

## Thermodynamics of intrinsic point defects in non-stoichiometric lead telluride

Dmytro FREIK<sup>1</sup>, Igor GORITCHOK<sup>1\*</sup>, Yuriy LYSYUK<sup>1</sup>, Myroslava SHEVCHUK<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Precarpathian National Vasyl Stefanyk University, Shevchenka St. 57, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

\* *Corresponding author. Tel.: +380-34-2596082; e-mail: goritchok@rambler.ru*

Received July 13, 2011; accepted June 27, 2012; available on-line November 5, 2012

Based on a crystal chemical model for defect subsystems, the equilibrium concentrations of point defects and free charge carriers in PdTe crystals submitted to two-temperature annealing have been calculated as a function of temperature  $T$  and tellurium vapor pressure  $P_{Te}$ . The technological conditions leading to the formation of materials with n- or p-type conductivity have been determined.

Lead telluride / Two-temperature annealing / Electrical properties / Point defects

## Термодинаміка власних точкових дефектів у нестехіометричному п्लомбум телуриді

Дмитро ФРЕЙК<sup>1</sup>, Ігор ГОРІЧОК<sup>1\*</sup>, Юрій ЛИСЮК<sup>1</sup>, Мирослава ШЕВЧУК<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка 57, 76025 м. Івано-Франківськ, Україна*

\* *Контактна особа. Тел.: +380-34-2596082; e-mail: goritchok@rambler.ru*

На основі запропонованої кристалохімічної моделі дефектної підсистеми розраховано рівноважні концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в кристалах PbTe при двотемпературному відпалі в залежності від температури  $T$  та тиску пари телуру  $P_{Te}$ . Встановлено технологічні умови, при яких формується матеріал n- або p-типу провідності.

Плюмбум телурид / Двотемпературний відпал / Електричні властивості / Точкові дефекти

### Вступ

Серед вузькощілинних напівпровідників плюмбум телурид і тверді розчини на його основі займають особливе місце. З одного боку, вони мають ряд унікальних фізико-хімічних властивостей, що робить їх незамінним об'єктом для модельних досліджень, а з іншого – широко застосовуються на практиці, зокрема для виготовлення приймачів і когерентних джерел ІЧ-випромінювання спектрального діапазону 3,0-50,0 мкм та термоелектричних пристроїв, що функціонують у інтервалі температур 500-700 К [1-3].

Плюмбум телурид кристалізується у структурі типу NaCl з параметом ґратки  $a = 6,452 \text{ \AA}$  [4].

В елементарній комірниці міститься 4 октаедричні та 8 тетраедричних порожнин. Ширина забороненої зони PbTe при  $T \approx 0 \text{ K}$  становить  $E_g \approx 0,19 \text{ eV}$  [1,2] (0,18 [5], 0,187 [6]), збільшується з ростом температури зі швидкістю  $4 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$  [2,5-7] і при  $T = 300 \text{ K}$   $E_g = 0,315 \text{ eV}$  [1]. При  $T \approx 400 \text{ K}$  збільшення ширини забороненої зони припиняється, і її значення становить  $E_g \approx 0,38 \text{ eV}$  [8]. Головні екстремуми електронної та діркової зон у плюмбум телуриді розміщені на краю зони Бріллоена у напрямку (111) (точка L). Аналіз концентраційної та температурної залежностей електричних і оптичних властивостей вказує на існування у PbTe другої валентної зони (зони важких дірок) з відносно великою ефективною масою (точка  $\Sigma$ ). Зона важких дірок вважається

параболічною, а зона легких дірок описується моделлю Кейна [9]. Енергетична щільність між краями важких і легких дірок при низьких температурах дорівнює  $dE_v \approx 0,17$  еВ [8] і з ростом температури зменшується зі швидкістю  $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  еВ/К [6,10-12] ( $dE_v(120 \text{ K}) = 0,12-0,13$  еВ [9],  $dE_v(300 \text{ K}) = 0,05-0,08$  еВ [9]), так що енергетичний проміжок між краями зони провідності і зоною важких дірок залишається незмінним. Отже, при  $T > \sim 450$  К заборонена зона пловбум телуриду стає непрямою. Зростання ролі зони важких дірок при рості температури призводить до збільшення відносної концентрації важких дірок, внаслідок чого зростає середня ефективна маса дірок [13].

