим дефектом – міжвузловий атом Телуру. Оскільки даний дефект є акцептором і його концентрація значно (майже на порядок) вища за концентрації інших дефектів то його слід вважати відповідальним за формування p-типу провідності CdTe.



a)



б)

Рис. 9.1. Залежність концентрацій електронів та точкових дефектів у CdTe від тиску пари кадмію при температурах відпалу: а – 770 К, б – 1170 К. Точки – експеримент $n_H(T)$, криві – розрахунок. 1 – $[V_{Cd}^-]$, 2 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 3 – $[Cd_i^{2+}]$, 4 – $[V_{Te}^{2+}]$, 5 – $[Te_i^-]$.

За високих тисків пари кадмію при відпалі буде сформовано матеріал n-типу, внаслідок переважання донорних дефектів. Причому домінуючий тип донорного дефекту буде залежати від температури: при температурі 770 К домінуючим дефектом буде вакансія Телуру, а при 1170 К – міжвузловий атом Кадмію. Температура при якій змінюється тип домінуючого донорного дефекту залежить від тиску пари кадмію при якому відпалюється кристал (рис. 9.2). Тиск пари кадмію, при якому тип провідності матеріалу змінюється з р на n також залежить від температури відпалу. В областях зазначених переходів концентрація носіїв буде визначатись одночасно двома (чи більше) типами дефектів.

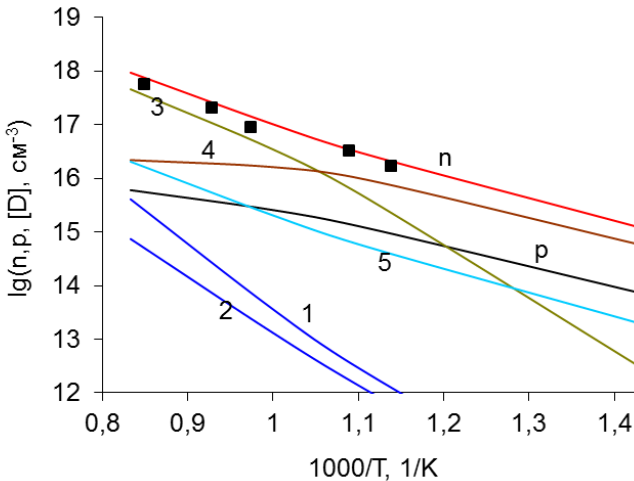


Рис. 9.2. Залежність концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду у CdTe від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію. Точки – експеримент $n_H(T)$, криві – розрахунок. 1 – $[V_{Cd}^-]$, 2 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 3 – $[Cd_i^{2+}]$, 4 – $[V_{Te}^{2+}]$, 5 – $[Te_i^-]$.

Варто звернути увагу на можливість визначення зарядового стану домінуючих дефектів з аналізу експериментальної залежності $n(P_{Cd})$. Якщо у кристалі домінують однократно йонізовані дефекти, наприклад міжвузлові атоми кадмію, константа їх утворення:

$$K'_{Cd_i} = [Cd_i^+] n P_{Cd}^{-1} \quad (9.39)$$

рівняння електронейтральності у цьому випадку:

$$n = [Cd_i^+] \quad (9.40)$$

Тоді константу можна записати, як

$$K'_{Cd_i} = n^2 P_{Cd}^{-1} \quad (9.41)$$

Звідки

$$n = (K'_{Cd_i})^{1/2} P_{Cd}^{1/2} \quad (9.42)$$

В логарифмічних координатах

$$\lg(n) = \frac{1}{2} \lg(K'_{Cd_i}) + \frac{1}{2} \lg(P_{Cd}) \quad (9.43)$$

Оскільки K'_{Cd_i} від тиску не залежить, то виходить що тангенс кута нахилу логарифмічної залежності n від P_{Cd} для однократно йонізованих дефектів буде рівним 1/2.

Для двократно йонізованих дефектів:

$$K''_{Cd_i} = [Cd_i^{2+}] n^2 P_{Cd}^{-1} \quad (9.44)$$

а рівняння електронейтральності у цьому випадку:

$$n = 2[Cd_i^{2+}] \quad (9.45)$$

Тоді константу можна записати, як

$$K''_{Cd_i} = \frac{n}{2} n^2 P_{Cd}^{-1} \quad (9.46)$$

звідки

$$n = (2 \cdot K''_{Cd_i})^{1/3} P_{Cd}^{1/3} \quad (9.47)$$

В логарифмічних координатах

$$\lg(n) = \frac{1}{3} \lg(2 \cdot K''_{Cd_i}) + \frac{1}{3} \lg(P_{Cd}) \quad (9.48)$$

Отже, для двократно йонізованих дефектів тангенс кута нахилу логарифмічної залежності n від P_{Cd} буде рівним 1/3.

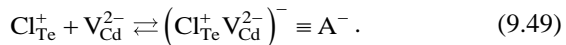
Якщо ж експериментальна залежність буде характеризуватись близькими до цих чисел значеннями, але не рівними їм, то найімовірніше у кристалі є не один, а два чи більше типів дефектів з різними зарядовими станами і приблизно однаковими концентраціями.

9.6. Квaziхімічний аналіз дефектної підсистеми легованого хлором телуриду кадмію

Легування хлором використовують для отримання високоомних зразків телуриду кадмію. Такі матеріали використовуються для детекторів частинок високих енергій, наприклад γ – квантів [6]. Чутливість детектора зростає зі зменшенням рівноважної концентрації вільних носіїв заряду. Хлор є елементом сьомої групи Періодичної таблиці і в кристалічній ґратці CdTe заміщує Телур. При цьому, проявляє донорні властивості, оскільки містить на один валентний електрон більше ніж атом Телуру. Основним дефектами у вирощених кристалах CdTe, зазвичай, є акцепторні вакансії Кадмію, які зумовлюють утворення певної кількості вільних дірок. Хлор, скомпенсовує акцепторну дію вакансій, знижуючи рівноважну концентрацію вільних носіїв струму.

Введення домішки здійснюють, зазвичай, на етапі синтезу шляхом додавання хлору до шихти. Але, оскільки за нормальних умов хлор є газом, то у шихту додають кристалічний за нормальних умов хлорид кадмію $CdCl_2$ з відповідним перерахунком кількості чистих кадмію і телуру в шихті.

Для легованих хлором кристалів, поряд з власними точковими дефектами на концентрацію носіїв суттєвий вплив мають домішкові дефекти заміщення Cl_{Te}^+ та компенсуючі їх акцепторні комплекси $(Cl_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-$ (рис. 9.3) [7]. Квaziхімічна реакція утворення комплексу може бути представлена у вигляді:



Відповідна константа рівноваги:

$$K_A = \frac{[(Cl_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-]}{[Cl_{Te}^+] \cdot [V_{Cd}^{2-}]} . \quad (9.50)$$

Розв'язуючи систему рівнянь, в яку входять рівняння для констант реакцій утворення власних точкових дефектів (9.34-9.38), рівняння для константи реакції утворення акцепторного комплексу (9.50) разом з рівняннями матеріального балансу

$$Cl_{tot} = [Cl_{Te}^+] + [A^-] \quad (9.51)$$

та рівнянням повної електронейтральності для легованого кристалу

$$n + [V_{Cd}] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i] + [A^-] = p + 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}] + [Cl_{Te}^+], \quad (9.52)$$

можна отримати залежності концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду від тиску пари кадмію при різних значеннях температур відпалу.

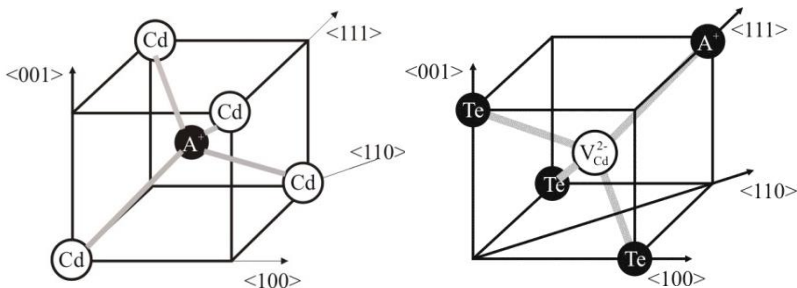


Рис. 9.3. Схема розташування атома заміщення A_{Te} та його комплексу з вакансією кадмію $(V_{Cd}^{2-}A_{Te}^+)^-$ у легованих галогенами кристалах телуриду кадмію $CdTe:A$ ($A \equiv Cl, Br, I$).

При використанні такої моделі, вважається, що вся введена у кристал домішка Cl_{tot} розчиняється за будь яких технологічних параметрів для яких проводиться розрахунок. В дійсності ж ця умова може не виконуватися. Як було показано у п. 8.1, розчинність домішок залежить і від температури, і від ступеня відхилення від стехіометрії, а отже і від тиску пари компонентів при відпалі. Таким чином, необхідно розчинену кількість домішки вважати змінною величиною. Інший варіант – вважати її варіаційною величиною, і вибирати такою, що дозволяє оптимально пояснювати експериментальні дані у рамках даної моделі.

Модель, яка буде справедливою у випадку коли не вся введена в кристал домішка розчиняється, повинна враховувати реакцію розчинення електронейтральних преципітатів (тобто, додаткової фази Cl у кристалах $CdTe$) з утворенням атома заміщення:



Тут Cl^S – атом домішки у складі преципітату. Відповідна константа рівноваги:

$$K_{Cl^S} = \frac{[Cl_{Te}^+]}{[V_{Te}^{2+}] \cdot [Cl^S] \cdot n} \quad (9.54)$$

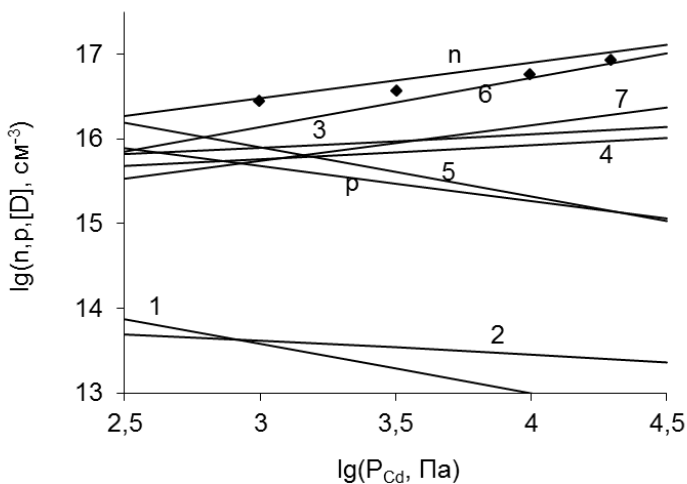
Рівняння матеріального балансу у цьому випадку матиме вигляд:

$$Cl_{tot} = [Cl^S] + [Cl_{Te}^+] + [A^-] \quad (9.55)$$

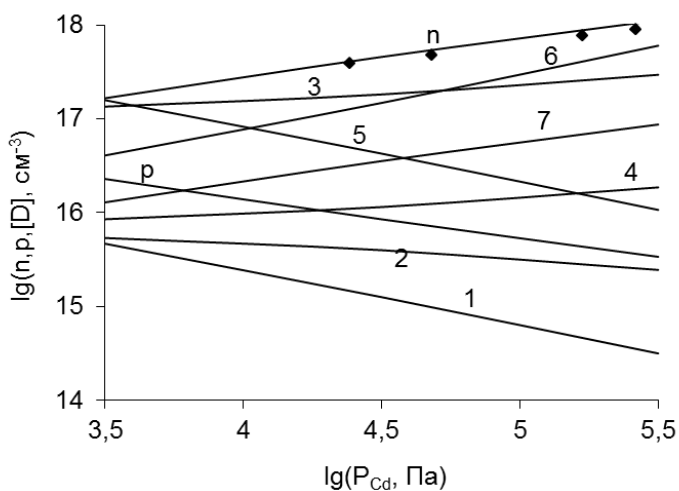
Розв'язування системи рівнянь для власних точкових дефектів (9.34-9.38) разом з рівнянням (9.54-9.55) та рівнянням повної електронейтральності (9.52), дозволяє отримувати залежності концентрацій дефектів та вільних носіїв заряду взаємності від технологічних факторів відпалу (T , P_{Cd}) та кількості введеної домішки Cl_{tot} .

Потрібні константи рівноваги реакції утворення комплексів та розчинення преципітатів можна визначити шляхом підгонки. Тобто, при розрахунку варіювати їх значення до моменту коли розраховані концентрації носіїв відповідатимуть експериментальним з заданою точністю. Визначена таким чином константа K_A утворення комплексу становить: $K_0 = 1 \cdot 10^{-27}$, а ефективна ентальпія утворення комплексу – $\Delta H = -2,50$ еВ. Аналогічно визначена константа розчинення хлору K_{Cl^S} становить $K_0 = 1 \cdot 10^{-37}$, а ефективна ентальпія розчинення – $\Delta H = -0,50$ еВ. Про адекватність отриманих значень, зокрема ентальпій утворення, можна робити висновок співставляючи їх з значеннями отриманими в п. 8.4.

На рис. 9.4 та рис. 9.5 наведено результати модельного розрахунку концентрацій дефектів і вільних носіїв заряду для кристалів CdTe:Cl при концентрації введеного (на етапі вирощування) хлору $Cl_{tot} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Як видно з рисунків, використання описаної моделі, по перше, дозволяє задовільно і кількісно, і якісно пояснити експериментальні залежності концентрацій вільних носіїв заряду від технологічних факторів двотемпературного відпалу у легованих хлором кристалах. А, по друге, введена у досліджуваний кристал кількість домішки дійсно не розчинялась в повному обсязі за досліджуваних технологічних параметрів відпалу. Лише при високій T кількість розчиненого хлору наближається до значень Cl_{tot} .



a)



б)

Рис. 9.4. Залежність концентрацій електронів та точкових дефектів у CdTe:Cl від тиску пари кадмію при двох різних температурах відпалу: а – 970 К, б – 1170 К. Точки – експеримент $n_H(T)$, криві – розрахунок. 1 – $[V_{Cd}^-]$, 2 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 3 – $[Cd_i^{2+}]$, 4 – $[V_{Te}^{2+}]$, 5 – $[Te_i^-]$, 6 – $[Cl_{Te}^+]$, 7 – $[A^-]$. Введена в кристал кількість хлору $Cl_{tot} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

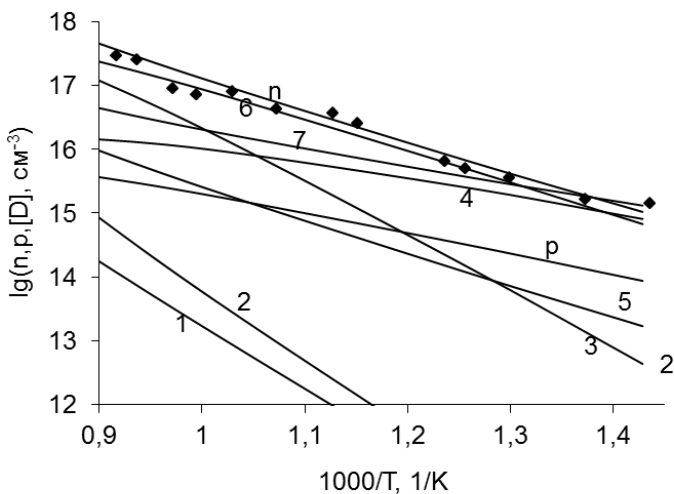


Рис. 9.5. Залежність концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду у CdTe:Cl від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію. Точки – експеримент $n_H(T)$, криві – розрахунок. 1 – $[V_{Cd}^-]$, 2 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 3 – $[Cd_i^{2+}]$, 4 – $[V_{Te}^{2+}]$, 5 – $[Te_i^-]$, 6 – $[Cl_{Te}^+]$, 7 – $[A^-]$. Введена в кристал кількість хлору $Cl_{tot} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Література

1. Kröger F. A.. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam. North-Holland Publishing Company. 1964. 1039 p.
2. Aven M., Prener J.S.. *Physics and Chemistry of II-VI compounds*. Amsterdam. North-Holland Publishing company. 1967. 624 p.
3. Фочук П.М., Панчук О.Е., Щербак Л.П.. Природа домінуючих точкових дефектів у кристалах CdTe: Область насичення Cd. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2004. Т. 5, № 1. С. 136-141.
4. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Писклинець У.М.. Термодинамічний n-p перехід у кристалах телуриду кадмію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2002. Т. 3, № 1. С. 58–61.
5. Fochuk P., Grill R., Panchuk O.. The nature of point defects in CdTe. *J. Electron. Mater.* 2006. V. 35, № 6. P.1354-1359.

6. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Є.В., Борисик М.М.. *Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості*. К.. Іван Федоров, 2000. 198 с.
7. Горічок І.В. Термодинаміка і кристалохімія точкових дефектів у бездомішкових та легованих галогенами (Cl, Br, I) кристалах кадмій телуриду. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла. Івано-Франківськ, 2010.

РОЗДІЛ 10. МЕТОД МІНІМІЗАЦІЇ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ГІББСА ДЛЯ РОЗРАХУНКУ КОНЦЕНТРАЦІЙ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ

10.1. Рівноважна концентрація точкових дефектів у кристалі при заданій температурі

У другому розділі (п. 4.1) показано, що рівноважні концентрації точкових дефектів можуть бути визначені з умови мінімуму термодинамічного потенціалу Гіббса G (чи вільної енергії F). У п. 4.1 для наочності розглянуто модель кристала з одним нейтральним типом дефектів. Якщо ж у кристалі дефекти будуть йонізованими і їх буде кілька різних типів ($V_A, V_B, A_i, B_i, \dots$), то хоча задача і значно ускладниться, але підхід для розрахунку концентрацій дефектів буде той самий: відшукування мінімуму $G([D_1], [D_2], \dots)$ [1, 2].

Термодинамічний потенціал кристала з точковими дефектами. Якщо вважати єдиними дефектами у кристалі вільні власні електрони n_i та власні дірки p_i , то енергія Гіббса дефектної підсистеми такого кристала:

$$G_{\text{def}} = n_i E_C - p_i E_V - T(S_n + S_p), \quad (10.1)$$

де E_C, E_V – енергії дна зони провідності та стелі валентної зони, S_n, S_p – ентропія електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні.

Якщо у кристалі також присутні різні типи нейтральних точкових дефектів з концентрацією $[D_0]$ то:

$$G_{\text{def}} = n_i E_C - p_i E_V - T(S_n + S_p) + \sum H_0 [D_0] - TS_k, \quad (10.2)$$

де H_0 – ентальпія утворення нейтрального дефекту, S_k – конфігураційна ентропія кристалічної ґратки.

