

УДК 546.48.24, 544.022.384.2

**Ігор Горічок, Світлана Бардашевська**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
м. Івано-Франківськ, Україна*

## **ТЕРМОДИНАМІКА ДЕФЕКТНИХ ПІДСИСТЕМ КРИСТАЛІВ СПОЛУК II-VI, IV-VI**

Напівпровідникові кристали сполук групи II-VI і IV-VI є базовими матеріалами для створення широкого класу оптоелектронних приладових структур. Серед цих матеріалів особливу увагу привертають телуриди, зокрема кадмію та плюмбуму, що обумовлено як особливостями їх фізико-хімічних властивостей так і відносно нескладною і достатньо вивченою технологією синтезу. В останні роки перспективним напрямком дослідження вище згаданих матеріалів є квантоворозмірні гетероструктури  $A^{IV}B^{VI}/A^{II}B^{VI}$  та термоелектричні матеріали на основі твердих розчинів  $A^{II} - A^{IV} - B^{VI}$ .

Незважаючи на значні успіхи досягнуті в цьому напрямку, ряд проблем, що стосуються кожного конкретного матеріалу зокрема, вимагають додаткових досліджень. В першу чергу це стосується визначення впливу технологічних параметрів двотемпературного відпалу матеріалів на формування їх дефектних підсистем, і впливу точкових дефектів на фізико-хімічні властивості халькогенідів [1-2]. Як свідчать результати експериментальних досліджень, зокрема ФЛ, КЛ, ЕПР, дефектна структура кристалів сполук II-VI і IV-VI є надзвичайно складною, і тільки в окремих випадках вдається інтерпретувати експериментальні дані використовуючи наближення одного домінуючого дефекту. Концентрації різних видів дефектів залежать один від одного, тому актуальною є проблема створення моделі точкових дефектів, яка дозволила б, з одного боку, виявити співвідношення, що існують між концентраціями дефектів, і з іншого - встановити якісну та кількісну залежність фізичних властивостей кристалів від концентрації дефектів.

Використовуючи метод, що базується на мінімізації термодинамічного потенціалу системи "кристал-пара" як функції концентрації дефектів, в даній роботі розраховані рівноважні концентрації точкових дефектів, вільних носіїв заряду і ступінь відхилення від стехіометрії CdTe, PbTe, SmS в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу (температури відпалу  $T$  і тиску пари додаткового компонента  $P$ ). Концентрації точкових дефектів безпосередньо визначали з системи рівнянь, що описують рівновагу двофазної двокомпонентної системи "кристал-пара":

$$\pm\mu_{D_i}^s = \mu_i^g,$$

де  $\mu_{D_i}^s$  – хімічний потенціал дефекту  $i$ -го компонента ( $i = A, B$ ),  $\mu_i^g$  – хімічний потенціал  $i$ -го компонента в парі.

Хімічний потенціал газу:

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

$m$  - маса атома або молекули

Хімічний потенціал дефекту визначали шляхом диференціювання енергії Гіббса кристала по концентрації дефектів. Енергію Гіббса представляли у вигляді:

$$G = G_0 + \sum_i (E_i + F_{\text{vib},i}) [D_i] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k),$$

де  $G_0$  – енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів,  $E_i$  - енергія утворення дефекту,  $F_{\text{vib},i}$  - вільна вібраційна енергія дефекту,  $[D]$  - концентрації дефекту  $D$ ,  $n$  і  $p$  - концентрації електронів і дірок,  $E_C$ ,  $E_V$  - енергія дна зони провідності і стелі валентної зони,  $S_k$  - конфігураційна ентропія,  $S_n$ ,  $S_p$  - ентропії електронів у зоні провідності і дірок у валентній зоні. Підсумовування ведеться по всіх підгратках і всіх дефектах в підгратці.

При розрахунку концентрацій дефектів в кадмій телуриді використовували модель, яка враховує практично всі можливі типи власних точкових дефектів:  $V_{\text{Cd}}$ ,  $V_{\text{Te}}$ ,  $\text{Cd}_i$ ,  $\text{Te}_i$ ,  $\text{Cd}_{\text{Te}}$ ,  $\text{Te}_{\text{Cd}}$ , кожен з яких може знаходитися в трьох зарядових станах (нейтральний, однократно або двократно йонізований). Показано, що домінуючими донорнимм дефектами у матеріалі n-типу є двократно йонізовані міжвузлові атоми кадмію при  $T > 870$  К, і двократно йонізовані вакансії телуру при  $T < 870$  К. У матеріалі p-типу основним акцепторних дефектом до температур  $T \approx 1100$  К є однократно йонізована вакансія кадмію, а при вищих температурах – однократно йонізований міжвузловий атом телуру. При цьому, в матеріалі, насиченому телуром, є великою є концентрація антиструктурних дефектів, більшість з яких знаходяться в нейонізованому стані.

Для плюмбум телуриду в моделі дефектної підсистеми врахована можливість утворення вакансій у аніонній та катіонній підгратках. Причому, вакансії плюмбуму можуть знаходитися у двох (однократно або двократно йонізована) а вакансії телуру в трьох (нейтральний, однократно або двократно йонізована) зарядових станах. Згідно проведеного розрахунку, в матеріалі насиченому плюмбумом домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії телуру, а насиченому телуром - однократно та двократно йонізовані вакансії плюмбуму. При фіксованому значенні температури відпалу з ростом тиску пари телуру концентрація двократно заряджених вакансій свинцю зростає швидше ніж однократно заряджених вакансій, таким чином, що в околі n-p-переходу домінуючими є  $V_{\text{Pb}}^{2-}$ , а при максимальному тиску халькогену –  $V_{\text{Pb}}^-$ .

1. Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, В.В. Прокопів (мол), Хімія металів і сплавів **4**, 223 (2011).
2. Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, М.В. Шевчук, Л.В. Туровська, ФХТТ **12**, 378 (2011).
3. Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, М.О. Шевчук, УХЖ **78**, 25 (2012).