Ефективна маса електронів та легких дірок проявляє залежність як від температури [5], так і від концентрації самих носіїв [14]. Температурна залежність ефективної маси для дірок і електронів може бути описана функцією [5]:

$$m^* = m_0^* \left( \frac{T}{T_0} \right)^\alpha \quad (1)$$

Для концентраційної залежності ефективної маси електронів у роботі [14] запропоновано вираз:

$$m^* = m_0^* \left( 1 + \frac{2\mu}{E_g} \right) \quad (2)$$

PbTe відноситься до сполук із значною областю гомогенності [1]. Відхилення складу від стехіометричного становить  $\sim 0,01$  ат.%. Pb та  $\sim 0,02$  ат.%. Te [4]. Присутність у кристалічній ґратці надлишкових атомів одного з компонентів зумовлює виникнення значної кількості електроактивних дефектів, основними з яких вважаються вакансії та міжвузлові атоми металу і халькогену. Менш ймовірним є утворення антиструктурних дефектів. Також встановлено, що вакансії халькогену у пловбум телуриді є донорами, а вакансії металу – акцепторами [15].

У роботі проведено аналіз дефектної підсистеми кристалів PbTe, відпалених у парі телуру, використовуючи метод термодинамічних потенціалів, що базується на розв'язку системи рівнянь рівноваги у двокомпонентній (Pb та Te) двофазній (кристал-пара) системі.

### Рівняння рівноваги у системі “кристал – пара”

Ефективно керувати хімічним складом кристалів, а, отже, типом та концентрацією точкових дефектів, можна в процесі двотемпературного відпалу, схема якого представлена на Рис. 1. Відпал зразків проводиться у вакуумованих ампулах в двозонній печі, де одна зона забезпечує температуру кристала, а друга – температуру компонента (Te). Вимірювання температури обох

зон проводиться з використанням двох термопар, розташованих, відповідно, біля зразка і холоднішого кінця ампули, температура якого і визначає тиск пари телуру  $P_{Te}$ .

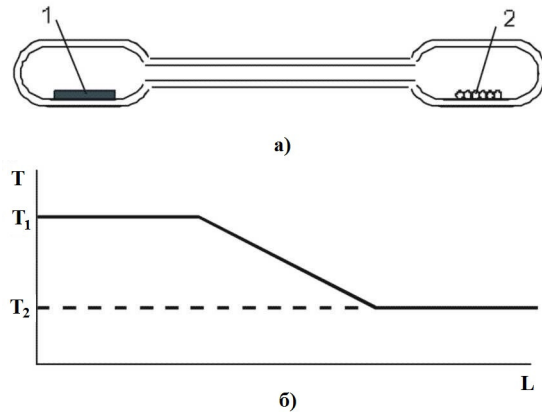


Рис. 1 Схема двотемпературного відпалу (а) і профіль температури (б): 1 – кристал PbTe, 2 – компоненти Te (Pb).

Рівноважні концентрації точкових дефектів (вакансій) у кристалі при двотемпературному відпалі безпосередньо визначали з системи рівнянь, що описують рівновагу в гетерогенній багатокомпонентній системі при заданих тиску  $P$  і температурі  $T$  [16]:

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

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

Цей метод має ряд переваг перед традиційно використовуваним методом квазіхімічних реакцій Крегера [17], оскільки дозволяє коректно враховувати в моделі електронейтральні дефекти та використовувати вироджену статистику [17]. При розрахунку використано модель вакансій аніонної та катіонної підґратки.