Якщо утворюватимуться йонізовані дефекти, то це також змінюватиме енергію Гіббса кристалу. Утворення йонізованого дефекта можна розділити на два етапи: утворення нейтрального дефекта та процес його йонізації. Кожен утворений дефект може створювати у зонній енергетичній структурі кристала додаткові енергетичні рівні ϵ_i . Для визначеності вважатимемо, що таких рівнів для кожного дефекту є два. Якщо вони заповнені електронами (донорний дефект), то існує ймовірність переходу електронів з цих

рівнів у зону провідності. При цьому енергія кристала при утворенні однократно йонізованого донорного дефекту змінюється на величину:

$$\Delta E = H_0[D_{\text{donor}}] + (E_C - \varepsilon_1)[D_{\text{donor}}]. \quad (10.3)$$

А при утворенні двократно йонізованого:

$$\Delta E = H_0[D_{\text{donor}}] + (2E_C - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2))[D_{\text{donor}}]. \quad (10.4)$$

Ці два вирази можуть бути об'єднані в один:

$$\Delta E = \left(H_0 + Z \cdot E_C - \sum_z \varepsilon_z \right) [D_{\text{donor}}] \quad (10.5)$$

Якщо утворені рівні незайняті (акцепторний дефект), то існує ймовірність переходу електрона з валентної зони на ці рівні. Тоді:

$$\Delta E = H_0[D_{\text{acceptor}}] + (\varepsilon_1 - E_V)[D_{\text{acceptor}}]. \quad (10.6)$$

якщо дефект однократно йонізований, і

$$\Delta E = H_0[D_{\text{acceptor}}] + ((\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - 2E_V)[D_{\text{acceptor}}] \quad (10.7)$$

якщо дефект двократно йонізований.

Ці два вирази можуть бути об'єднані в один:

$$\Delta E = \left(H_0 + \sum_z \varepsilon_z - |Z| \cdot E_V \right) [D_{\text{acceptor}}] \quad (10.8)$$

Важливо зазначити, що у вказаних формулах ε_i – енергія рівня у зонній енергетичній схемі електронної підсистеми кристала. Зазвичай, за початок відліку приймається дно зони провідності чи стеля валентної зони. Але і для донорів, і акцепторів ε_i відраховується від цього початку відліку. Вище обговорювались енергії йонізації донорів ε_d чи акцепторів ε_a . Дані значення, це вже різниця енергії локалізованого стану та енергії дна зони провідності чи стелі валентної зони. Наприклад у виразах (10.3) і (10.6) множник у дужках є такими різницями і відповідно енергіями однократної йонізації донора та акцептора, відповідно. Зрозуміло, що при однакових енергіях йонізації донора та акцептора, їх розташування у енергетичній схемі може бути різним. Також слід зауважити, що наведені при отриманні (10.3-10.8) міркування справедливі для невиродженого напівпровідника. Якщо ж напівпровідник, наприклад n-типу провідності, вироджений, то електрон переводитиметься з локалізованого рівня не на дно зони провідності E_C , а вище. При достатньо високих температурах, зокрема таких, за яких проводиться відпал, цей ефект може бути не суттєвим, оскільки виродження за таких умов зазвичай відсутнє.

З врахуванням йонізації локалізованих рівнів дефектів, енергія Гіббса дефектної підсистеми кристала з електронами, дірками та власними точковими структурними дефектами визначатиметься як:

$$\begin{aligned}
 G_{\text{def}} = & n_i E_C - p_i E_V - T(S_n + S_p) + \\
 & + \sum H_0 [D_0] - TS_k + \\
 & + \sum_{\text{donor}} (H_0 + ZE_C - \sum_z \varepsilon_z) [D_{\text{donor}}] + \sum_{\text{acceptor}} (H_0 + \sum_z \varepsilon_z - |Z| E_V) [D_{\text{acceptor}}].
 \end{aligned}
 \tag{10.9}$$

Або

$$\begin{aligned}
 G_{\text{def}} = & n_i E_C - p_i E_V - T(S_n + S_p) + \\
 & + \sum H_0 [D_0] - TS_k + \\
 & + \sum_{\text{donor}} (H_0 - \sum_z \varepsilon_z) [D_{\text{donor}}] + \sum_{\text{donor}} (ZE_C) [D_{\text{donor}}] \\
 & + \sum_{\text{acceptor}} (H_0 + \sum_z \varepsilon_z) [D_{\text{acceptor}}] + \sum_{\text{acceptor}} (-|Z| E_V) [D_{\text{acceptor}}].
 \end{aligned}
 \tag{10.10}$$

Тут сьомий та дев'ятий доданки визначають кількість електронів та дірок, які донорні та акцепторні дефекти надали у дозволені зони. Об'єднуючи їх з першим та ругим доданками, отримаємо:

$$\begin{aligned}
 G_{\text{def}} = & \left(n_i + \sum_{\text{donor}} Z [D_{\text{donor}}] \right) E_C - \left(p_i + \sum_{\text{acceptor}} |Z| [D_{\text{acceptor}}] \right) E_V - T(S_n + S_p) + \\
 & + \sum H_0 [D_0] - TS_k + \\
 & + \sum_{\text{donor}} (H_0 - \sum_z \varepsilon_z) [D_{\text{donor}}] + \\
 & + \sum_{\text{acceptor}} (H_0 + \sum_z \varepsilon_z) [D_{\text{acceptor}}].
 \end{aligned}
 \tag{10.11}$$

Вирази в дужках у першому та другому доданках є повною концентрацією електронів та дірок у зоні. Тобто, сумою власних і домішкових, що утворились внаслідок йонізації дефектів. Тому, можна записати:

$$\begin{aligned}
 G_{\text{def}} = & n E_C - p E_V - T(S_n + S_p + S_k) + \\
 & + \sum H_0 [D_0] + \\
 & + \sum_{\text{donor}} (H_0 - \sum_z \varepsilon_z) [D_{\text{donor}}] + \\
 & + \sum_{\text{acceptor}} (H_0 + \sum_z \varepsilon_z) [D_{\text{acceptor}}].
 \end{aligned}
 \tag{10.12}$$

Тут також об'єднали в один доданок зв'язані енергії електронів, дірок і кристалічної ґратки. Три останні доданки можуть бути об'єднані загальним виразом, з врахуванням якого:

$$G_{\text{def}} = nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k) + \sum (H_0 - \frac{Z}{|Z|} \sum_z \epsilon_z) [D_z]. \quad (10.13)$$

Тут Z – зарядовий стан дефекту ($Z = 0, \pm 1, \pm 2$).

Отриманий вираз враховує зміни у кристалічній ґратці та електронній підсистемі внаслідок утворення дефектів. Крім цього, потрібно також врахувати вплив дефектів на фононну підсистему. Як вже було згадано у п. 7.1, при утворенні дефектів відбувається зміна кількості осциляторів (атомів) в системі (кристалі) та частот коливань осциляторів (атомів) в їх околі. Це призводить до зміни вільної енергії кристала на величину:

$$F_{\text{vib}} = \pm \left(3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT \right) + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right). \quad (10.14)$$

Тут перед першим доданком буде знак „+” якщо осцилятор (атом) додається (наприклад, для міжвузлових атомів), а „-” – якщо віднімається (наприклад, для вакансій). Для антиструктурних дефектів першого доданку в (10.14) взагалі не буде, оскільки при утворенні таких дефектів не змінюється кількість атомів, а отже і осциляторів, у кристалі. Таким чином ентальпію утворення дефекту можна записати у вигляді:

$$G_{\text{def}} = nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k) + \sum \left[H_0 - \frac{Z}{|Z|} \sum_z \epsilon_z \pm \left\{ 3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) \right] [D_z] \quad (10.15)$$

Множних у квадратних дужках в останньому доданку є сумою ентальпії утворення нейтрального дефекту, енергії локалізованих рівнів та вільної коливної енергії дефекту. Дану величину можна вважати енергією Гіббса утворення дефекту:

$$g_z = H_0 - \frac{Z}{|Z|} \sum_z \epsilon_z \pm \left\{ 3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right). \quad (10.16)$$

Бачимо, що для розрахунку g_z потрібно знати ентальпію утворення нейтрального дефекту, енергії локалізованих рівнів дефектів та зміну частоти коливань атомів в околі дефектів.

Як вже згадувалось у другому розділі, рівноважному стану кристалу при заданій температурі T відповідає мінімальне значення енергії Гіббса G_{def} (10.15). Оскільки, енергія Гіббса при заданій температурі є функцією від концентрацій точкових дефектів, то

знаходячи її мінімум отримуємо рівноважні концентрації точкових дефектів. Власне, рівноважні значення концентрацій дефектів це координати мінімуму функції G_{def} . Для остаточного використання (10.7) варто врахувати, що концентрації електронів, дірок та ентропії, що входять в нього, також є функціями концентрації дефектів.

Ентропія. Як, зазначалось в другому розділі, конфігураційна ентропія визначається за законом Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (10.17)$$

де W – термодинамічна ймовірність підґратки. Якщо кристал є хімічною сполукою, то у ньому можна виділити різні підґратки (аніонна, катіонна) і міжвузлові порожнини (як потенційні позиції для міжвузлових атомів). Важливо зазначити, що W це ймовірнісна величина. Відомо, що ймовірність події, що складається з кількох окремих (незалежних) подій, буде визначатиметься добутком ймовірності реалізації окремих подій. Якщо дефекти у різних підґратках знаходяться далеко один від одного, так, що утворення одного з них не залежить від утворення інших, то їх утворення можна вважати незалежними подіями. Тоді

$$W = \prod W_j,$$

де W_j – термодинамічна ймовірність j -ї підґратки. Отже:

$$S_k = k \ln(\prod W_j) = \sum k \ln(W_j) = \sum S_j, \quad (10.18)$$

де S_j – ентропія j -ї підґратки. Термодинамічні ймовірності можуть бути визначені за законами комбінаторики, шляхом розрахунку кількості можливих способів розташування у підґратці з J вузлами $[D]$ дефектів та $(J - [D])$ власних атомів:

$$W_j = \frac{J!}{(J - [D])! [D]!}. \quad (10.19)$$

Для підґратки з кількома різними видами дефектів (наприклад, нейтральні вакансії, однократно йонізовані та двократно йонізовані вакансії, домішкові атоми):

$$W_j = \frac{J!}{(J - \sum [D])! \prod [D]!}. \quad (10.20)$$

Тобто підсумовування відбувається по всіх дефектах підґратки і всіх їх зарядових станах. Остання формула значно спрощується, якщо

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

$$W_J = \frac{J^J}{[D]^{[D]}(J-[D])^{(N-[D])}}. \quad (10.21)$$

А конфігураційна ентропія J -ї підгратки:

$$S_J = k(J \ln J - \sum [D] \ln [D] - (J - \sum [D]) \ln (J - \sum [D])). \quad (10.22)$$

Аналогічно можна визначити термодинамічні ймовірності та ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)!n!}, \quad W_p = \frac{N_V!}{(N_V - p)!p!}; \quad (10.23)$$

$$S_n = k(N_C \ln N_C - n \ln n - (N_C - n) \ln (N_C - n)), \quad (10.24)$$

$$S_p = k(N_V \ln N_V - p \ln p - (N_V - p) \ln (N_V - p)). \quad (10.25)$$

У цих формулах N_C та N_V – густини станів у зоні провідності та валентній зоні:

$$N_C = \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad N_V = \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (10.26)$$

Тут m_e^* та m_h^* – ефективні маси електронів та дірок відповідно.

Для кристала, в якому точкові дефекти об'єднані у комплекси, у вираз для термодинамічної ймовірності буде входити додатковий множник P , що враховує ентропію самого комплексу та ймовірність його утворення. Ймовірність формування K комплексів математично описується законом Бернуллі: ймовірність отримання i вдалих випробувань при загальній кількості випробувань n і при ймовірності отримання одного вдалого випробування p визначається за формулою:

$$P = c_n^i \cdot p^i (1-p)^{n-i};$$

$$c_n^i = \frac{n!}{i!(n-i)!}. \quad (10.27)$$

Комплекс може утворюватись з дефектів різних типів, що перебувають у різних підгратках. Ймовірність того, що атом певного сорту буде в тому місці, де знаходиться інший атом, з яким буде утворений комплекс:

$$p = \frac{[D_i] + K}{J}. \quad (10.28)$$

Тут $([D_i] + K)$ – загальна кількість дефектів певного типу (ті, що ввійшли в склад комплексу 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):

$$P = \left(\frac{[D_i] + K}{J} \right)^K \left(1 - \frac{[D_i] + K}{J} \right)^{[D_i]} \quad (10.29)$$

Якщо у комплекс входять кілька різних типів дефектів з підгратки, то для цілого кристала:

$$P = \prod_j \prod_i \left\{ \left(\frac{[D_i] + K}{J} \right)^K \left(1 - \frac{[D_i] + K}{J} \right)^{[D_i]} \right\} \quad (10.30)$$

Тоді загальна термодинамічна ймовірність кристала:

$$\begin{aligned} W &= \prod_j W_j \cdot \prod_K \{r_K P_K\} = \\ &= \prod_j \left\{ \frac{J!}{(J - \sum [D] - \sum [K])! \prod [D]! \cdot \prod [K]!} \right\} \times \\ &\times \prod_K \left\{ r_K \cdot \prod_j \prod_i \left\{ \left(\frac{[D_i] + K}{J} \right)^K \left(1 - \frac{[D_i] + K}{J} \right)^{[D_i]} \right\} \right\}, \end{aligned} \quad (10.31)$$

де r – виродження комплексу. Виродження комплексу визначається як кількість можливих розміщень атомів, при яких утворюється комплекс. У випадку, якщо комплексом є дефект, навколо якого утворюється інший (один чи кілька), то виродження такого комплексу може бути визначено за формулою:

$$r = \frac{n!}{i!(n-i)!}, \quad (10.32)$$

де n – кількість вузлів, в яких може утворитися дефект в околі заданого, i – кількість атомів у своїх вузлах (в околі заданого дефекту).

Умова електронейтральності. Оскільки кристал завжди повинен залишатися електрично нейтральним, то процес утворення дефектів повинен відбуватися з дотриманням цієї умови. В загальному випадку умова електронейтральності може бути записана як:

$$n - p = \sum Z[D]. \quad (10.33)$$

Дана умова має важливе значення не лише в теорії дефектів. Це одне з базових рівнянь фізики твердого тіла. Його важливість полягає у встановленні взаємозв'язку між кристалічною структурою та основним параметром електронної підсистеми – хімічним потенціалом електронів μ . З його використанням, можна встановлювати вплив структурних дефектів на електронну підсистему кристалів.

Якщо кристал є невідродженим напівпровідником з параболічними зонами то концентрація електронів і дірок визначається за статистикою Больцмана:

$$n = N_c e^{\frac{\mu}{kT}}, \quad p = N_v e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}}, \quad (10.34)$$

де μ – хімічний потенціал електронів, N_c , N_v – густини станів у зоні провідності та у валентній зоні, що визначаються згідно (10.26). Тоді повне рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] = N_c e^{\frac{\mu}{kT}} - N_v e^{-\frac{E_g + \mu}{kT}}. \quad (10.35)$$

Для врахування умови електронейтральності при мінімізації енергії Гіббса можна, як і у випадку методу КХРД, до рівняння 10.33 додати рівняння $np = K_i$, тоді з розв'язку цих двох рівнянь визначити n і p , підставити у G_{def} (10.15) і провести мінімізацію. Для невідроджених напівпровідників з параболічною зоною це найбільш логічний підхід.

Для вироджених напівпровідників чи напівпровідників з непараболічною зоною ефективна маса носіїв буде функцією від хімічного потенціала носіїв, а отже і від концентрації носіїв. Це технічно ускладнює розв'язування системи. У цьому випадку, можна, з рівняння (10.35) визначити хімічний потенціал електронів і підставити його у вирази для n та p , що входять у G_{def} (10.15). У випадку формул (10.35-10.35) це зробити не складно. Домноживши рівняння (10.35) на $\exp(\mu/kT)$, отримаємо:

$$N_c \left(e^{\frac{\mu}{kT}} \right)^2 - \sum Z[D] \cdot \left(e^{\frac{\mu}{kT}} \right) - N_v e^{-\frac{E_g}{kT}} = 0; \quad (10.36)$$

$$\left(e^{\frac{\mu}{kT}} \right)_{1,2} = \frac{\sum Z[D] \pm \sqrt{\left(\sum Z[D] \right)^2 + 4N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2N_c}. \quad (10.37)$$

Другий доданок у чисельнику (10.37) завжди більший від першого:

$$\sum Z[D] \leq \sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}. \quad (10.38)$$

А функція справа від знаку рівності у (10.37) повинна бути більшою від нуля, щоб рівняння мало дійсні корені. Тому залишається один розв'язок:

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{\sum Z[D] + \sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2N_c}. \quad (10.39)$$

Звідси

$$\mu = kT \ln \left(\frac{\sum Z[D] + \sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2N_c} \right). \quad (10.40)$$

Бачимо, що хімічний потенціал є функцією концентрацій точкових дефектів, проте, лише йонізованих.

Отже, тепер можна було б записати загальний вираз для G_{def} на основі (10.15). При цьому необхідно врахувати вирази для ентропій (10.22, 10.24, 10.25) (або (10.31) замість (10.22) якщо є комплекси), вирази для концентрацій електронів та дірок в залежності від хімічного потенціалу (10.34) та сам вираз для хімічного потенціалу електронів як функції концентрації йонізованих дефектів (10.40). Даний кінцевий вираз для G_{def} буде досить об'ємним. Проте, саме його потрібно мінімізувати для знаходження рівноважних значень концентрацій точкових дефектів. Пошук мінімуму може проводитись як аналітичними методами так і чисельними. Алгоритми чисельного пошуку мінімумів є описані в літературі, наприклад у [3]. Також математичні пакети Maple чи MathLab мають вбудовані алгоритми мінімізації функцій.

Хімічний потенціал дефектів. Аналітичний підхід до розрахунку координат мінімуму функцій передбачає знаходження похідних по кожній змінній (у випадку G_{def} – по кожному з типів дефектів). Далі отримані похідні прирівнюються до нуля і з розв'язку отриманої системи рівнянь буде отримано координати мінімуму – рівноважні значення концентрацій дефектів.

Важливо зазначити, що похідна від потенціалу Гіббса по концентрації частинок у термодинаміці має окремий фізичний зміст – це хімічний потенціал частинки. У випадку дефектів, похідні

$dG_{\text{def}}/d[D]$ можна вважати хімічними потенціалами дефектів. Але, оскільки не кожен дефект є частинкою, то називаючи таку похідну хімічним потенціалом дефектів необхідно коректно аналізувати чи можна оперувати ним в повній аналогії з хімічним потенціалом частинок. Як буде показано у одному з наступних параграфів іноді доводиться робити деякі «штучні» поправки у вирази та твердження, оскільки точковий дефект це не завжди частинка. Такий підхід, в загальному, і називається квазіхімічним формалізмом. Отже, попри те, що у методі мінімізації термодинамічного потенціалу для розрахунку концентрацій дефектів не записуються квазіхімічні рівняння і їх константи, дана методика перебуває в рамках квазіхімічного формалізму. Як буде показано нижче, самі константи квазіхімічних реакцій можуть бути отримані з послідовного термодинамічного аналізу процесів дефектоутворення. Основна ж відмінність описаного в попередньому розділі підходу і того що розглядається зараз – у використанні припущення, про те, що хімічний потенціал дефекту залежить від його концентрації згідно виразу:

$$\mu_D^* = \mu_{D,0}^* + kT \ln[D]. \quad (10.41)$$

Тут же ми бачимо, що вираз для хімічного потенціалу дефекту буде складнішим. Проте, при використанні певних наближень його можна привести до вигляду (10.41).

Отже, як було зазначено, хімічний потенціал дефектів, може бути визначений шляхом диференціювання енергії Гіббса (10.15) по концентрації дефектів:

$$\mu_D = \frac{dG_{\text{def}}}{d[D_i]} = \frac{dg_i [D_i]}{d[D_i]} + E_c \frac{dn}{d[D_i]} - E_v \frac{dp}{d[D_i]} - T \left(\frac{dS_n}{d[D_i]} + \frac{dS_p}{d[D_i]} + \frac{dS_k}{d[D_i]} \right). \quad (10.42)$$

Похідні по концентрації дефектів і-го типу від кожного з доданків:

$$\frac{dn}{d[D_i]} = N_c e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot \frac{1}{kT} \frac{d\mu}{d[D_i]} = \frac{n}{kT} \cdot \frac{d\mu}{d[D_i]}; \quad (10.43)$$

$$\frac{dp}{d[D_i]} = N_v e^{-\frac{\mu+E_g}{kT}} \cdot \left(-\frac{1}{kT}\right) \frac{d\mu}{d[D_i]} = -\frac{p}{kT} \cdot \frac{d\mu}{d[D_i]}; \quad (10.44)$$

$$\frac{d\mu}{d[D_i]} = \frac{Z_i kT}{\sqrt{(\sum Z [D_i])^2 + 4N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}}. \quad (10.45)$$

$$\frac{dS_j}{d[D_i]} = k \cdot \ln \frac{J - \sum[D]}{[D_i]}; \quad (10.46)$$

$$\frac{dS_n}{d[D_i]} = k \cdot \ln \frac{N_c - n}{n} \cdot \frac{dn}{d[D_i]}; \quad (10.47)$$

$$\frac{dS_p}{d[D_i]} = k \cdot \ln \frac{N_v - p}{p} \cdot \frac{dp}{d[D_i]}; \quad (10.48)$$

Тоді, для кожного і-го дефекту:

$$\begin{aligned} \frac{dG}{d[D_i]} = \mu_{D_i} = g_i - kT \ln \left(\frac{J - \sum[D]}{[D_i]} \right) + \\ + \left[n \left(E_c - kT \ln \left(\frac{N_c - n}{n} \right) \right) + p \left(E_v + kT \ln \left(\frac{N_v - p}{p} \right) \right) \right] \times \\ \times \frac{Z_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}}. \end{aligned} \quad (10.49)$$

Таким чином, задача знаходження мінімуму функції G_{def} (10.15) може бути зведена до розв'язку системи рівнянь типу (10.49):

$$\begin{cases} \mu_{D_1} = 0 \\ \mu_{D_2} = 0 \\ \mu_{D_3} = 0 \\ \dots \dots \end{cases} \quad (10.50)$$

Кількість рівнянь буде рівна кількості типів дефектів. Наприклад, для кристала з вакансіями в зарядових станах 0, +1, +2 буде система трьох рівнянь. Якщо сполука бінарна то вакансії можуть утворюватися і у катіонній (зарядові стани 0, -1, -2), і у аніонній (зарядові стани 0, +1, +2) підґратках. Тоді рівнянь буде шість. Важливо, як і у випадку підходу на основі квазіхімічних рівнянь, при розрахунку необхідно врахувати умову рівності кількості вузлів у сполуці MN аніонної та катіонної підґраток (9.24):

$$[M_M^0] + [V_M^0] + [V_M^-] = [X_N^0] + [V_N^0] + [V_N^+]. \quad (10.50)$$

Рівняння (10.49) є трансцендентними, тому аналітичного розв'язку в такому їх вигляді отримати не вдасться. Відповідно, необхідно використовувати чисельні методи розв'язування систем рівнянь. З іншого боку, якщо систему розв'язувати чисельно то можна

відразу чисельно шукати мінімум функції (10.15). Результати мали б бути тотожними в межах зазданих точностей.

Інший спосіб розв'язування (10.50) – використовувати наближення, що дозволятимуть спрощення виразу (10.49) до рівня, коли можна буде знайти розв'язки аналітично. Наприклад, якщо вважати, що у кристалі є один тип дефектів і їх концентрація є значно меншою ніж концентрація вузлів у яких вони можуть утворитися, тобто $J \gg [D]$, то у другому доданку (10.49) у чисельнику логарифма залишиться лише J . Наступне спрощення можна застосувати, якщо у матеріалі є лише один тип носіїв, наприклад лише електрони, і їх концентрація визначається лише концентрацією дефектів одного типу. Тоді $n = Z [D]$. Тобто вважається, що власна концентрація є значно менша за домішкову:

$$(Z[D])^2 \gg 4N_c N_v \exp(-E_g / kT) \equiv n_i^2 \quad (10.51)$$

З використанням цих трьох наближень, хімічний потенціал дефекта:

$$\mu_{D_i}^s = g_i - kT \ln \left(\frac{J}{[D_i]} \right) + n \left(\frac{E_c}{kT} - \ln \left(\frac{N_c - n}{n} \right) \right) \times \frac{kT \cdot Z_i}{Z_i [D]}. \quad (10.52)$$

Після спрощення:

$$\begin{aligned} \mu_{D_i}^s &= g_i - kT \ln \left(\frac{J}{[D_i]} \right) + \frac{Z_i [D]}{[D]} \left(E_c - kT \ln \left(\frac{N_c - n}{n} \right) \right), \\ \mu_{D_i}^s &= g_i - kT \ln \left(\frac{J}{[D_i]} \right) + Z_i \left(E_c - kT \ln \left(\frac{N_c - Z_i [D_i]}{Z_i [D_i]} \right) \right). \end{aligned} \quad (10.53)$$

Приймаючи початок відліку за дно зони провідності ($E_c = 0$) і вважаючи, що кількість станів у зоні провідності для невідродженого напівпровідника значно більша ніж електронів у ній,

$$N_c \gg Z_i [D_i] = n, \quad (10.54)$$

отримаємо:

$$\mu_{D_i}^s = g_i - kT \ln \left(\frac{J}{[D_i]} \right) - Z_i \cdot kT \ln \left(\frac{N_c}{Z_i [D_i]} \right). \quad (10.55)$$

Провівши серію спрощень:

$$\begin{aligned}
\mu_{D_i}^s &= g_i - kT \left[\ln \left(\frac{J}{[D_i]} \right) + Z_i \ln \left(\frac{N_C}{Z_i [D_i]} \right) \right] = \\
&= g_i - kT \left[\ln \left(\frac{J}{[D_i]} \right) + \ln \left(\frac{N_C}{Z_i [D_i]} \right)^{Z_i} \right] = \\
&= g_i - kT \ln \left[\left(\frac{J}{[D_i]} \right) \left(\frac{N_C}{Z_i [D_i]} \right)^{Z_i} \right] = \\
&= g_i - kT \ln \left(\frac{J N_C^{Z_i}}{Z_i [D_i]^{Z_i+1}} \right) = g_i - kT \ln \left(\frac{J N_C^{Z_i}}{Z_i} \right) + (Z_i + 1) kT \ln [D_i],
\end{aligned}$$

отримасмо:

$$\mu_{D_i}^s = g_i - kT \ln \left(\frac{J N_C^{Z_i}}{Z_i} \right) + (Z_i + 1) kT \ln [D_i]. \quad (10.56)$$

Або

$$\mu_{D_i}^s = \mu_{0,D_i} + (Z_i + 1) kT \ln [D_i], \text{ де } \mu_{0,D_i} = g_i - kT \ln \left(\frac{J N_C^{Z_i}}{Z_i} \right) \quad (10.57)$$

А якщо дефект нейтральний, то

$$\mu_{D_i}^s = \mu_{0,D_i} + kT \ln [D_i], \quad (10.58)$$

що співпадає з виразом для хімічного потенціалу (10.41), який використовується при отриманні констант квазіхімічних реакцій дефектоутворення.

Аналізуючи зроблені припущення при отриманні (10.57), можна оцінити рівень наближеності методу квазіхімічних реакцій дефектоутворення, що базується на використанні залежності хімічного потенціалу від концентрації дефектів у вигляді (10.57-10.58). Найсуттєвішим є те, що використовуючи його, ми можемо отримувати некоректні результати в області де концентрації кількох дефектів є співмірними, а також в області де концентрації електронів і дірок є близькими, тобто в області власної провідності чи термодинамічного р-п-переходу. Припущення $J \gg [D]$ майже завжди виконується. Для більшості матеріалів відношення $J/[D]$ рідко перевищує 100. Тому таке обмеження варто буде враховувати лише в дуже вузькому колі задач. Ну і останнє, рівняння (10.57) не дозволяє врахувати виродження носіїв для яких, зокрема, припущення $N_C \gg Z[D]$ може

не виконуватись. Це дещо обмежує коло матеріалів, для яких можна коректно використати метод квазіхімічних реакцій. Слід звернути увагу, що ми не враховували можливості виродження і при отриманні (10.40). Це зроблено з метою демонстрації підходу на прикладі не складних виразів. Але насправді це зробити технічно нескладно, наприклад введенням залежності ефективної маси, яка входить у вираз для густини станів (10.26), від концентрації носіїв (а отже і дефектів).

10.2. Рівноважна концентрація точкових дефектів у кристалі при його рівновазі з парою

У попередньому параграфі отримано вираз для енергії Гіббса як функції концентрації дефектів. Мінімізуючи його можна отримати концентрації дефектів як функції від температури відпалу та нестехіометрії. Проте, як було обговорено у попередньому розділі, більш ефективним є вплив на дефектну підсистему кристала в умовах двотемпературного відпалу. Такий підхід передбачає взаємодію кристала з парою компонентів кристала чи домішки, яка полягає у взаємодифузії компонентів (атомів) з кристала в пару і навпаки. Такі процеси призводитимуть до формування рівноважної концентрації дефектів якщо температура кристала і тиск пари є фіксованими, а кристал витримується достатньо довго, щоб дифузійні процеси могли привести кристал до цього стану. В умовах двотемпературного відпалу тиск і температура задаються незалежно, що створює ширші можливості впливу на дефектну підсистему.

Якщо між кристалом та зовнішнім середовищем відбувається обмін частинками (наприклад, дифузія атомів з газової фази у об'єм кристала), то рівноважний стан буде визначатися не мінімумом енергії Гіббса кристалу, а мінімумом енергії Гіббса системи «кристал + пара»:

$$G = G^S + G^V. \quad (10.59)$$

Тут індекс S та V позначає термодинамічний потенціал кристалу та пари відповідно. Диференціюючи (10.59) та прирівнюючи до нуля (умова термодинамічної рівноваги), отримаємо рівняння для розрахунку рівноважних концентрацій дефектів:

$$dN_i^S \frac{dG^S}{dN_i^S} + dN_i^V \frac{dG^V}{dN_i^V} = 0. \quad (10.60)$$

У даному рівнянні $dG/dN_i = \mu_i$ – хімічний потенціал компонента i у парі V чи кристалі S , dN_i^V , dN_i^S – зміна концентрації частинок компонента i у парі V чи кристалі S . Якщо система кристал-пара замкнута, то $N_i^S + N_i^V = \text{const}$. Тобто, кількість частинок, що покидають кристал має бути рівною кількості частинок, що додаються до пари чи навпаки: $dN_i^S = -dN_i^V$. Таким чином (10.60) матиме вигляд:

$$\frac{dG^S}{dN_i} = \frac{dG^V}{dN_i}. \quad (10.61)$$

Або

$$\mu_i^S = \mu_i^V. \quad (10.62)$$

Але не кожен дефект це реальна частинка. Наприклад вихід частинки (атома) з кристала в пару залишає у кристалі квазічастинку (вакансію). Тому, якщо атом з пари переміщується у кристал і фіксується у міжвузлі (чи навпаки, вилітає з міжвузля у пару) то умова рівноваги буде

$$\mu_{D_i}^S = \mu_i^V. \quad (10.63)$$

Якщо ж атом у пару вилітає з вузла кристалічної ґратки утворюючи вакансію, то:

$$-\mu_{D_i}^S = \mu_i^V. \quad (10.64)$$

Таким чином, два останні рівняння узагальнюють відому умову рівноваги багатокомпонентних систем (рівність хімічних потенціалів) на випадок системи точкових дефектів.

Якщо утворення дефекта відбувається за участю кількох компонентів системи або складні дефектні комплекси утворюються з простих точкових дефектів, то для розрахунку концентрації таких дефектів можна отримати рівняння типу:

$$\sum \pm \mu_{D_i,i}^{S,V} = 0. \quad (10.65)$$

Таким чином, для розрахунку рівноважної концентрацій точкових дефектів одержується система рівнянь типу (10.63) чи (10.64). Кожне таке рівняння записується для всіх типів точкових дефектів, що присутні у кристалі. Хімічний потенціал дефекту визначатиметься виразом (10.49). А хімічні потенціали компонентів в парі є відомими виразами, що отримуються в статистичній термодинаміці [2]:

$$\mu^V = \mu_0 + kT \ln P. \quad (10.66)$$

Для пари одноатомних молекул:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}})). \quad (10.67)$$

Для пари двоатомних молекул:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}) + \ln(h^2 / 8\pi^2 IkT) + \ln(h\nu / kT)). \quad (10.68)$$

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

10.3. Дефектна підсистема кристалів телуриду кадмію при відпаді у парі кадмію: термодинамічний аналіз

Найбільш ймовірними дефектами в телуриді кадмію, згідно з літературними даними, є вакансії і міжвузлові атоми Кадмію і Телуру: V_{Cd} , V_{Te} , Cd_i , Te_i . Кожен з цих дефектів може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений. Для такої моделі система рівнянь рівності хімічних потенціалів дефектів у кристалі та компонентів у парі міститиме 12 рівнянь:

$$\begin{cases} -\mu_{V_{Cd}^0}^s = \mu_{Cd}^g, & -\mu_{V_{Cd}^{1-}}^s = \mu_{Cd}^g, & -\mu_{V_{Cd}^{2-}}^s = \mu_{Cd}^g; \\ -\mu_{V_{Te}^0}^s = \mu_{Te}^g, & -\mu_{V_{Te}^{1+}}^s = \mu_{Te}^g, & -\mu_{V_{Te}^{2+}}^s = \mu_{Te}^g; \\ \mu_{Cd_i^0}^s = \mu_{Cd}^g, & \mu_{Cd_i^{1+}}^s = \mu_{Cd}^g, & \mu_{Cd_i^{2+}}^s = \mu_{Cd}^g; \\ \mu_{Te_i^0}^s = \mu_{Te}^g, & \mu_{Te_i^{1-}}^s = \mu_{Te}^g, & \mu_{Te_i^{2-}}^s = \mu_{Te}^g; \end{cases} \quad (10.69)$$

Вирази для хімічних потенціалів дефектів та атомів у парі задаються (10.49) та (10.66), відповідно. Оскільки кадмій у парі не утворює багатоатомних молекул то для нього μ_0 визначадиметься згідно (10.67). Телур у парі переважно утворює двоатомні молекули. Тому для нього μ_0 визначатиметься згідно (10.68). Числові значення параметрів, що необхідні для розрахунку концентрацій точкових дефектів наведено у таблицях 10.1 та 10.2. Ентальпії утворення дефектів вважали рівними енергіям утворення дефектів, які отримані в роботі [4] методом ab initio. Енергії йонізації вибрано з експериментальних робіт, переважно, з досліджень спектрів

фотолюмінесценції. Найскладнішою задачею є розрахунок зміни частоти коливань атомів в околі дефекту ω/ω_0 для визначення вільної коливної енергії F_{vib} . Складність таких розрахунків зумовлює те, що різні розраховані значення відрізняються між собою більш ніж у два рази. Тому зазвичай, числові значення ω/ω_0 вважають варіаційним параметром. Тобто при розрахунку, його підбирають таким чином, щоб отримати найкраще узгодження певних розрахованих величин з експериментально визначеними значеннями. Зазвичай, таким експериментальними даними є залежність концентрації вільних носіїв

Таблиця 10.1

Енергетичні параметри дефектів у кристалах CdTe [4-11]

	V_{Cd}	Cd_i	V_{Te}	Te_i
E, eV	2,67	2,04	3,24	3,41
ε_1 , eV	$E_V + 0,05$	$E_C - 0,02$	$E_C - 0,01$	$E_V + 0,15$
ε_2 , eV	$E_V + 0,8$	$E_C - 0,17$	$E_C - 0,34$	$E_V + 0,57$
x	4	5	4	5
ω/ω_0	3,75	0,25	1,60	0,15

Таблиця 10.2

Параметри, що використовуються при розрахунку концентрацій дефектів у кристалах CdTe [9, 12-15]

Параметр	Значення
Внутрішня частота коливань молекули Te_2	$0,625102 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$
Відстань між ядрами у молекулі Te_2	$2,59 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
Константа $K = P_{\text{Te}_2} P_{\text{Cd}}^2$ для CdTe	$\lg(K, \text{атм}^3) = \left(-\frac{29475}{T} + 18,923 \right)$
Ефективна маса електронів у CdTe	$0,11 m_0$
Ефективна маса дірок у CdTe	$0,35 m_0$
Ширина забороненої зони CdTe	$E_g = 1,65 - 0.000535 T, \text{ eV}$
Температура Дебая CdTe	$T_0 = 200 \text{ K}$

заряду від температури при фіксованому тиску пари компонентів (чи, навпаки, від тиску при фіксованій температурі), отримані з дослідження ефекту Холла безпосередньо під час відпалу кристала, або після гартування.

Отже, рівноважні концентрації точкових дефектів (12 типів) будуть знаходитись з розв'язку системи дванадцяти рівнянь. Як вже вище було сказано, рівняння трансцендентні тому аналітично без додаткових спрощень отримати розв'язки неможливо. Відповідно, необхідно або використовувати спрощення, або використовувати чисельні методи для її розв'язування.

При чисельному розв'язуванні системи, задачу знаходження розв'язку системи рівнянь зручно замінити еквівалентною задачею мінімізації будь-якої зростаючої функції від абсолютних величин нев'язок рівнянь системи: $|\pm\mu_{D_i}^s - \mu_i^g|$. Основним критерієм при виборі цієї функції є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному відшукуванні мінімуму. Одним з найбільш ефективних способів (з точки зору швидкості знаходження мінімуму) виявилась мінімізація квадратичної функції від нев'язок:

$$L_{\text{MIN}} = \sum (\pm\mu_{D_i}^s - \mu_i^g)^2. \quad (10.70)$$

Координатами мінімуму функції L_{MIN} є рівноважні значення концентрацій дефектів при заданих тиску P та температурі T [11].