Хімічний потенціал пари [18]:

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

Для одноатомного газу Pb:

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

для двоатомного газу  $\text{Te}_2$ :

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

де  $m$  – маса атома або молекули,  $I = ml^2$  – момент інерції молекули,  $l$  – відстань між ядрами молекули,  $\nu$  – внутрішня частота коливань молекули.

Для визначення хімічних потенціалів дефектів, що дорівнюють хімічному потенціалу компоненту, взятому зі знаком “+” або “-”, у кристалі використовували процедуру диференціювання

енергії Гіббса  $G$  по концентрації дефекту. Енергію Гіббса представляли у вигляді:

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

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

Енергії однократно та двократно іонізованих дефектів визначаються за формулами:

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

де  $E_0$  – енергія утворення нейтрального дефекту,  $Z$  – зарядовий стан дефекту,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  – перший та другий рівні іонізації утвореного дефекту.

Зміна енергії вільного коливання для кристалу при утворенні дефекту:

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

Тут  $x$  – кількість атомів що змінили частоту своїх коливань з  $\omega_0$  на  $\omega$ .

Ентропію визначали за законом Больцмана:

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

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

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

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

При температурах відпау ( $T \geq 800$  К) зона важких дірок знаходиться вище зони легких дірок, тому вважатимемо, що основний внесок у концентрацію дірок роблять важкі дірки. Для електронів та важких дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)! n!}, \quad W_p = \frac{N_V!}{(N_V - p)! p!}, \quad (12)$$

де  $N_C$ ,  $N_V$  – густина станів у зоні провідності та валентній зоні, відповідно.

Концентрації електронів та важких дірок можуть бути розраховані за формулами:

$$n = \left( \frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{\frac{b\mu}{kT}}, \quad (13)$$

$$p = \left( \frac{2\pi m_{h,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{-\frac{b(\mu + E_g)}{kT}},$$

де коефіцієнти  $a$  та  $b$  – поправки, що враховують ступінь виродження носіїв і враховуються чисельно при апроксимації інтеграла Фермі,  $E_g$  – ширина забороненої зони.

Враховуючи, що ефективна маса електронів залежить від їх концентрації за законом  $m = m_{e,0}^*(0) \cdot (1 + 2\mu/E_g)$  з роботи [14], матимемо:

$$n = \left( \frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{\frac{b\mu}{kT}} \left( 1 + \frac{2\mu}{E_g} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (14)$$

Хімічний потенціал електронів  $\mu$  визначали з рівняння електронейтральності, яке для високих температур може бути записане у вигляді:

$$\sum Z[D] = \left( \frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{\frac{b\mu}{kT}} \left( 1 + \frac{2\mu}{E_g} \right)^{\frac{3}{2}} - \left( \frac{2\pi m_{h,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{-\frac{b(E_g + \mu)}{kT}}. \quad (15)$$

Сумування проводиться по всіх іонізованих дефектах.

У такому вигляді рівняння (15) не може бути розв'язане аналітично, тому для спрощення цієї задачі експериментальні дані [14] були апроксимовані функцією:

$$\frac{m}{m_{e,0}^*} = \alpha n^\beta = 0,111 \cdot 10^{-6} \cdot n^{\frac{1}{3}}. \quad (16)$$

Враховуючи (16):

$$n = a \cdot \left( \frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left( \alpha n^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{b\mu}{kT}} = \quad (17)$$

$$= a \cdot \left( \frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \alpha^{\frac{3}{2}} \cdot n^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{b\mu}{kT}},$$

$$\text{або } n = N_C \cdot a e^{\frac{b\mu}{kT}}. \quad (18)$$

Тут

$$N_C = a \cdot N_{C,0}^2 \cdot \alpha^3 \cdot e^{\frac{b\mu}{kT}}, \quad (19)$$

$$N_{C,0} = \left( \frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Тоді рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$\sum ZD = \alpha^3 a^2 N_{C,0}^2 e^{\frac{2b\mu}{kT}} - a \cdot N_V e^{-\frac{b(E_g + \mu)}{kT}}. \quad (20)$$