Результати розрахунку концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у CdTe представлені на рис. 10.1–10.4. Домінуючим донорним дефектом у матеріалі n-типу, згідно з результатами розрахунків, є двократно заряджений міжвузловий атом кадмію Cd_i^{2+} при температурах $T > 870$ K та $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ при $T < 870$ K. В матеріалі p-типу спостерігається подібна картина. До температур $T \approx 1200$ K домінує однократно йонізована вакансія кадмію V_{Cd}^- , а при вищих температурах – Te_i^- . Для всіх значень температури відпалу T та парціального тиску пари кадмію P_{Cd} домінуючі дефекти є зарядженими. Концентрації нейтральних дефектів є на один-два порядки нижчими, ніж концентрації заряджених дефектів, тому на графіках їх залежності не наведені. Як видно з рис. 10.2 та 10.4, теоретично визначена концентрація електронів n та дірок p задовільно описує експериментальні дані в широкому діапазоні температур

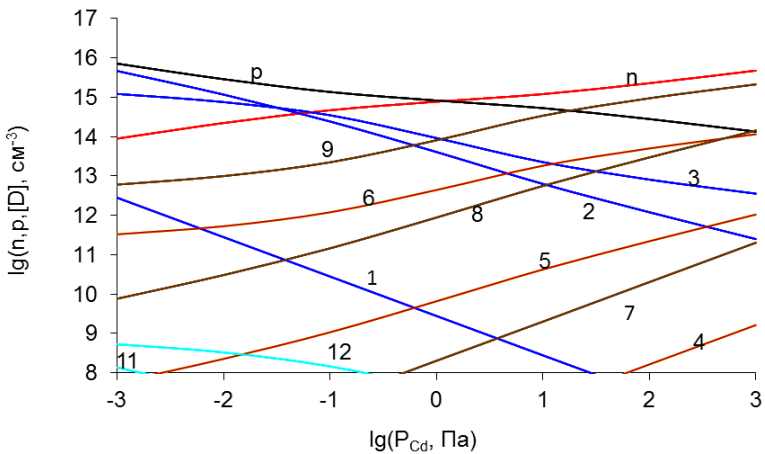


Рис. 10.1. Залежність концентрації точкових дефектів [D], електронів n і дірок p від парціального тиску пари кадмію P_{Cd} при температурі відпалу $T = 770$ К. 1 – $[V_{Cd}^0]$, 2 – $[V_{Cd}^-]$, 3 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 4 – $[Cd_i^0]$, 5 – $[Cd_i^+]$, 6 – $[Cd_i^{2+}]$, 7 – $[V_{Te}^+]$, 8 – $[V_{Te}^+]$, 9 – $[V_{Te}^{2+}]$, 10 – $[Te_i^0]$, 11 – $[Te_i^-]$, 12 – $[Te_i^{2-}]$.

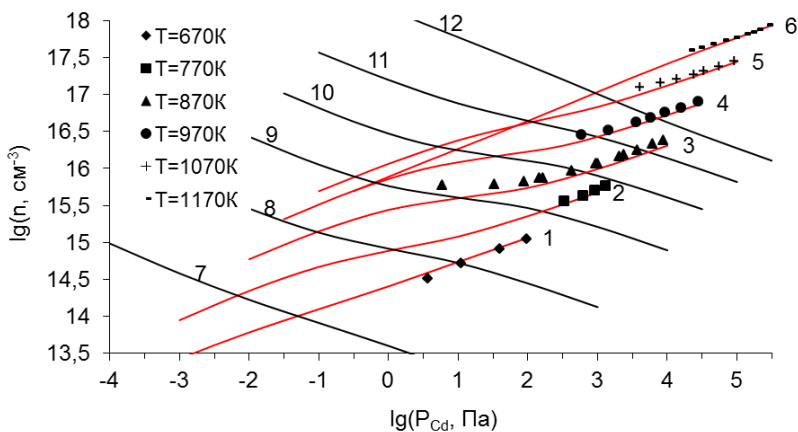


Рис. 10.2. Залежність концентрації електронів n і дірок p у CdTe від парціального тиску пари кадмію P_{Cd} при двотемпературному відпалі за різних температур. Криві – розрахунок, точки – експеримент. 1, 2, 3, 4, 5, 6 – n , 7, 8, 9, 10, 11, 12 – p .

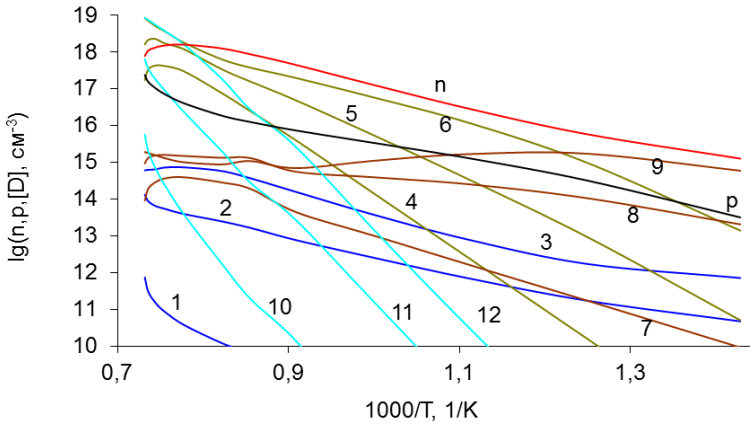


Рис. 10.3. Залежність концентрації точкових дефектів [D], електронів n і дірок p у CdTe від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію. Лінії – розрахунок, точки – експеримент. 1 – $[V_{Cd}^0]$, 2 – $[V_{Cd}^-]$, 3 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 4 – $[Cd_i^0]$, 5 – $[Cd_i^+]$, 6 – $[Cd_i^{2+}]$, 7 – $[V_{Te}^+]$, 8 – $[V_{Te}^{2+}]$, 9 – $[V_{Te}^{2+}]$, 10 – $[Te_i^0]$, 11 – $[Te_i^-]$, 12 – $[Te_i^{2-}]$.

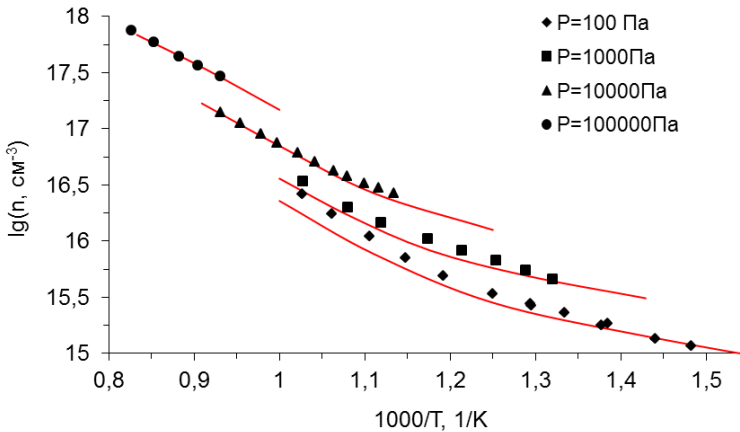


Рис. 10.4. Залежність концентрації електронів n у CdTe від температури відпалу T при різних значеннях тиску пари кадмію P_{Cd} . Лінії – розрахунок, точки – експеримент.

відпалу та тисків пари кадмію. Порівнюючи з результатами розрахунку методом квазіхімічних реакцій можна стверджувати, що даний підхід забезпечує близьку точність інтерпретації залежності холлівських концентрацій від параметрів відпалу. А от у дефектній підсистемі спостерігаються певні відмінності.

Такі закономірності у результатах розрахунку двома методами, тобто, практично однакова точність для $n(T)$ і відмінність залежностей $[D](T)$, зумовлені кількома факторами. По перше, і в методі квазіхімічних рівнянь, і у методі мінімізації енергії Гіббса є варіаційні параметри. Варіюючи їх досягається максимальна кореляція розрахованої залежності $n_H(T)$ з експериментальною. Це один з основних критеріїв коректності вибраної моделі. Проте, не слід вважати, що наявність варіаційного параметра дозволяє досягти збіжності з експериментом за будь яких умов. Є адекватні межі числових значень параметрів, вихід за які є ознакою неадекватності вибору можливих типів дефектів. Наприклад, варіюючи ефективні ентальпії утворення дефектів у методі квазіхімічних реакцій, адекватні значення повинні б знаходитись в межах кількох електронвольт. Константа K_0 може мати дуже широкий діапазон значень, які відрізнятимуться на порядки величин. З огляду на це, метод мінімізації енергії Гіббса має перевагу, Оскільки всі його параметри, що можуть варіюватись, мають відносно вузький (порівняно з K_0) діапазон значень. По суті, єдиним параметром що варіювався в межах чисел одного порядку у даному розрахунку є ω/ω_0 (від -10 до +10)). Крім того, цей параметр вважався однаковим для різних зарядових станів. Енергії йонізації та утворення дефектів були розраховані або взяті з окремих експериментів. Таким чином, на 12 дефектів використано 4 варіаційні параметри. У випадку ж методу квазіхімічних рівнянь, без попередніх даних, варіаційними параметрами вважають і K_0 , і ΔH . Тобто на кожен дефект може бути два варіаційні параметри.

Отримавши завдяки варіюванню параметрів задовільну кореляцію $n_H(T)$ з експериментом, самі концентрації дефектів можуть бути різними для різних моделей. Наприклад у даній моделі діркова провідність пояснюється як вакансіями кадмію так і міжвузловими атомами Телуру. Тоді як у методі квазіхімічних реакцій дірковий тип формувався лише міжвузловим Телуром. У цьому випадку дуже важливим є співставлення результатів моделювання з експериментом. Наприклад, якщо при відпалі, згідно модельного розрахунку, при

зменшенні тиску пари кадмію відповідальним за формування р-типу провідності є вакансії, то параметр елементарної комірки у такому матеріалі мав би зменшуватись зі зменшенням R_{Cd} . У випадку домінування міжвузлових атомів Телуру – навпаки зростати. Додатково можна проводити квантовохімічне моделювання кластерів з дефектами, щоб підтвердити зростання міжатомних відстаней в околі міжвузлових атомів чи зменшення в околі вакансій. Моделювання дефектної підсистеми, Х-проєнева дифракція, квантово-хімічні розрахунки – є на сьогодні стандартним комплексом дослідження дефектної підсистеми, що дозволяє отримувати коректні висновки про реальну структуру дефектних кристалів.

10.4. Дефектна підсистема легованого йодом телуриду кадмію при відпалі у парі кадмію: термодинамічний аналіз

Схема розрахунку. В умовах двотемпературного відпалу у багатокомпонентній системі «легований кристал – пара компоненту» встановлюється рівновага «власні дефекти – пара компоненту», «власні дефекти – домішкові дефекти – комплекси точкових дефектів» та «домішкові дефекти – домішкові преципітати» (якщо не вся домішка розчинена). Схема взаємодії цих умовних підсистем наведена на рис. 10.5.



Рис. 10.5. Схематичне зображення можливих взаємодій точкових дефектів у системі «легований кристал – пара компоненту» в умовах двотемпературного відпалу.

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

$$\pm\mu_{D_i}^s = \mu_i^g \quad (10.71)$$

У попередньому параграфі показано, що як катіонні так і аніонні вакансії, а також міжвузлові атоми перебувають, переважно, у двократно йонізованому стані. Зважаючи на це, можна розглядати надалі модель, що враховує лише ці дефекти. Система рівнянь, що описує їх рівновагу з парою матиме вигляд:

$$\begin{cases} -\mu_{V_{Cd}^{2+}}^s = \mu_{Cd}^g; \\ -\mu_{V_{Te}^{2-}}^s = \mu_{Te}^g; \\ \mu_{Cd_i^{2+}}^s = \mu_{Cd}^g; \\ \mu_{Te_i^{2-}}^s = \mu_{Te}^g. \end{cases} \quad (10.72)$$

Домішкові атоми Йоду, які є елементами сьомої групи Періодичної таблиці елементів, у телуриду кадмію займають вузли Телуру утворюючи дефекти заміщення I_{Te} . Оскільки Йод містить на один валентний електрон більше ніж атом Телуру, то дефект заміщення може йонізуватись віддаючи у зону провідності додатковий електрон. Тобто йод є донором у телуриді кадмію. Такий дефект може утворювати комплекси з вакансіями Кадмію в найближчих вузлах чи з додатковим атомом I у міжвузлі (рис. 10.6). Крім того, сам атом заміщення може частково зміщуватись у міжвузлову позицію i , при цьому, проявляти акцепторні властивості (DX^- -центр) [5].

При утворенні комплексів K між домішковими атомами та власними точковими дефектами рівноважний стан визначається умовами:

$$\mu_{V_{Cd}^{2+}} + \mu_{I_{Te}^+} = \mu_{(V_{Cd}^{2+} \cdot I_{Te}^+)^-} \quad (10.73)$$

$$\mu_{V_{Cd}^{2+}} + 2\mu_{I_{Te}^+} = \mu_{(V_{Cd}^{2+} \cdot 2I_{Te}^+)^0} \quad (10.74)$$

$$\mu_{I_{Te}^+} + \mu_{I_i^-} = \mu_{(I_{Te}^+ \cdot I_i^-)^0} \quad (10.75)$$

$$\mu_{I_{Te}^+} = \mu_{DX^-} \quad (10.76)$$

Якщо частина домішкових атомів Йоду об'єднана в преципітати (включення додаткової фази) то рівноважний стан між

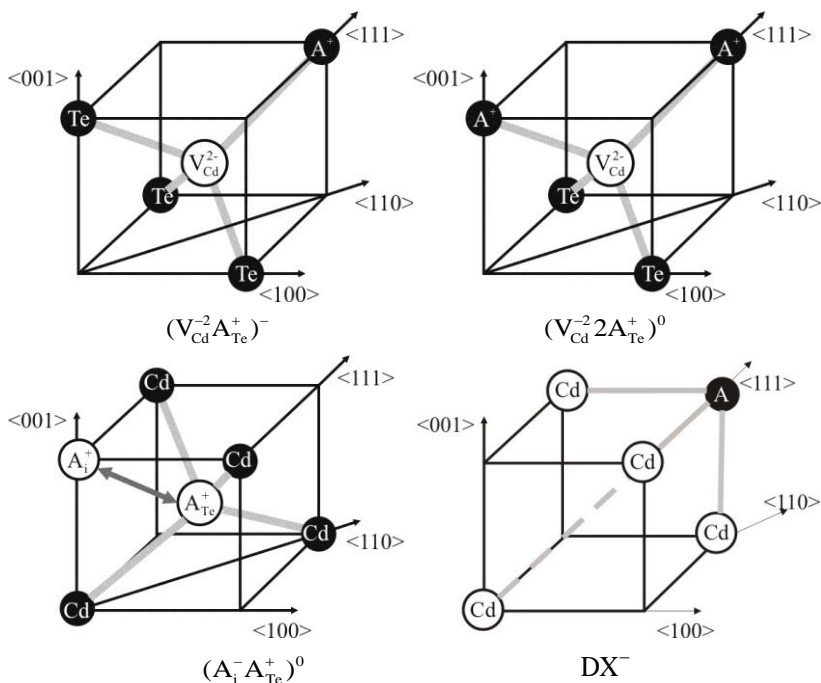


Рис. 10.6. Можливі типи комплексів домішкових атомів галогенів А (А ≡ Cl, Br, I) у кристалах телуриду кадмію.

атомами у складі преципітату та атомами у вузлах Телуру чи міжвузлі визначається з умов:

$$\mu_I^P = \mu_{I_i} \quad (10.77)$$

$$\mu_I^P + \mu_{V_{Te}^0} = \mu_{I_{Te}^0} \quad (10.78)$$

$$\mu_I^P + \mu_{V_{Te}^0} = \mu_{I_{Te}^+} \quad (10.79)$$

Тут μ_I^P – хімічний потенціал атомів йоду в складі преципітату. Для спрощення, врахуємо, що $-\mu_{V_{Te}^0} = \mu_{Te}^g$. Тоді:

$$\mu_I^P = \mu_{I_i} \quad (10.80)$$

$$\mu_I^P - \mu_{Te}^g = \mu_{I_{Te}^0} \quad (10.81)$$

$$\mu_I^P - \mu_{Te}^g = \mu_{I_{Te}^+} \quad (10.82)$$

Якщо преципітати у кристалі не утворюються, то концентрація однократно йонізованих незв'язаних у комплекси атомів може бути визначена без умов рівності хімічних потенціалів. Відомо, що ймовірність знайти електрон на рівні ε при відомій енергії Фермі ε_F (яка практично рівна хімічному потенціалу електронів μ), визначається функцією Фермі:

$$f = \left(1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \right)^{-1} \quad (10.83)$$

Відповідно, ймовірність того, що електрон відсутній на цьому рівні:

$$f^* = 1 - f = \left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right) \right)^{-1} \quad (10.84)$$

Отже, якщо донорний рівень ε утворений домішкою йоду і концентрація домішки йоду відома (вся введена в кристал кількість домішки розчинена), то кількість йонізованих та нейтральних атомів заміщення визначатиметься як:

$$[I_{Te}^0] = I_{tot} \cdot f \quad (10.85)$$

$$[I_{Te}^+] = I_{tot} \cdot f^* \quad (10.86)$$

Якщо ж вся введена домішка розчинилась, але частина атомів заміщення ввійшли в комплекси з концентрацією $[K]$, то:

$$[I_{Te}^0] = (I_{tot} - \sum[K]) \cdot f \quad (10.87)$$

$$[I_{Te}^+] = (I_{tot} - \sum[K]) \cdot f^* \quad (10.88)$$

Якщо у кристалі вся домішка розчинена по вузлах то повинна виконуватись умова матеріально балансу:

$$[I_{Te}^0] + [I_{Te}^+] + \sum[K] = I_{tot} \quad (10.89)$$

Тобто, це рівняння повинно входити в систему рівнянь для розрахунку концентрацій дефектів. За таких умов (вся введена домішка розчинилась), можна з рівняння (10.88) визначати концентрацію йонізованих дефектів заміщення, а з рівняння (10.89) – нейтральних:

$$[I_{Te}^0] = I_{tot} - ([I_{Te}^+] + \sum[K]) \quad (10.90)$$

У випадку, якщо не вся домішка розчинена, то ліва частина рівняння (10.89) визначатиме кількість розчиненої домішки. А різниця лівої і правої частини рівняння даватиме кількість домішки у складі преципітатів.

Отже, у найбільш загальному випадку, коли у кристалі

присутні власні точкові дефекти, домішкові атоми у вузлах Телуру, домішково-дефектні комплекси та преципітати, для розрахунку їх концентрацій необхідно розв'язати систему рівнянь в яку входять:

а) система рівнянь (10.72) для розрахунку концентрацій власних дефектів;

б) система рівнянь (10.73) – (10.76) для розрахунку концентрацій комплексів;

в) система рівнянь рівняння (10.80) – (10.82) для розрахунку концентрацій атомів домішки у вузлах Телуру.

Алгоритм розрахунку буде залежати від того чи фіксуємо кількість введеної домішки. Якщо не фіксуємо, то в результаті розрахунку при заданій температурі T і тиску одного з компонентів P (тиск іншого однозначно визначається з відповідної константи) ми отримаємо максимально можливу концентрацію домішки – тобто її розчинність. Річ у тім, що при мінімізації енергії Гіббса (чи розв'язку системи рівнянь рівності хімічних потенціалів, що є тотожною задачею) сумарна кількість домішки в кристалі $[I_{Te}^0] + [I_{Te}^+] + \sum[K]$ буде саме такою, яка забезпечить якомога менше значення G_{def} . Ні менше, ні більше.

Якщо ж зафіксувати кількість введеної домішки (I_{tot}), тоді алгоритм рахунку концентрацій дефектів і кількості розчиненої домішки буде містити два етапи. Спочатку рахунок проводиться як для кристала з нефіксованою кількістю введеної домішки. Якщо при заданій температурі T і тиску одного з компонентів P розрахована сумарна кількість домішки в кристалі виявиться меншою за кількість введеної $[I_{Te}^0] + [I_{Te}^+] + \sum[K] < I_{tot}$, то це означає що межа розчинності не досягнута і різниця $I_{tot} - ([I_{Te}^0] + [I_{Te}^+] + \sum[K])$ визначає кількість домішки в преципітатах. Якщо в результаті розрахунку за заданих T і P отримано $[I_{Te}^0] + [I_{Te}^+] + \sum[K] > I_{tot}$, то це ознака того, що за даних умов домішки може розчинитись більше ніж було введено в кристал. За таких умов необхідно повторно провести розрахунок, враховуючи рівняння-зв'язку (10.89) та рівняння (10.87) і (10.88).

Хімічні потенціали дефектів. Для визначення хімічних потенціалів точкових дефектів у кристалі з домішкою, як і для нелегованих кристалів, використовується процедура диференціювання

енергії Гіббса по концентрації дефекту. Відмінність між виразом для термодинамічного потенціалу G нелегованого та легованого кристала полягає у складнішій формі виразу конфігураційної ентропії при наявності домішок. Інші доданки зберігають свій вигляд, тільки в сумування входять також і дефектні комплекси.

$$G_{\text{def}} = \sum g[D] + \sum g_K[K] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k) \quad (10.92)$$

де g – енергія Гіббса утворення дефектів (в тому числі і домішкових), g_K – енергія Гіббса утворення комплексів, $[D]$ – концентрації дефектів D (в тому числі і домішкових), $[K]$ – концентрації комплексів типу K , 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. Основна складність при визначенні хімічного потенціалу дефектів у легованому кристалі з комплексами дефектів полягає у визначенні конфігураційної ентропії. Як вже було обговорено у п. 10.1, конфігураційна ентропія кристала з комплексами:

$$S_k = k \ln(W) = k \ln\left(\prod_j W_j \cdot \prod_K r_K P_K\right), \quad (10.93)$$

де W_j – термодинамічна ймовірність j -ї підґратки, P_K – ймовірність утворення комплексу K , r_K – виродження комплексу. При знаходженні похідної від такого виразу по концентрації дефектів чи комплексів, наявність множника $\prod_K r_K P_K$ у (10.93) призведе до появи додаткового

доданку у (10.49). Він буде визначатись похідною від $kT \ln\left(\prod_K r_K P_K\right)$ і за структурою буде подібним до другого доданку з (10.49).

Для двох можливих комплексів домішкового атома з вакансіями доданок P_K матиме наступний вигляд:

$$P_{[V_{Cd}I_{Te}]} = \left\{ \left(\frac{[V_{Cd}I_{Te}] + [V_{Cd}]}{N_c} \right)^{[V_{Cd}I_{Te}]} \cdot \left(1 - \frac{[V_{Cd}I_{Te}] + [V_{Cd}]}{N_c} \right)^{[V_{Cd}]} \right\} \times \left\{ \left(\frac{[V_{Cd}I_{Te}] + [I_{Te}]}{N_a} \right)^{[V_{Cd}I_{Te}]} \cdot \left(1 - \frac{[V_{Cd}I_{Te}] + [I_{Te}]}{N_a} \right)^{[I_{Te}]} \right\} \quad (10.94)$$

$$P_{[V_{Cd}2I_{Te}]} = \left\{ \left(\frac{[V_{Cd}2I_{Te}] + [V_{Cd}]}{N_c} \right)^{[V_{Cd} \cdot 2I_{Te}]} \cdot \left(1 - \frac{[V_{Cd}2I_{Te}] + [V_{Cd}]}{N_c} \right)^{[V_{Cd}]} \right\} \times \left\{ \left(\frac{[V_{Cd}2I_{Te}] + 2[I_{Te}]}{N_a} \right)^{[V_{Cd}2I_{Te}]} \cdot \left(1 - \frac{[V_{Cd}2I_{Te}] + 2[I_{Te}]}{N_a} \right)^{[I_{Te}]} \right\} \quad (10.95)$$

Тут N_a та N_c – концентрація аніонних та катіонних вузлів у структурі.

Виродження комплексу визначається як кількість можливих розміщень атомів при яких утворюється комплекс відповідно до залежності:

$$r_k = \frac{n_j!}{i!(n_j - i)!}, \quad (10.79)$$

де n_j – кількість вузлів в околі дефекту, в яких може утворитися інший дефект (для кристалічної ґратки типу ZnS - $n_j = 4$), i – кількість дефектів у найближчих вузлах, що входять в комплекс ($i = 1$ для $(V_{Cd} - I_{Te})$, $i = 2$ для $(V_{Cd} - 2I_{Te})$).

Хімічний потенціал атома у складі преципітату можна представити у вигляді:

$$\mu_i^p = F_i^{p,conf} + F_i^{p,vibration} = F_i^{p,conf} + 3kT \ln \left(\frac{T_D}{T} \right) - kT \quad (10.91)$$

Тут перший доданок – вільна конфігураційна енергія атома у преципітаті, другий – його вільна коливна енергія. У даному виразі T_D – температура Дебая домішкової речовини (йоду). Тут варто обговорити наближеність такого припущення. Якщо преципітат великий, то таке наближення можна вважати обґрунтованим. Критерієм «великого» преципітату може бути відношення кількості атомів в об'ємі до кількості атомів на поверхні преципітату. Якщо таке відношення є великим, то це означає що основний внесок в енергетичні характеристики атомів у преципітаті будуть робити атоми в об'ємі включення. При цьому, кристалічна структура всередині великого преципітату скоріш за все буде такою ж як і в чистого компоненту (у даному випадку – йоду). Відповідно, параметри, що входять в (10.91) можна вважати близькими до параметрів кристалів йоду. Якщо ж преципітат невеликого розміру (зазвичай, це справедливо для розмірів в околі до кількох десятків нанометрів), то внесок в енергетичні характеристики атомів з поверхні буде визначальним. У цьому випадку і E , і T_D будуть суттєво залежати і від

кількості атомів на поверхні, і від конфігурації (форми) самого преципітату. Вільна конфігураційна енергія атома у преципітаті є різницею енергії атома та зв'язаної енергії, тобто добутку TS . У випадку великих преципітаців енетропію можна було б розрахувати аналогічно, до того, як розраховується ентропія для основного кристалу. Якщо ж преципітат малий, то знову ж, вплив поверхні буде суттєвим, і S залежатиме від великої кількості факторів. У даній задачі, вважатимемо, що преципітат великий, T_D – рівна відповідній величині для кристалів йоду, а $F_1^{P,conf}$ вважатимемо варіаційним параметром моделі.

Термодинамічні параметри домішкових дефектів та їх комплексів. Атоми заміщення. Для легованих галогенами кристалів CdTe у роботі [4] енергії утворення атомів заміщення отримано *ab initio*. Визначені енергії для Cl_{Te} , Br_{Te} , I_{Te} 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 (див. табл. 8.5 з другого розділу) до атома матриці – Телуру, має найбільшу енергію утворення. Насправді причиною цього є здатність хлору при заміщенні Телуру утворювати міцніші зв'язки з Кадмієм аніж Йоду з Кадмієм. Наприклад, згідно [16] енергія дисоціації молекули CdI становить ≈ 1 еВ, а CdCl – ≈ 2 еВ.

Адекватні напівемпіричні оцінки енергій утворення дефектів заміщення отримати складно. Зокрема, можна розрахувати енергії утворення дефектів заміщення C_B для сполуки АВ за формулою аналогічною до (5.12) з другого розділу:

$$E_{C_B} = x(E_{AB} - E_{AC}). \quad (10.92)$$

Тут E_{AB} – енергія зв'язку АВ, E_{AC} – енергія зв'язку АС, x – кількість зв'язків між найближчими сусідами у сполуці АВ. Цікаво зауважити, що згідно [16], енергії зв'язку атомів з своїми сусідами слабо залежить від кількості цих сусідів (якщо всі вони одного сорту). В той же час, зміна типу сусіднього атома суттєво впливає на енергію зв'язку. Наприклад, у [16] наведені дані для енергій зв'язку молекул SnI, SnI₂ і SnI₄ становлять 2,43 еВ, 2,63 еВ та 2,18 еВ, відповідно. Отже, для обчислень потрібні енергії зв'язків Cd-Te, Cd-I, Cd-Br, Cd-Cl. Використовуючи дані для енергій зв'язку з [16], отримаємо: $E_{CdTe} \approx$

1,04eВ, $E_{\text{CdI}} \approx 1,01\text{eВ}$. Отже $E_{\text{I}_{\text{Te}}} = 0,12\text{eВ}$. Для хлору $E_{\text{CdCl}} \approx 2,15\text{eВ}$. Тоді $E_{\text{Cl}_{\text{Te}}} = -4,48\text{eВ}$. Отже, для якісної оцінки такий підхід можна використовувати, оскільки він, наприклад, пояснює чому енергія утворення I_{Te} більша ніж Cl_{Te} . Проте кількісні значення сумнівні. Варто нагадати, що у випадку антиструктурних дефектів (п. 5.3) подібний аналіз виявився більш точним. Причиною цього, можливо, є більш вагомий внесок кулонівського доданку для дефектів заміщення, який знехтувано в обох випадках.

З аналізу відомих літературних експериментальних даних, що стосуються визначення локалізованих енергетичних рівнів заміщення Cl_{Te} , Br_{Te} , I_{Te} , 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 [17] становить $E_{\text{C}} - 0,014\text{eВ}$. Для інших галогенів, як це впливає з порівняння спектрів фотолюмінесценції CdTe:Cl , CdTe:Br та CdTe:I , ці енергії суттєво не відрізняються від значень визначених для Cl_{Te}^+ [18-19].

Таблиця 10.3

Температури плавлення та температури Дебая кристалів галогенів та CdTe [16]

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

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

Близькість величин атомних мас Йоду та Телуру, дозволяє припустити, що утворення дефекту заміщення не суттєво змінить частоти коливань атомів в околі дефекту і сам I_{Te} матиме приблизно таку ж частоту коливань як і Te_{Te} . Це припущення може бути підтвердженим і з порівняння температур Дебая кристала йоду (234 K [16]) та кристала телуриду кадмію (220 K [16]), які, по суті,

характеризують коливні параметри атомів у кристалах. Числові значення величини зміни коливної ентропії при заміщення атомом домішки власного атома кристала можна отримати за наближеною формулою [20]:

$$\Delta S = 3k \ln \left(\frac{T_A \theta_{CdTe}}{T_{CdTe} \theta_A} \right). \quad (10.93)$$

Тут T_A , T_{CdTe} – температури плавлення, θ_A , θ_{CdTe} – температури Дебая для кристалів галогену та телуриду кадмію. Розраховані значення наведено в табл. 10.3.

Комплекси дефектів. Енергію Гіббса утворення комплексів точкових дефектів можна представити у вигляді:

$$g_{(A_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-} = g_{V_{Cd}^{2-}} + g_{A_{Te}^+} + \Delta E_{(A_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^-} + 3\chi kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) \quad (10.94)$$

$$g_{(2A_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^0} = g_{V_{Cd}^{2-}} + 2g_{A_{Te}^+} + \Delta E_{(2A_{Te}^+ V_{Cd}^{2-})^0} + 3\chi kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) \quad (10.95)$$

У даних виразах перші два доданки – енергії Гіббса утворення окремих ізольованих дефектів (вакансії та атома заміщення). Третій доданок – енергії утворення комплексів, які, зокрема, були визначені у другому розділі напівемпіричним методом. Згідно з методикою використаною в згаданому розділі, енергія комплексу складається з деформаційного та кулонівського доданку. Цікаво, що для комплексу $(V_{Cd} I_{Te})$ деформаційна складова становить – 0,01 еВ (див. табл. 8.6). А от електростатична складова для комплексу $(V_{Cd}^{-2} I_{Te}^+)^-$ – $\Delta E_K = -0,98$ еВ ($r(V_{Cd} - I_{Te}) = 2,81$ Å), а для комплексу $(V_{Cd}^{-2} 2I_{Te}^+)^0$ – $\Delta E_K = -1,58$ еВ ($r(V_{Cd} - I_{Te}) = 2,81$ Å, $r(I_{Te} - I_{Te}) = 4,58$ Å). Тобто, енергія утворення таких комплексів практично повністю визначається електростатичною взаємодією.

Останній доданок у (10.94-10.95) – зміна вільної коливної енергії x атомів, що оточують комплекс та входять в нього. Строгий аналіз зміни частот скоріш за все приведе до результату, згідно з яким ці частоти будуть різні як для атомів з оточення так і складових комплексу. Проте, такий рахунок на сьогодні з достатньою точністю провести неможливо і тому зазвичай використовується модель яка припускає однакову зміну частот для x атомів. В [21] взагалі

пропонують ефектом зміни частоти коливань атомів при утворенні комплексу знехтувати, особливо при високих температурах. За таких температур, зокрема для теплоємності кристалів, справедливою є модель незалежних осциляторів. Тому, ймовірно і інші процеси які зумовлені коливаннями атомів можна розглядати в певній мірі незалежними.

Ще один параметр що потребує уточнення перед проведенням розрахунку – енергії йонізації дефектів у складі комплексів. Внаслідок взаємодії дефектів між собою їх локалізовані енергетині рівні змістяться пропорційно до енергії взаємодії. Зокрема у легованих галогенами кристалах CdTe проявляється акцепторний рівень, що розміщується над валентною зоною, і енергія його йонізації становить для всіх комплексів приблизно $E_{v+}(0,125-1,45)$ еВ. Причому, ці значення можуть дещо змінюватись, в залежності від концентрації введеної домішки. Ймовірно, цей рівень можна вважати рівнем вакансії Кадмію, що входить в комплекс, але зміщений внаслідок кулонівської взаємодії електрона на ньому з позитивно зарядженим атомом заміщення у вузлі Телуру. Ця зміна енергії йонізації дефектів при утворенні комплексу вже врахована у третьому доданку виразів (10.94-10.95).

Результати розрахунку. Як і для бездомішкового CdTe (п. 10.3), система рівнянь для знаходження концентрацій дефектів і комплексів розв'язується чисельно, методом мінімізації квадратичної функції від абсолютних величин нев'язок. Знаходження мінімуму може проводитись, наприклад, методом випадкових збурень, а початкові (стартові) значення координат задаватись випадково в околі очікуваних значень концентрацій дефектів.

На відміну від легованих хлором кристалів (п. 9.6), для кристалів CdTe:I експериментальні залежності $n_n(T)$ не вдається пояснити компенсацією домішки вакансійними комплексами типу $(V_{Cd}^{-2}I_{Te}^{+})^{-}$ та $(V_{Cd}^{-2}I_{Te}^{+})^{-}$. Саме тому було враховано можливість утворення асоціатів $(I_{Te}^{+}I_{I}^{-})^0$ та $I:DX^{-}$ – центру. Модель що враховує наявність таких дефектів дозволяє досить добре пояснити комплекс експериментальних залежностей холлівських концентрацій носіїв від T та PCd при двотемпературному відпалі (рис. 10.7-10.8).

Визначена методом підгонки енергія утворення $I:DX^{-}$ центру становить 0,41 еВ, а енергія атома у складі преципітату – -1,95 еВ.

Якщо розрахувати енергію атомізації йоду шляхом сумування енергії сублимації йоду 0,6 еВ [16] і енергії дисоціації молекули I_2 1,56 еВ [16] (йод переходить з кристалічного стану в пару у вигляді молекул I_2), то отримане значення (2,16 еВ) виявиться дуже близьким, до отриманого методом підгонки для енергії атомізації у складі преципітату (за модулем).

З рисунку 10.8 бачимо, що при підвищенні P_{Cd} зростає концентрація розчиненої домішки у вигляді атомів заміщення I_{Te}^+ і, одночасно, зростає концентрація $I:DX^-$ -центрів. Концентрації вакансійних комплексів при цьому є значно меншими, а їх ріст з ростом концентрації I_{Te}^+ є слабшим у порівнянні з ростом концентрації $I:DX^-$ -центрів. Найбільша розчинність домішки йоду, як і максимальна концентрація $I:DX^-$ -центрів, спостерігається при максимальному тиску пари кадмію (рис. 10.9). При цьому, внаслідок компенсації донорної дії неасоційованих атомів I_{Te}^+ акцепторними дефектами $I:DX^-$, концентрація електронів є близькою до концентрації електронів у нелегованому матеріалі.

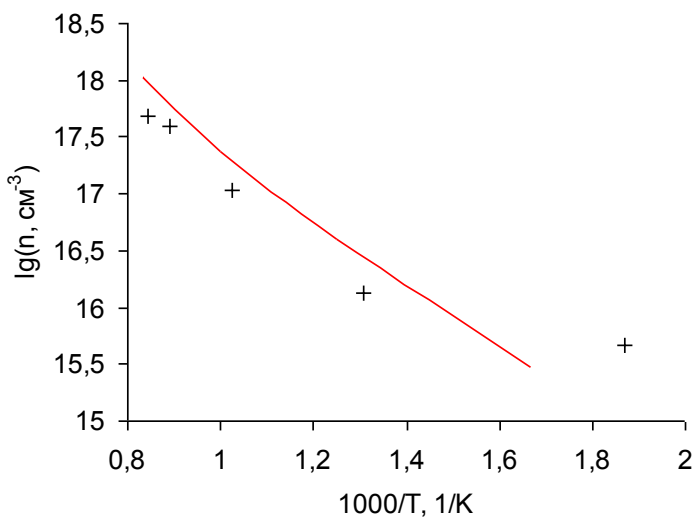
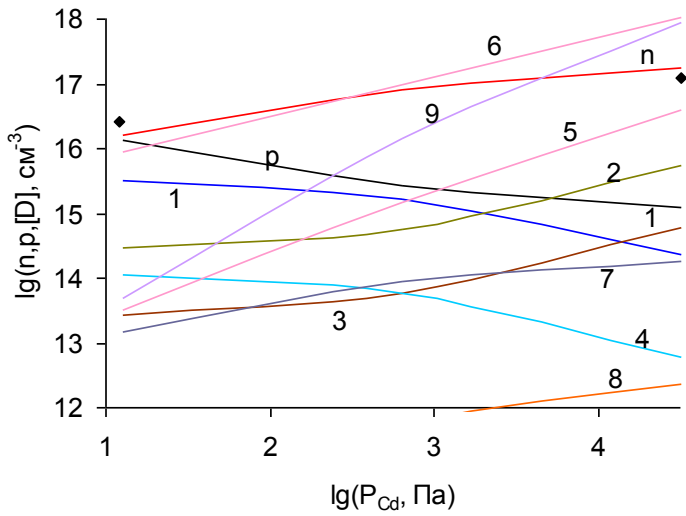
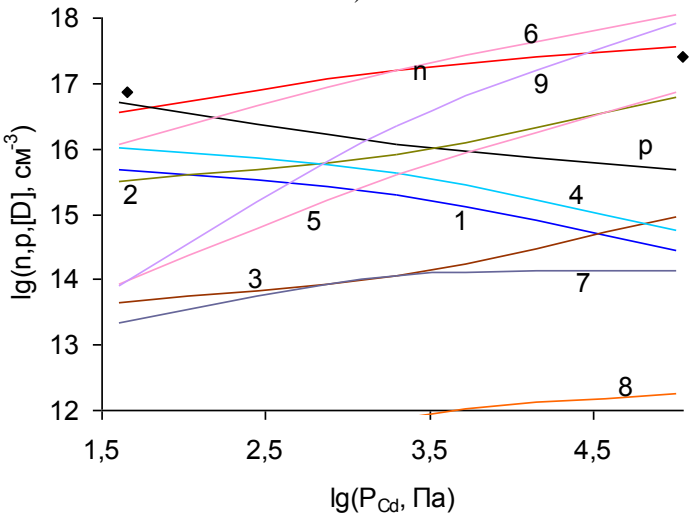


Рис. 10.7. Залежність концентрації вільних електронів у кристалах CdTe:I за умов двотемпературного відпалу при максимальному тиску пари кадмію. Точки – експеримент, крива – розрахунок.



a)



b)

Рис. 10.8. 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 – $[(DX)^-]$.