Звідки

$$\mu = \frac{1}{b} \cdot kT \cdot \ln \left( \frac{1}{6} \left\{ 108B + 12\sqrt{-12A^3 + 81B^2} \right\}^{\frac{1}{3}} + \left[ +2A \left\{ 108B + 12\sqrt{-12A^3 + 81B^2} \right\}^{\frac{1}{3}} \right] \right), \quad (21)$$

де

$$A = \frac{\sum ZD}{\alpha^3 a^2 N_{C,0}^2},$$

$$B = \frac{aN_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}{\alpha^3 a^2 N_{C,0}^2}. \quad (22)$$

Тоді хімічний потенціал дефекту:

$$\mu_{D_i}^s = E_i + F_{vib,i} - kT \ln \left( \frac{N_J - \sum [D]}{[D]} \right) +$$

$$+ \left[ 2n \left( E_C - kT \left( \ln \frac{N_C - n}{n} - \frac{N_C}{2n} \ln \frac{N_C - n}{N_C} \right) + \right) \right] \times$$

$$\times \frac{b}{kT} \frac{d\mu}{dD} \left( + p \left( E_V + kT \left( \ln \frac{N_V - p}{p} \right) \right) \right)$$

Отже, для розрахунку рівноважної концентрації точкових дефектів при двотемпературному відпалі розв'язується система рівнянь типу (3), в якій хімічні потенціали визначаються з рівнянь (4) та (23). Кожне таке рівняння записується для всіх точкових дефектів, що присутні у кристалі. Систему рівнянь розв'язували шляхом мінімізації квадратичної функції від нев'язок за допомогою математичного пакету MAPLE.

### Енергії утворення та іонізації точкових дефектів

Енергії іонізації дефектів приймалися рівними значенням, отриманим у роботі [19]. Зокрема, встановлено, що положення рівнів заселеності вакансій визначаються міжелектронною взаємодією. Остання враховувалась у рамках обмеженого наближення Хартрі-Фока. Виявилось, що міжелектронна взаємодія сильно трансформує раніше запропоновану модель Паради і Пратта [15]. Так, наприклад,  $V_{Pb}$  у PbTe призводить до виникнення енергетичного рівня у забороненій зоні, який відсутній в одноелектронній теорії. Незначною варіацією параметрів моделі можна досягнути точного співпадання рівня заселеності вакансії плумбуму з відомим експериментальним значенням на 75 меВ нижче зони провідності плумбум телуриду [18]. Експеримент також вказує на акцепторний характер цього рівня [19].

Основний результат розрахунку, проведеного у роботі [19] без змінних параметрів, полягає в тому, що він передбачає існування рівнів перезарядки вакансій в  $A^4B^6$  поблизу країв дозволивих зон. Визначений у роботі [19] рівень  $E_C - 0,075$  еВ відповідає переходу  $V_{Pb}$  з однократного в двократний акцепторний стан, а

рівень  $E_C + \sim 0,2$  еВ – переходу  $V_{Te}$  з однократного в двократний донорний стан. Рівні нейтральних станів вакансії металу  $E_V - \sim 0,8$  еВ і вакансії халькогену  $E_C + \sim 0,7$  еВ лежать далеко від країв забороненої зони.

Варто зазначити, що у роботі [7] методом низькотемпературної калориметричної спектроскопії в полікристалічних зразках n-PbTe з незначним ( $\sim 0,1$  ат.%) надлишком плумбуму виявлена  $\delta$ -подібна особливість у густині станів зони провідності, інтерпретована як вузька ( $\sim 0,01$  еВ) смуга резонансних станів, пов'язаних з вакансійними дефектами у аніонній підгратці. Оцінка енергетичного положення вакансійного рівня над краєм зони провідності на основі даних про залежність  $\epsilon_f(n)$  для PbTe при  $T = 77$  К дає величину  $E_V(Te) = 165 \pm 15$  меВ, що добре узгоджується з результатами розрахунку [19].