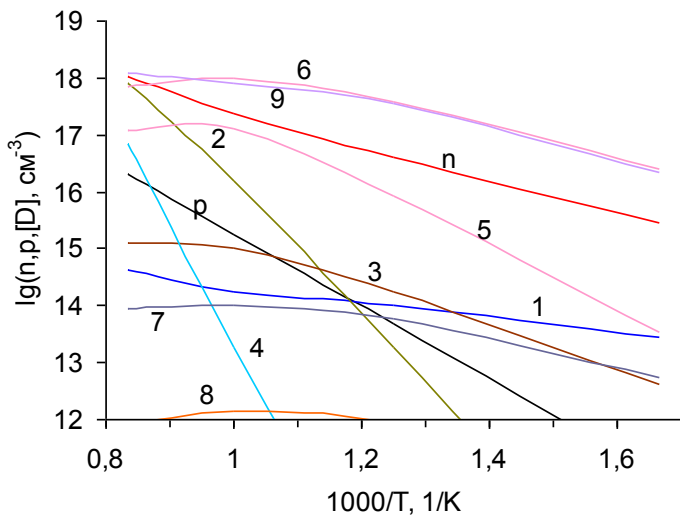


Рис. 10.9. Залежність концентрації електронів, дірок та точкових дефектів у кристалах CdTe:I від температури відпалу при максимальному тиску пари кадмію. 1 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 2 – $[Cd_i^{2+}]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 4 – $[Te_i^{2-}]$, 5 – $[I_{Te}^0]$, 6 – $[I_{Te}^+]$, 7 – $[(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^+)^-]$, 8 – $[(V_{Cd}^{2-}2I_{Te}^+)^0]$, 9 – $[(DX)^-]$.

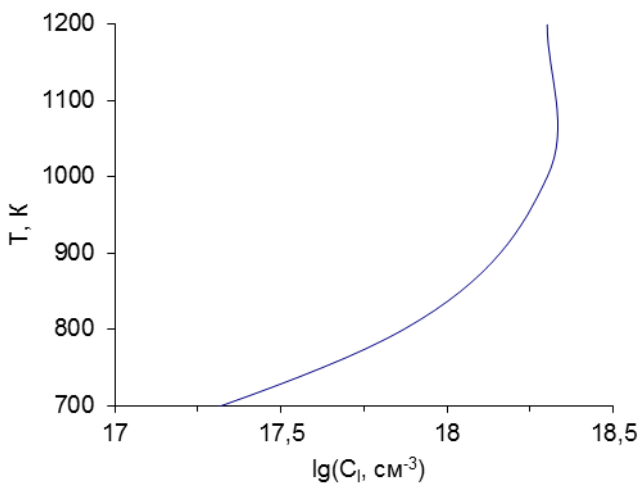
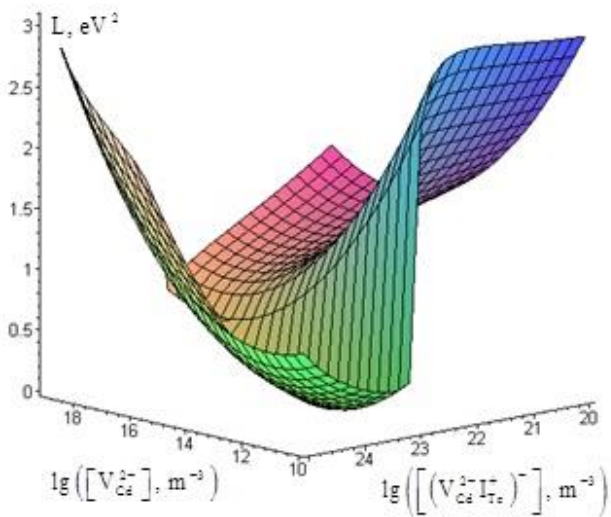
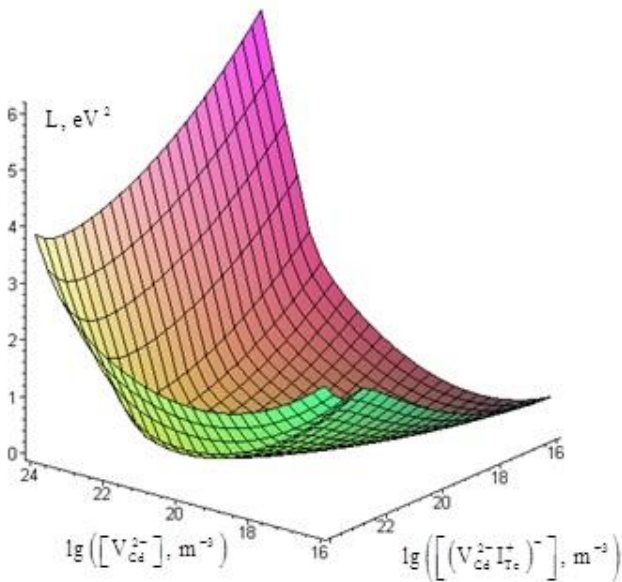


Рис.10. Розчинність йоду у CdTe при максимальному тиску пари кадмію.



а)



б)

Рис. 10.11. Квадратична функція (10.98) від нев'язок рівнянь рівноваги дефектів (10.96)-(10.97) в околі її мінімуму за різних температур:
а – $T = 700\text{K}$, б – $T = 1000\text{K}$.

Використаний підхід до аналізу дефектної підсистеми, окрім концентрацій дефектів та вільних носіїв заряду, дає можливість розраховувати межі розчинності домішки (рис. 10.10). У випадку домішки йоду максимальна розчинність досягатиметься у матеріалі з максимальним відхиленням від стехіометрії в бік надлишку металу Cd, який отримується при відпалі за максимального тиску пари кадмію. Результати такого розрахунку показано на рис. 10.9 та рис. 10.10.

Варто зазначити, що у випадку легованих кристалів з комплексами, квадратична функція від нев'язок, мінімум якої необхідно знайти для визначення рівноважних концентрацій дефектів, виявляється дуже складною, порівняно з бездомішковими матеріалами. На рисунку 10.11, для прикладу, наведена така функція для випадку моделі, що враховує один власний дефект V_{Cd}^{2-} , один домішковий – I_{Te}^+ (концентрацію яких задавали), і дефектний комплекс $(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^+)^-$. Система рівнянь для розрахунку концентрацій:

$$\mu_{V_{Cd}^{2-}} + \mu_{I_{Te}^+} = \mu_{(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^+)^-} \quad (10.96)$$

$$-\mu_{V_{Cd}^{2-}}^s = \mu_{Cd}^g \quad (10.97)$$

Тоді квадратична функція від невязок цих рівнянь матиме вигляд:

$$L = \left(\mu_{V_{Cd}^{2-}} + \mu_{I_{Te}^+} - \mu_{(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^+)^-} \right)^2 + \left(-\mu_{V_{Cd}^{2-}}^s - \mu_{Cd}^g \right)^2 \quad (10.98)$$

На рис.10.11 наведено графік залежності L від V_{Cd}^{2-} та $(V_{Cd}^{2-}I_{Te}^+)^-$ в околі мінімуму для двох різних температур. Видно, що при нижчій температурі поверхня є досить складною, на відміну від високої температури. Відшукування мінімуму вимагає ефективних алгоритмів, що дозволяють розв'язувати задачу в адекватних часових рамках.

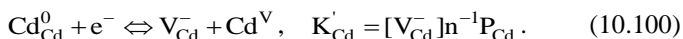
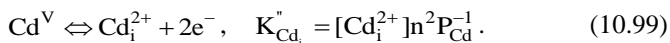
10.5. Розрахунок констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення у телуриді кадмію

У переважній більшості робіт концентрації точкових дефектів визначають шляхом моделювання дефектної підсистеми кристалів з використанням квазіхімічних реакцій дефектоутворення, оскільки такий метод є найпростішим, з точки зору математичної постановки задачі та її розв'язування. При цьому, однією з найважливіших проблем є визначення констант рівноваги квазіхімічних реакцій. Часто

їх визначають експериментальним шляхом. Але якщо в матеріалі є кілька домінуючих дефектів з близькими концентраціями, то результати можуть виявитись неоднозначними. Іншим способом є метод підгонки. Для вибраної моделі дефектної підсистеми константи K_0 та ефективні ентальпії утворення дефектів H^* вибарюються таким чином, щоб якомога краще результати розрахунку узгоджувались з експериментальними даними. У випадку послідовного аналітичного розрахунку констант дефектоутворення найбільшим недоліком, зазвичай, є те, що результати можуть суттєво відрізнятись в залежності від обраної моделі.

Можна провести розрахунок K опираючись на попередньо апробовані моделі, наприклад, як у п.10.3, використовуючи ті ж параметри, що використовувались при моделюванні дефектних підсистем методом мінімізації термодинамічного потенціалу: енергії утворення, енергії йонізації, зміна вілької коливної енергії (зміна частот коливань атомів в околі дефектів).

Для прикладу, проведемо розрахунок констант для двократно йонізованого атома Кадмію у міжвузлі та однократно йонізованої вакансії Кадмію. Квазіхімічні реакції їх утворення:



З отриманих виразів для констант отримуємо аналітичні вирази для концентрацій дефектів:

$$[Cd_i^{2+}] = K_{Cd_i}'' P_{Cd} n^{-2}. \quad (10.101)$$

$$[V_{Cd}^-] = K_{Cd}^{\prime} n P_{Cd}^{-1}. \quad (10.102)$$

Якщо вважати, що концентрація електронів повністю визначається міжвузловими атомами Кадмію, то:

$$n = 2[Cd_i^{2+}], \text{ звідки } [Cd_i^{2+}]^3 = \frac{1}{4} K_{Cd_i}'' P_{Cd}. \quad (10.103)$$

Якщо вважати, що концентрація дірок повністю визначається вакансіями Кадмію, то:

$$p = [V_{Cd}^-] = \frac{K_i}{n}, \quad n = \frac{K_i}{[V_{Cd}^-]}, \quad [V_{Cd}^-]^2 = K_{Cd,V}^{\prime} K_i P_{Cd}^{-1}. \quad (10.104)$$

Тепер, використаємо вираз для хімічного потенціалу дефекту (формула 10.49), отриманий вище:

$$\begin{aligned} \mu_{D_i} = & g_i - kT \ln \left(\frac{J - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \\ & + \left[n \left(\frac{E_C}{kT} - \ln \left(\frac{N_C - n}{n} \right) \right) + p \left(\frac{E_V}{kT} + \ln \left(\frac{N_V - p}{p} \right) \right) \right] \times \\ & \times \frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}}. \end{aligned}$$

Якщо власна концентрація носіїв заряду значно менша від концентрації носіїв, утворених в результаті йонізації дефектів ($Z[D] \gg n_i$) та домінуючим є один тип дефектів, то рівняння (10.49), яке визначає хімічний потенціал дефекту, спроститься. Також вважатимемо, що $N_C \gg n$ і $N_V \gg p$. Тоді, у випадку міжвузлових атомів Кадмію:

$$\begin{aligned} \mu_{Cd_i^{2+}} = & g_{Cd_i^{2+}} - kT \ln \left(\frac{J}{[Cd_i^{2+}]} \right) + \\ & + \left[2[Cd_i^{2+}] \left(E_C - kT \ln \left(\frac{N_C}{2[Cd_i^{2+}]} \right) \right) \right] \times \frac{2}{2[Cd_i^{2+}]}. \end{aligned} \quad (10.105)$$

Якщо відлік енергії носіїв здійснювати від дна зони провідності ($E_C = 0$), то:

$$\mu_{Cd_i^{2+}} = g_{Cd_i^{2+}} - kT \ln \left(\frac{J}{[Cd_i^{2+}]} \right) - 2kT \ln \left(\frac{N_C}{2[Cd_i^{2+}]} \right). \quad (10.106)$$

Тоді:

$$\begin{aligned} \mu_{Cd_i^{2+}} = & g_{Cd_i^{2+}} - kT \left[\ln \left(\frac{J}{[Cd_i^{2+}]} \right) + \ln \left(\frac{N_C}{2[Cd_i^{2+}]} \right)^2 \right], \\ \mu_{Cd_i^{2+}} = & g_{Cd_i^{2+}} - kT \left[\ln \left(\frac{J}{[Cd_i^{2+}]} \right) + \ln \left(\frac{N_C^2}{4[Cd_i^{2+}]^2} \right) \right], \\ \mu_{Cd_i^{2+}} = & g_{Cd_i^{2+}} - kT \ln \left(\frac{JN_C^2}{4[Cd_i^{2+}]^3} \right). \end{aligned} \quad (10.107)$$

В умовах рівноваги кристал – пара кадмію:

$$\mu_{\text{Cd}_i^{2+}}^s = \mu_{\text{Cd}}^v \quad (10.108)$$

$$g_{\text{Cd}_i^{2+}} - kT \ln \left(\frac{JN_C^2}{4[\text{Cd}_i^{2+}]^3} \right) = \mu_{0,\text{Cd}} + kT \ln P_{\text{Cd}} \quad (10.109)$$

$$g_{\text{Cd}_i^{2+}} - \mu_{0,\text{Cd}} = kT \ln \left(\frac{JN_C^2}{4[\text{Cd}_i^{2+}]^3} \right) + kT \ln P_{\text{Cd}}$$

$$\frac{g_{\text{Cd}_i^{2+}} - \mu_{0,\text{Cd}}}{kT} = \ln \left(\frac{JN_C^2}{4[\text{Cd}_i^{2+}]^3} \right) + \ln P_{\text{Cd}}$$

$$\frac{g_{\text{Cd}_i^{2+}} - \mu_{0,\text{Cd}}}{kT} = \ln \left(\frac{JN_C^2}{4[\text{Cd}_i^{2+}]^3} P_{\text{Cd}} \right)$$

$$\frac{JN_C^2}{4[\text{Cd}_i^{2+}]^3} P_{\text{Cd}} = \exp \left(\frac{g_{\text{Cd}_i^{2+}} - \mu_{0,\text{Cd}}}{kT} \right)$$

$$[\text{Cd}_i^{2+}]^3 = \frac{JN_C^2}{4} P_{\text{Cd}} \exp \left(-\frac{g_{\text{Cd}_i^{2+}} - \mu_{0,\text{Cd}}}{kT} \right) \quad (10.110)$$

Варто звернути увагу, що ця формула, як і формула (9.51), передбачає, що концентрація двократно йонізованого дефекту пропорційна тиску кадмію в степені 1/3.

Якщо праву частину отриманого виразу (10.110) порівняти до правої частини (10.103):

$$[\text{Cd}_i^{2+}]^3 = \frac{JN_C^2}{4} P_{\text{Cd}} \exp \left(-\frac{g_{\text{Cd}_i^{2+}} - \mu_{0,\text{Cd}}}{kT} \right) = \frac{1}{4} K_{\text{Cd}_i}'' P_{\text{Cd}}, \quad (10.111)$$

то отримаємо вираз для константи:

$$K_{\text{Cd}_i}'' = JN_C^2 \exp \left(-\frac{g_{\text{Cd}_i^{2+}} - \mu_{0,\text{Cd}}}{kT} \right). \quad (10.112)$$

Аналогічний розрахунок можна провести для вакансії Кадмію. Спрощений вираз для хімічного потенціалу вакансій:

$$\mu_{\text{V}_{\text{Cd}}} = g_{\text{V}_{\text{Cd}}} - E_{\text{V}} - kT \ln \left(\frac{JN_{\text{V}}}{[\text{V}_{\text{Cd}}^-]^2} \right). \quad (10.113)$$

Тут доданок E_V – енергія стелі валентної зони, зумовлений тим, що енергія відраховується від дна зони провідності. Відповідно, енергія дірок, які створює вакансія Кадмію буде на $-E_V$ (яка тотожно рівна $-E_V \equiv E_g$) мешою за енергію електронів у зоні провідності.

В умовах рівноваги кристал – пара кадмію:

$$\mu_{V_{Cd}}^s = -\mu_{Cd}^v. \quad (10.114)$$

$$g_{V_{Cd}} - E_V - kT \ln \left(\frac{JN_V}{[V_{Cd}^-]^2} \right) = -(\mu_{0,Cd} + kT \ln P_{Cd}). \quad (10.115)$$

Звідки

$$[V_{Cd}^-]^2 = JN_V \frac{1}{P_{Cd}} \exp \left(-\frac{g_{V_{Cd}} - E_V + \mu_{0,Cd}}{kT} \right). \quad (10.116)$$

Прирівнюючи (10.116) та (10.104):

$$[V_{Cd}^-]^2 = JN_V \frac{1}{P_{Cd}} \exp \left(\frac{g_{V_{Cd}} - E_V + \mu_{0,Cd}}{kT} \right) = K'_{Cd,v} K_i \frac{1}{P_{Cd}}. \quad (10.117)$$

Тоді:

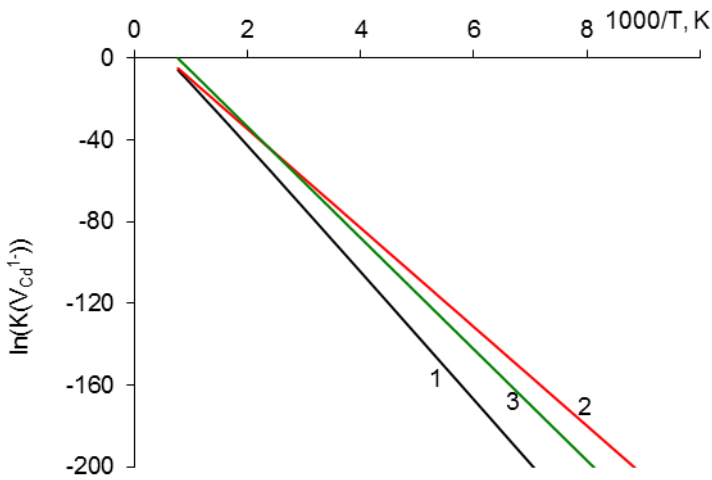
$$K'_{Cd,v} = JN_V K_i^{-1} \exp \left(-\frac{g_{V_{Cd}} - E_V + \mu_{0,Cd}}{kT} \right). \quad (10.118)$$

На рис. 10.12. наведено температурні залежності розрахованих констант рівноваги та констант отриманих у роботах [14, 22] (їх числові значення наведено у таблиці 10.4). Видно, що температурні залежності для констант рівноваги домінуючих дефектів є близькими до отриманих у вище вказаних роботах. Основною перевагою

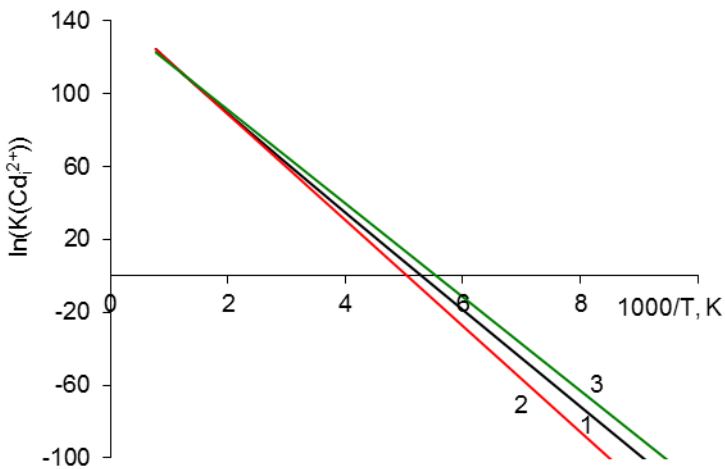
Таблиця 10.4

Числові значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення вакансії Кадмію та міжвузлового атома Кадмію

Константи рівноваги	Числові значення констант рівноваги $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$	
	K_0	ΔH , eV
$K'_{Cd,v}$	$8 \cdot 10^5$ [22]	2,08 [22]
	$1,07 \cdot 10^9$ [14]	2,34 [14]
K''_{Cd_i}	$7 \cdot 10^{63}$ [22]	2,5 [22]
	$9,57 \cdot 10^{61}$ [14]	2,21 [14]



a)



б)

Рис. 10.12. Температурні залежності констант рівноваги утворення дефектів V_{Cd}^- (а) та Cd_i^{2+} (б) (1 – розрахунок за формулами (10.118) та (10.112), 2 – [22], 3 – [14]).

використання аналітично розрахованих констант є те, що використані в розрахунку параметри точкових дефектів (енергії утворення та йонізації) не є ефективними (модельними) і можуть бути отриманими

незалежними методами. Це дозволяє краще зрозуміти фактори, що впливають на процеси дефектоутворення, а отже і ефективніше впливати на процеси приготування кристалів з наперед заданими властивостями.

Література

1. Girifalco L. *Statistical Mechanics of Solids*. New York. Oxford university press. 2000. 544 p.
2. Румер Ю.Б., Ривкін М.Ш.. Термодинаміка, статистична фізика и кінетика. М.. Наука. 1972. 400 с.
3. Korn G., Korn Th.. *Mathematical Handbook*. New York, McGraw-Hill Book Company. 1968. 831 с.
4. Su-Huai W., Zhang S.. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe. *Phys. Rev.* 2002. V. B66. P. 1552111–15521110.
5. Горічок І.В. Термодинаміка і кристалохімія точкових дефектів у бездомішкових та легованих галогенами (Cl, Br, I) кристалах кадмій телуриду. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла. Івано-Франківськ, 2010.
6. Іванов В.С., Стопачинський В.Б., Чапнін В.А.. Диференційна спектроскопія локальних центрів в CdTe. *ФТП*. 1971. Т. 5, № 1. С. 101–105.
7. Nobel D.. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride. *Phil. Res. Repts.* 1959. V.14. P. 361–492.
8. Chern S.S., Vudyanath H.R., Kroger F.A.. The defect structure of CdTe: Hall data. *J. Phys. Chem. Solid.* 1975. V. 14, N. 1. P. 33-43.
9. Berding M.A. Native defects in CdTe. *Phys. Rev.* 1999. V. 60, № 12. P. 8943–8950.
10. Боброва Е.А., Клевков Ю.В., Медведєв С.А., Плотников А.Ф.. Дослідження глибоких електронних станів в текстурованих полікристалах р-CdTe стехіометричного складу методом DLTS. *ФТП*. 2002. Т. 36, № 12. С. 1426–1431.
11. Prokopiv V.V., Fochuk P.M., Gorichok I.V., Vergak E.V.. Thermodynamics analysis of defects created processes in the crystals of cadmium telluride in the conditions of high temperature annealing.

- Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2009. Т.12, № 13. Р. 412–416 .
12. Kröger F. A.. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam. North-Holland Publishing Company. 1964. 1039 p.
 13. Aven M., Prener J.S.. *Physics and Chemistry of II-VI compounds*. Amsterdam. North-Holland Publishing company. 1967. 624 p.
 14. Yujie Li., Ma G., Jie W.. Point defects in CdTe. *Journal of Crystal Growth*. 2003. V. 256. P. 266-275.
 15. Лугуєва Н.В., Лугуєв С.М.. Дослідження впливу дефектів структури на теплопровідність полікристалічних зразків ZnS, ZnSe, CdTe. Хімія і комп'ютерне моделювання. Бутлерівські повідомлення. 2002. Додаток до випуску № 10. С. 200–203.
 16. Бацанов С.С.. *Структурна хімія. Факти і залежності*. М. Діалог. 2000. 292 с.
 17. Корбутяк Д.В. , Мельничук С. В., Ткачук П.М.. Домішково-дефектна структура CdTe:Cl – матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання (огляд). *УФЖ*. 1999. Т. 44, № 6. С. 730 – 737.
 18. Попович В.Д., Григорович Г.М., Пелешак Р.М., Ткачук П.М.. Фізичні властивості напівізолюючих монокристалів CdTe:Cl, вирощених із газової фази. *Журнал фізичних досліджень*. 2002. Т.6, №1. С. 86-90.
 19. Попович В.Д., Григорович Г.М., Пелешак Р.М., Ткачук П.М.. Фізичні властивості напівізолюючих монокристалів CdTe:Cl, вирощених із газової фази. *ФТП*. 2002. Т.36, №6. Р. 674–678.
 20. Светухін, В.В., Булярський С.В., Санчишин Д.В.. Термодинаміка взаємодії домішкових атомів з системою квантових точок. *Листи в ЖТФ*. 2004. Т.30, N.6. С. 9-15.
 21. Sakalas A., Yanushkevichius S.. *Point defects in semiconductor compounds*. Vilnius. Mokslas. 1988. 153 с.
 22. Fochuk P., Grill R., Panchuk O.. The nature of point defects in CdTe. *J. Electron. Mater.* 2006. V. 35, № 6. P.1354-1359.

РОЗДІЛ 11. РОЗРАХУНОК КОНЦЕНТРАЦІЙ ЙОНІЗОВАНИХ ДЕФЕКТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СТАТИСТИЧНОЇ ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ

11.1. Методика розрахунку

Перевагою методу квазіхімічних реакцій є відносна простота розрахункової схеми. Основна причина цього – нескладний вибір l_{kz} хімічного потенціалу квазічастинок який приймається в даному методі. У методі мінімізації термодинамічного потенціалу вдається більш коректно врахувати ряд особливостей матеріалів. Наприклад, вплив виродження на статистику носіїв, чи взаємовплив різних типів дефектів, якщо їх концентрації приблизно однакові. Проте, алгоритми розрахунку значно ускладнюються.

Поряд з цими двома методами розрахунку концентрацій точковий дефектів розроблено ще один, який дозволяє враховувати виродження носіїв, але взаємовплив дефектів, концентрації яких є близькими та високими, – лише частково. Згідно з методикою даного підходу, концентрації нейтральних дефектів визначаються на основі квазіхімічних рівнянь або прямого розв'язування рівнянь рівності хімічних потенціалів нейтральних дефектів у кристалі та відповідних атомів у парі. А концентрації йонізованих розраховуються на основі статистичної функції розподілу Фермі [1].

Отже, хімічний потенціал нейтральних дефектів може бути визначений за формулою:

$$\mu_{D_i^0}^s = g_i^0 - kT \ln \left(\frac{J - \sum [D]}{[D_i^0]} \right) \quad (11.1)$$

Якщо припустити, що $J \gg [D]$, то

$$\mu_{D_i^0}^s = g_i^0 - kT \ln \left(\frac{J}{[D_i^0]} \right) \quad (11.2)$$

Власне, дане припущення виключає можливість врахувати взаємовплив кількох дефектів один на одного. Проте, даний ефект є важливим лише якщо концентрації дефектів співмірні з J .

Хімічний потенціал атомів у парі:

$$\mu^V = \mu_0 + kT \ln P. \quad (11.3)$$

Рівновага в системі кристал-пара настає за умови коли хімічні потенціали дефектів у кристалі та відповідних атомів у парі вирівняні:

$$g_i^0 - kT \ln \left(\frac{J}{[D_i^0]} \right) = \mu_0 + kT \ln P. \quad (11.4)$$

Розв'язуючи (11.4), отримуємо відносно прості аналітичні вирази для концентрації нейтральних дефектів $[D]$:

$$\begin{aligned} kT \ln \left(\frac{J}{[D_i^0]} \right) &= g_i^0 - kT \ln P - \mu_0, \\ \ln \left(\frac{J}{[D_i^0]} \right) &= \frac{g_i^0 - \mu_0}{kT} - \ln P, \\ \frac{J}{[D_i^0]} &= \frac{1}{P} \cdot \exp \left(\frac{g_i^0 - \mu_0}{kT} \right), \\ [D_i^0] &= JP \cdot \exp \left(-\frac{g_i^0 - \mu_0}{kT} \right), \\ [D_i^0] &= JP \cdot \exp \left(\frac{\mu_0}{kT} \right) \cdot \exp \left(-\frac{g_i^0}{kT} \right). \end{aligned} \quad (11.5)$$

Далі, при відомій концентрації нейтральних дефектів i -го типу $[D_i^0]$, концентрації заряджених дефектів цього ж типу $[D_i^z]$ визначатимуться з рівняння:

$$\frac{[D_i^0]}{[D_i^z]} = \frac{f_i^0}{f_i^z} \quad (11.6)$$

Тут f_i – функція, що визначає ймовірність реалізації i -го енергетичного стану дефекту. Функція f залежить від хімічного потенціалу електронів μ , енергії локалізованого рівня дефектів ε_i та температури T . Якщо утворення дефекту призводить до виникнення двох локалізованих рівнів, то:

$$f^0 = \frac{g_0}{g_0 + g_1 \exp \left(\frac{Z \varepsilon_1 - \mu}{|Z| kT} \right) + g_2 \exp \left(\frac{Z \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\mu}{|Z| kT} \right)} \quad (11.7, a)$$

$$f^1 = \frac{g_1 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 - \mu}{|Z| kT}\right)}{g_0 + g_1 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 - \mu}{|Z| kT}\right) + g_2 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\mu}{|Z| kT}\right)} \quad (11.7, б)$$

$$f^2 = \frac{g_2 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\mu}{|Z| kT}\right)}{g_0 + g_1 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 - \mu}{|Z| kT}\right) + g_2 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\mu}{|Z| kT}\right)} \quad (11.7, в)$$

Тут g_i – фактор виродження локалізованого рівня.

11.2. Концентрації дефектів у телуриді кадмію отримані з використанням функції Фермі

Згідно з викладеною вище методикою розрахунку, концентрації нейтральних дефектів визначаються з рівнянь рівності хімічних потенціалів:

$$-\mu_{V_{Cd}^0}^s = \mu_{Cd}^g, \quad \mu_{Cd_i^0}^s = \mu_{Cd}^g, \quad -\mu_{V_{Te}^0}^s = \mu_{Te}^g, \quad \mu_{Te_i^0}^s = \mu_{Te}^g. \quad (11.8)$$

Враховуючи, що концентрація дефектів набагато менша за концентрацію вузлів, у яких утворюються дефекти ($[D] \ll J$), рівняння рівноваги для нейонізованих дефектів матимуть вигляд:

$$-\left(g_{V_{Cd}^0} - kT \ln \left(\frac{J}{[V_{Cd}^0]} \right) \right) = \mu_0^{Cd} + kT \ln P_{Cd} \quad (11.9)$$

$$-\left(g_{V_{Te}^0} - kT \ln \left(\frac{J}{[V_{Te}^0]} \right) \right) = \mu_0^{Te} + kT \ln P_{Te} \quad (11.10)$$

$$g_{Cd_i^0} - kT \ln \left(\frac{J}{[Cd_i^0]} \right) = \mu_0^{Cd} + kT \ln P_{Cd} \quad (11.11)$$

$$g_{Te_i^0} - kT \ln \left(\frac{J}{[Te_i^0]} \right) = \mu_0^{Cd} + kT \ln P_{Cd} \quad (11.12)$$

З розв'язку цих рівнянь отримуються вирази для знаходження концентрацій нейтральних точкових дефектів. Для зручності розрахунку, тиск пари телуру виражається через тиск пари кадмію, відповідно до рівнянь представлених у другому розділі (п. 4.1):

$$P_{\text{Te}} = (K/P_{\text{Cd}})^2 \quad (11.13)$$

Числові значення констант K наведено, зокрема, у роботах [11-12]. Тоді концентрації нейтральних дефектів:

$$[V_{\text{Cd}}^0] = J \cdot \frac{1}{P_{\text{Cd}}} \cdot \exp\left(-\frac{\mu_0^{\text{Cd}}}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{g_{V_{\text{Cd}}^0}}{kT}\right) \quad (11.14)$$

$$[V_{\text{Te}}^0] = J \cdot \left(\frac{P_{\text{Cd}}}{K}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{\mu_0^{\text{Te}}}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{g_{V_{\text{Te}}^0}}{kT}\right) \quad (11.15)$$

$$[Cd_i^0] = J \cdot P_{\text{Cd}} \cdot \exp\left(\frac{\mu_0^{\text{Cd}}}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{g_{Cd_i^0}}{kT}\right) \quad (11.16)$$

$$[Te_i^0] = J \cdot \left(\frac{K}{P_{\text{Cd}}}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{\mu_0^{\text{Te}}}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{g_{Te_i^0}}{kT}\right) \quad (11.17)$$

Концентрації йонізованих дефектів визначатимуться з використанням співвідношень (11.7). Для однократно йонізованих дефектів ($Z = \pm 1$):

$$[D^Z] = [D^0] \frac{g_1}{g_0} \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 - \mu}{|Z| kT}\right), \quad (11.18)$$

а для двократно ($Z = \pm 2$):

$$[D^Z] = [D^0] \frac{g_2}{g_0} \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\mu}{|Z| kT}\right). \quad (11.19)$$

Фактори виродження g_i у роботах [2, 3] для однократно йонізованих рівнів вважали рівними 2, а для двократно йонізованих – 1. У роботі [1] приймали для $Cd_i - g^1=2, g^2=1$; а для $V_{Cd} - g^1=2, g^2=1/3$. Хімічний потенціал електронів може бути визначений з використанням рівнянням електронейтральності, яке обов'язково треба враховувати при знаходженні концентрацій дефектів:

$$\begin{aligned} n + [V_{\text{Cd}}^-] + 2[V_{\text{Cd}}^{2-}] + [Te_i^-] + 2[Te_i^{2-}] = \\ = p + [V_{\text{Te}}^+] + 2[V_{\text{Te}}^{2+}] + [Cd_i^+] + 2[Cd_i^{2+}] \end{aligned} \quad (11.20)$$

Якщо напівпровідник неvirоджений, то для хімічного потенціалу з даного рівняння можна отримати аналітичний вираз. Якщо virоджений – то аналітичний вираз для μ отримати неможливо і необхідно систему розв'язувати чисельно. Для цього, визначені з використанням рівнянь (11.18-11.19) вирази для концентрацій йонізованих дефектів необхідно підставити у 11.20. В даному рівнянні буде лише один невідомий параметр – μ . Отримавши його шляхом чисельного розв'язування, здійснюється підстановка знайденого значення μ у рівняння (11.18-11.19), що дозволяє отримати числові значення концентрацій йонізованих дефектів. Такий підхід є значно простішим, порівняно з описаним у попередньому розділі.

З розв'язку системи рівнянь (11.14-11.19) разом з рівнянням повної електронейтральності (11.20) отримано рівноважні концентрації точкових дефектів в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу – температури відпалу T , та тиску пари додаткового компоненту P_{Cd} . При цьому використано ті ж параметри точкових дефектів, що й у попередньому розділі (п. 10.3). Найважливішим результатом є те, що отримані температурні та баричні залежності концентрації точкових дефектів практично не відрізняються від отриманих при розрахунках за описаною у десятому розділі методикою (рис. 11.1).

Ще одним важливим результатом, який впливає з порівняння рис. 11.1, а та рис. 11.1, б є те, що при використанні розрахунку на основі умов рівності хімічних потенціалів (тобто, описаної у попередній темі методики) співвідношення між концентраціями електронів на різних енергетичних рівнях дефектів (тобто співвідношення між концентраціями йонізованих дефектів з різними зарядами – 0, ± 1 , ± 2 .) чітко підчиняються статистиці Фермі (табл. 11.1), хоча в початкові рівняння, на відміну від другого методу, ніяких додаткових умов типу (11.18–11.19) на співвідношення між концентраціями дефектів не накладали.

Співпадання результатів розрахунку з використанням двох відмінних методів дозволяє робити висновки, про коректність запропонованих моделей і параметрів точкових дефектів. Тобто, енергії утворення та йонізації, які використовувались при розрахунках, можна вважати не просто модельними параметрами, а такими що в значній мірі об'єктивно описують властивості точкового дефекту.

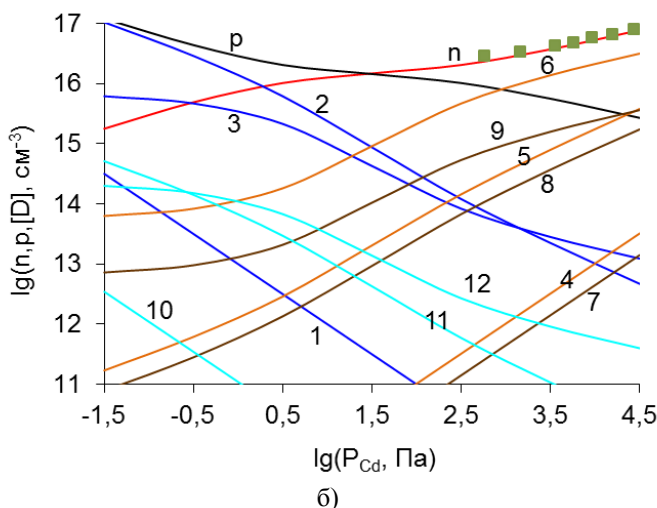
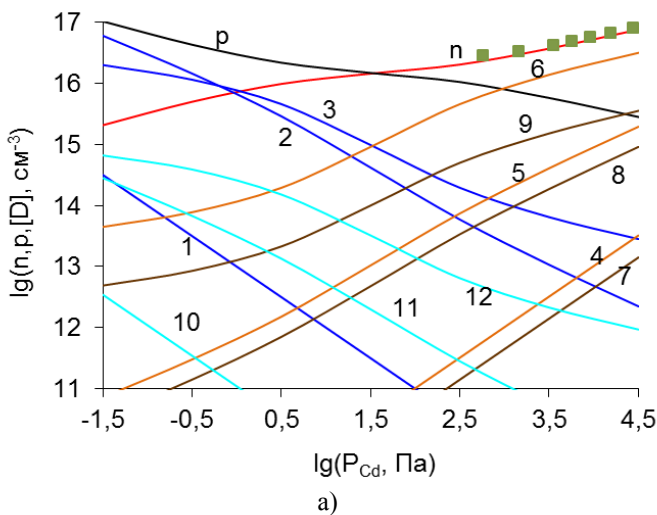


Рис. 11.1. Залежність концентрації точкових дефектів, електронів та дірок від тиску пари кадмію при температурі 970 К при однакових модельних параметрах але з використанням різних методів: а – розрахунок на основі умов рівності хімічних потенціалів, б – розрахунок на основі статистичних співвідношень. 1 – $[V_{Cd}^0]$, 2 – $[V_{Cd}^-]$, 3 – $[V_{Cd}^{2-}]$, 4 – $[Cd_i^0]$, 5 – $[Cd_i^+]$, 6 – $[Cd_i^{2+}]$, 7 – $[V_{Te}^+]$, 8 – $[V_{Te}^+]$, 9 – $[V_{Te}^{2+}]$, 10 – $[Te_i^0]$, 11 – $[Te_i^-]$, 12 – $[Te_i^{2-}]$.