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

Енергії утворення точкових дефектів були прийняті рівними значенням, отриманим у роботі [20] ( $E(V_{Pb}) = 2,48$  еВ,  $E(V_{Te}) = 1,94$  еВ), які водночас є близькими до значень, отриманих у роботі [21] ( $E(V_{Pb}) = 2,187$  еВ,  $E(V_{Te}) = 2,135$  еВ). Проте, такий вибір не дозволив кількісно правильно пояснити експериментальні дані. Тому значення енергій утворення вважали варіаційним параметром. Також варіаційними параметрами вважали зміни частот коливань атомів в околі дефектів, оптимальні значення яких приведені в Таблиці 1.

**Таблиця 1** Енергетичні параметри точкових дефектів у кристалах PbTe.

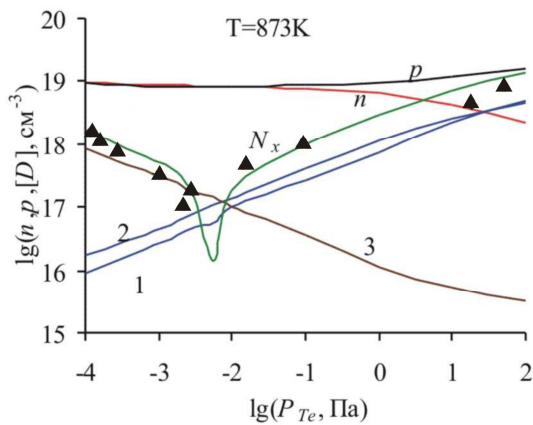
	$V_{Pb}$	$V_{Te}$
$E_0$ , еВ	4,18	3,19
$\epsilon_1$ , еВ [18]	$E_C - 0,075$	$E_C + 0,165$
$\epsilon_2$ , еВ [18]	$E_V - 0,8$	$E_C + 0,7$
$x$	6	6
$\omega/\omega_0$	2,90	4,00

### Обговорення результатів дослідження

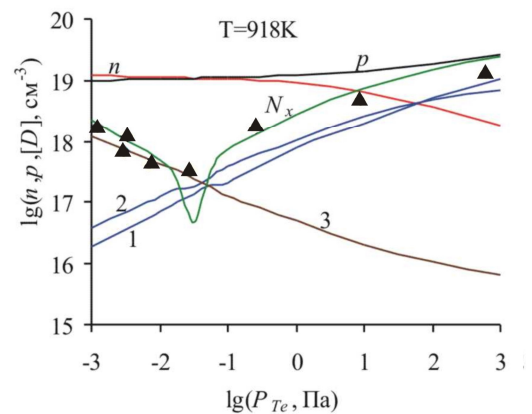
Розраховані концентрації точкових дефектів в залежності від температури відпалу  $T$  та парціального тиску пари телуру  $P_{Te}$  представлені на Рис. 2-4. Параметри, що при цьому використовувались наведено в Таблиці 2. Як видно (Рис. 2,4), теоретично визначені концентрації вільних носіїв задовільно описують експериментальні дані. Для порівняння, на Рис. 3 приведено залежності концентрацій дефектів, вільних електронів і дірок від тиску пари телуру, отримані з використанням моделі у якій не

Таблиця 2 Основні параметри кристалів РbТе.