Таблиця 11.1

Концентрації $\lg([D], \text{см}^{-3})$ донорних точкових дефектів у CdTe розраховані ($T = 970 \text{ K}$, $\lg(P_{\text{Cd}}, \text{Па}) = 4,5$, $\mu = E_{\text{C}} - 0,355 \text{ eV}$) з використанням умов рівності хімічних потенціалів та з використанням статистичних співвідношень

Метод розрахунку	Cd_i^0	Cd_i^+	Cd_i^{2+}	V_{Te}^0	V_{Te}^+	$\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$
Умови рівності хімічних потенціалів	13,51	15,29	16,50	13,15	14,96	15,55
Статистичні співвідношення	13,49	15,28	16,50	13,15	14,96	15,55

Література

1. Grill R., Zappettini A.. Point defects and diffusion in cadmium telluride. *Progress in crystal growth and characterization of materials*. 2004. V. 48/49. P. 209–244.
2. 14. Yujie Li., Ma G., Jie W.. Point defects in CdTe. *Journal of Crystal Growth*. 2003. V. 256. P. 266-275.
3. 24. Kosyak V.V., Opanasyuk A.S., Protsenko I.Yu.. Point defects ensemble in CdTe single crystals and films in the case of full equilibrium and quenching. *Funkts. Mat.* 2005. V. 12, N. 4. P. 797–806.

РОЗДІЛ 12. ГАРТУВАННЯ

12.1. Зміна зарядового стану дефектів при гартуванні

У другому розділі (п. 4.7.) вже зазначалось, що гартування є важливим технологічним процесом який використовується для контролю дефектної підсистеми кристалів. І однією з важливих задач при цьому є розрахунок концентрацій дефектів, що перебувають у різних зарядових станах, при температурі гартування при відомій рівноважній концентрації цих дефектів за високих температур (наприклад відпалу).

У випадку повного гартування дана задача може бути відносно легко розв'язаною. Так, за умов присутності у кристалі, для прикладу, вакансій у трьох можливих зарядових станах та міжвузлових атомів домішки у двох зарядових станах їх сумарна концентрація

$$[V_A^0] + [V_A^{1-}] + [V_A^{2-}] = [V_A], \quad [C_i^0] + [C_i^{1+}] = [C_i] \quad (12.1)$$

буде однаковою як при температурі відпалу, так і після гартування. За умов відпалу концентрації точкових дефектів можуть бути розраховані одним з трьох вище наведених методів. Відповідно сумарна концентрація цих дефектів буде відомою.

Після гартування, при низьких температурах змінюється співвідношення між концентраціями різних зарядових станів дефекту одного виду. За таких умов концентрації вакансій можуть бути визначені використовуючи співвідношення, про які вже згадувалось у попередньому розділі. Так, при відомій повній концентрації вакансій, концентрація вакансій у певному зарядовому стані визначатиметься як:

$$[V_A^0] = [V_A] \cdot f^0, \quad [V_A^{1+}] = [V_A] \cdot f^1, \quad [V_A^{2+}] = [V_A] \cdot f^2, \quad (12.3)$$

де функції f , як і у попередній темі:

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

$$f^1 = \frac{g_1 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 - \mu}{|Z| kT}\right)}{g_0 + g_1 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 - \mu}{|Z| kT}\right) + g_2 \exp\left(\frac{Z \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\mu}{|Z| kT}\right)} \quad (12.2)$$

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

Тут g_0 , g_1 , g_2 та ε_1 , ε_2 – фактори виродження та енергетичне положення першого та другого енергетично рівня дефекту. Тобто, для розрахунку числових значень f^0 , f^1 , f^2 необхідно використати енергії локалізованих рівнів вакансії.

Аналогічно для домішкового атома:

$$[C_i^0] = [C_i] \cdot f^0, \quad [C_i^{1-}] = [C_i] \cdot f^1. \quad (12.4)$$

Тут для розрахунку числових значень f^0 , f^1 необхідно використати енергії локалізованих рівнів домішкового атома C_i .

Використовуючи рівняння (12.3-12.4), а також рівняння електронейтральності

$$n + [V_A^{1-}] + [V_A^{2-}] = p + [C_i^{1+}], \quad (12.5)$$

отримується система рівнянь для визначення концентрацій дефектів, вільних електронів і дірок після гартування. Якщо у рівнянні (12.5) концентрації електронів і дірок виразити через хімічний потенціал електронів, наприклад, згідно з виразами (10.34), то з розв'язку системи отримаємо концентрації дефектів і хімічний потенціал електронів. Після чого, за тими ж формулами (10.34), можна буде розрахувати n і p .

12.2. Перезарядка дефектів при гартуванні PbTe

Одна з моделей дефектної підсистеми кристалів PbTe передбачає утворення в кристалі вакансій у аніонній та катіонній підгрупі. Розрахунок їх концентрацій для умов відпалу у парі компонентів у роботах [1-2] проведено на основі рівнянь рівності

хімічних потенціалів у кристалі та парі. Параметри, що використовувались при розрахунку наведено у таблицях 12.1 та 12.2.

Таблиця 12.1

Параметри кристалів PbTe, що використовувались для розрахунку

Параметр	Значення	Література
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 $K = P_{\text{Te}_2}^{1/2} P_{\text{Pb}}$	$\lg(K, \text{атм}^{3/2}) = 10^{(-17720/T+9,54)}$	[4]
$E_g(0 \text{ K} < T < 300 \text{ K})$, eV	$0,18 + 4 \cdot 10^{-4} \cdot T$	[5]
$E_g(T > 400 \text{ K})$, eV	0.38	[6]
Ефективна маса електронів	$0,142 \cdot m_0 \cdot (T/120)^{0,4}$	[6]
Ефективна маса дірок легких	$0,142 \cdot m_0 \cdot (T/120)^{0,4}$	[6]
Ефективна маса дірок важких	$1 \cdot 10 \cdot m_0$	[7]
Температура Дебая	$T_0 = 125 \text{ K}$	[8]

Таблиця 12.2

Енергетичні параметри точкових дефектів у кристаллах PbTe, що використовувались для розрахунку

	V_{Pb}	V_{Te}
E_0 , eV	4,18	3,19
ε_1 , eV [9]	$E_C - 0,075$	$E_C + 0,165$
ε_2 , eV [9]	$E_V - 0,8$	$E_C + 0,7$
χ	6	6
ω/ω_0	2,90	4,00

Особливістю кристалів PbTe, порівняно з CdTe, є наявність двох валентних зон. Ефективні маси дірок у них відрізняються. При температурах нижче 400 К зона легких дірок знаходиться вище по енергетичній шкалі за зону важких дірок. А при вищих Т – навпаки. При розрахунку концентрацій точкових дефектів в умовах відпалу можна умовно вважати, що у кристалі є одна зона з важкими дірками. А при розрахунку перезарядки дефектів при низьких Т – з легкими. Ще однією особливістю PbTe є те, що зона провідності і валентна зона легких дірок характеризується не квадратичною залежністю енергії від хвильового числа k . Тобто зони не є параболічними. Це означає, що використовувати вирази (10.34) для розрахунку n і p некоректно. Тому роботах [1-2] було використано більш загальні залежності $n(\mu)$ і $p(\mu)$,

що враховують залежність ефективної маси від хімічного потенціалу носіїв μ .

Розраховані концентрації точкових дефектів у PbTe в залежності від температури відпалу T та парціального тиску пари телуру P_{Te} при двотемпературному відпалі представлені на рисунках 12.1, а та 12.2, а. Експериментальні залежності холлівської концентрації $n_H(P_{Te})$ для різних температур відпалу взяті з роботи [5]. Вимірювання ефекту Холла у ній проводились для відпалених за різних температур, а потім загартованих до 77 К кристалів. Враховуючи, що розрахунок проведений для умов високотемпературної рівноваги, тобто, перезарядка дефектів при гартуванні не врахована, то можна сказати, що розраховані концентрації вільних носіїв досить добре описують експериментальні дані.

Слід зазначити, що розраховані концентрації нейтральних вакансій Плюмбуму та нейтральних і однократно йонізованих вакансій Телуру є набагато меншими, ніж концентрації вищеперелічених дефектів, через що на графіках 12.1, а та 12.2, а їх залежності не наведені. За умови справедливості прийнятої моделі розташування енергетичних рівнів вакансій (дані таблиці 12.2), для того щоб концентрації нейтральних дефектів були співмірними з концентраціями йонізованих, необхідно щоб хімічний потенціал (рівень Фермі) знаходився глибоко у дозволених зонах. Тобто, знаходився в околі локалізованих енергетичних рівнів дефектів: $E_V - 0,8$ eV – для вакансії Плюмбуму, $E_C + 0,7$ eV – для вакансії Телуру. Оскільки досягнути такого виродження практично неможливо, то при розрахунку дефектної підсистеми PbTe можна використовувати моделі, які не враховують нейтральних дефектів.

Для врахування перезарядки дефектів, було знайдено суми дефектів у всіх зарядових станах для умов відпалу:

$$[V_{Pb}^0] + [V_{Pb}^{1-}] + [V_{Pb}^{2-}] = [V_{Pb}], \quad [V_{Te}^0] + [V_{Te}^{1+}] + [V_{Te}^{2+}] = [V_{Te}] \quad (12.6)$$

Тоді, концентрації дефектів після гартування визначали як:

$$[V_{Te}^0] = [V_{Te}] \cdot f^0, \quad [V_{Te}^{1+}] = [V_{Te}] \cdot f^1, \quad [V_{Te}^{2+}] = [V_{Te}] \cdot f^2. \quad (12.7)$$

$$[V_{Pb}^0] = [V_{Pb}] \cdot f^0, \quad [V_{Pb}^{1-}] = [V_{Pb}] \cdot f^1, \quad [V_{Pb}^{2-}] = [V_{Pb}] \cdot f^2. \quad (12.8)$$

Дана система рівнянь розв'язувалась разом з рівнянням електронейтральності

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}] + [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] + n = [\text{V}_{\text{Te}}^{1+}] + [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + p \quad (12.9)$$

Розраховані концентрації точкових дефектів після гартування представлені на рисунках 12.1, б та 12.2, б. Порівняння розрахованої холлівської концентрації з експериментальними даними свідчить про дещо кращу кількісну кореляцію порівняно з даними, що не

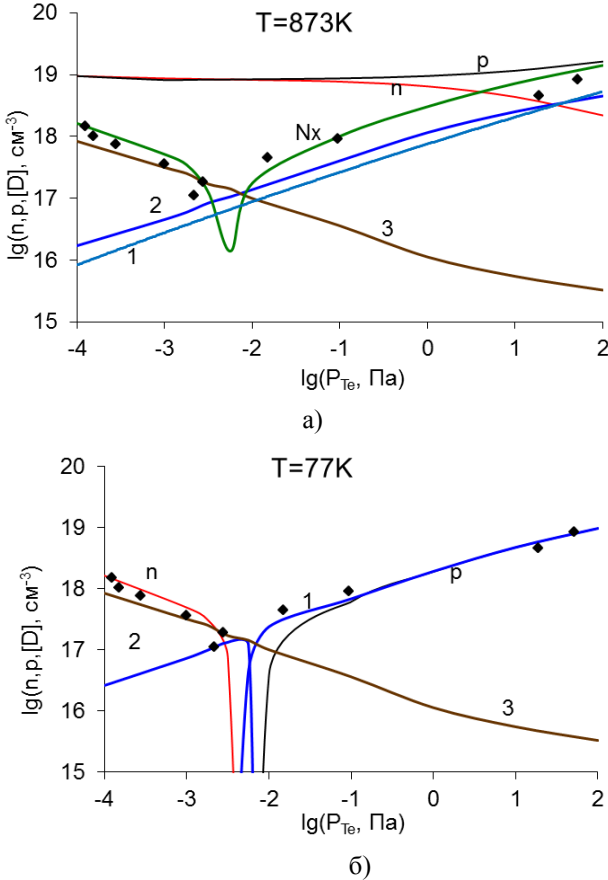
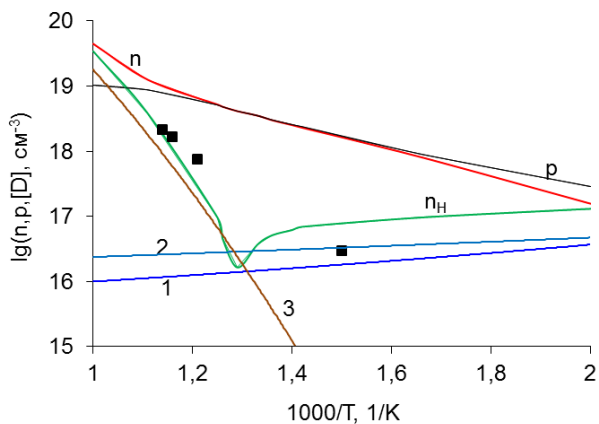
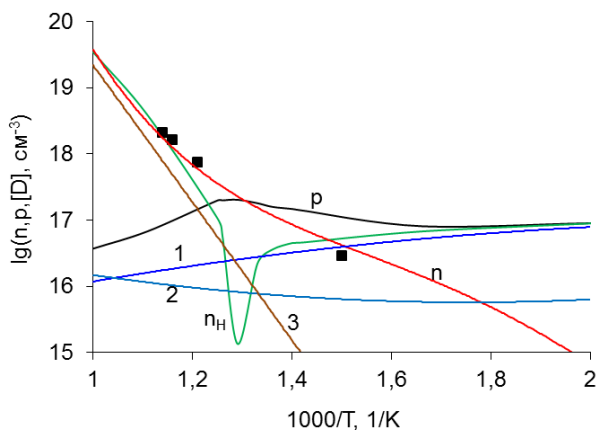


Рис. 12.1. Залежність концентрації електронів n , дірок p , холлівської концентрації N_x і точкових дефектів $[D]$ (1 – $[\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}]$; 2 – $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$; 3 – $[\text{V}_{\text{Te}}^{+2}]$) у PbTe від тиску пари телуру P_{Te} при двотемпературному відпалі за температури $T = 873 \text{ K}$ (а) та після гартування до $T = 77 \text{ K}$ (б). Криві – розрахунок, точки – експеримент [5].



a)



б)

Рис. 12.2. Залежність концентрації електронів n , дірок p , холлівської концентрації n_H і точкових дефектів $[D]$ (1 – $[V_{Pb}^{-1}]$; 2 – $[V_{Pb}^{-2}]$; 3 – $[V_{Te}^{+2}]$) у кристалах $PbTe$ в умовах відпалу (а) та після гартування (б) від температури відпалу T при тиску пари телуру $0,0001$ Па. Криві – розрахунок, точки – експеримент [5].

враховували гартування. Наприклад, на рис. 12.1. в області тисків, що формують р-тип провідності для гартованого матеріалу залежність

$\rho(P_{Te})$ є більш пологою. На рис. 12.2, також в області температур, що відповідають формуванню р-типу провідності, з врахуванням гартування розрахована крива $n(T)$ лежить значно ближче до експериментальної точки отриманої за найнижчої температури (в околі 670 K).

Важливо, що на відміну від концентрацій носіїв, концентрації дефектів, а саме акцепторних, внаслідок перезарядки змінились досить суттєво. Так, згідно проведеного розрахунку, якщо не враховувати гартування, в матеріалі насиченому свинцем домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії Телуру, а насиченому телуром – однократно і двократно йонізовані вакансії Плюмбуму. При фіксованому значенні температури відпалу із зростанням тиску пари телуру концентрація двократно заряджених вакансій Плюмбуму росте швидше, ніж однократно заряджених вакансій, таким чином, що в околі n-p-переходу домінуючими є V_{Pb}^{2-} , а при максимальному тиску пари телуру – V_{Pb}^- (рис.12.1 а).

При розрахунку з врахуванням гартування у матеріалі, насиченому свинцем, домінуючим дефектом залишається двократно йонізована вакансія Телуру. Проте при насиченні телуром домінуючим є тільки однократно йонізовані вакансії Плюмбуму, які в області p-n-переходу різко змінюються двократно йонізованими (рис. 12.2 б). Таким чином, оскільки домінуючим акцептором у загартованому р-РbTe є тільки однократно йонізовані вакансії, це змінює, у порівнянні з моделлю, яка не враховує гартування, нахил баричних залежностей, що покращує кореляцію розрахункових кривих з експериментальними даними.

Література

1. Фреїк Д.М., Горічок І.В., Шевчук М.В., Туровська Л.В.. Власні точкові дефекти у плюмбум телуриді на межі області гомогенності. *ФХТТ*. 2011. Т. 12, № 2. С.378-388.
2. Фреїк Д.М., Горічок І.В., Лисюк Ю.В., Межиловська Л.Й.. Формування дефектної підсистеми телуриду свинцю при гартуванні. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2011. Т. 2 (8), N. 4. С.37-45.

3. Kröger F. A.. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam. North-Holland Publishing Company. 1964. 1039 p.
4. Зломанов В. П., Новоселова А. В.. *P-T-x-діаграми стану системи метал-халькоген*. М.. Наука. 1987, 208 с.
5. Chesnokova M. I., Kamchatka D. B.. Modeling of Defect Formation in Lead Chalcogenides and Their Properties. *Inorg. Mater.* 2001. 37. P. 111-118.
6. Грузінов Б.Ф., Драбкін І.А., Захарюгіна Г.Ф. [та ін.]. Положення рівня Фермі в сплавах РbТе, легованих домішкою Іn, в області високих температур. *ФТП*. 1979. Т.13. №2. С. 330-334.
7. Виноградова М.І., Тamarченко В.І., Прокофєва Л.В.. Параметри складної валентної зони і особливості провідності в р-РbТе. *ФТП*. 1975. Т.9, №3. С. 483-487.
8. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д.. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A^4B^6* . Івано-Франківськ. Плай. 1999. 164 с.
9. Панкратов О.А., Поваров П.П.. Багатоелектронні ефекти і зарядові стани вакансій в напівпровідниках $A^{IV}B^{VI}$. *ФТТ*. 1998. Т. 30, № 3. С. 880-882.