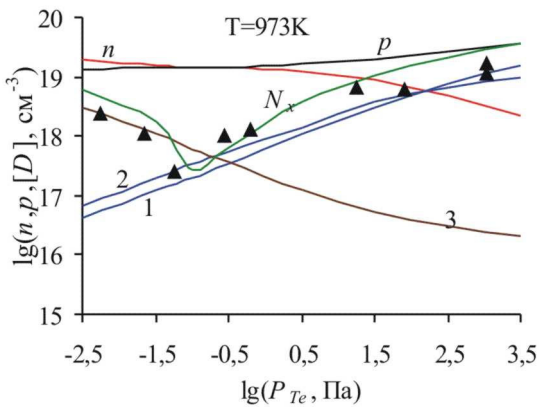
Параметр	Значення	Література
Внутрішня частота коливань молекули Te <sub>2</sub>	$0,625102 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$	[22]
Відстань між ядрами у молекулі Te <sub>2</sub>	$2,59 \cdot 10^{-10} \text{ м}$	[22]
Константа $K = P_{\text{Te}_2}^{1/2} P_{\text{Pb}}$	$K = 10^{(-17720/T+9,54)} \cdot (101325)^{3/2} \text{ Па}^{3/2}$	[23]
$E_g (0 < T < 300)$ , eV	$0,18+4 \cdot 10^{-4} \cdot T$	[5]
$E_g (T > 400)$ , eV	0,38	[11]
Ефективна маса електронів	$0,142 \cdot m_0 \cdot (T/120)^{0,4}$	[5]
Ефективна маса легких дірок	$0,142 \cdot m_0 \cdot (T/120)^{0,4}$	[5]
Ефективна маса важких дірок	$1,10 \cdot m_0$	[10]
Температура Дебая	$T_\theta = 125 \text{ К}$	[4]



(а)



(б)



(в)

Рис. 2 Залежність концентрації електронів  $n$ , дірок  $p$ , холлівської концентрації  $N_x$  і точкових дефектів  $[D]$  (1 –  $V_{\text{Pb}}^{-1}$ , 2 –  $V_{\text{Pb}}^{-2}$ , 3 –  $V_{\text{Te}}^{+2}$ ) для РbТе від тиску пари телуру  $P_{\text{Te}}$  при двотемпературному відпалі за температур  $T$ , К: 873 (а), 918 (б), 973 (в). Криві – розрахунок, ▲ – експеримент [5].

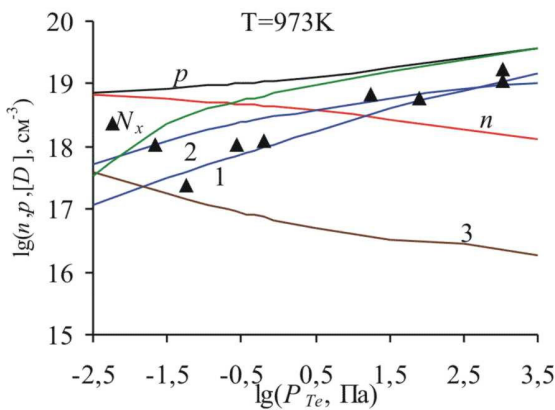
враховано концентраційну залежність ефективної маси електронів  $m_c^*(n)$ . Видно, що в цьому випадку концентрації донорних дефектів та вільних електронів є меншими, аніж у випадку використання моделі, в якій ця залежність врахована.

Згідно з проведеним розрахунком, в матеріалі насиченому плумбумом домінуючими дефектами є двократно іонізовані вакансії телуру ( $V_{\text{Te}}^{2+}$ ), а насиченому телуrom – однократно і двократно

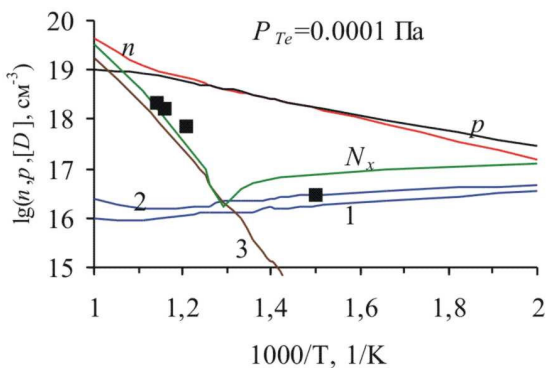
іонізовані вакансії плумбуму ( $V_{\text{Pb}}^{-}$ ,  $V_{\text{Pb}}^{2-}$ ). При сталій температурі відпалу із зростанням тиску пари телуру концентрація двократно заряджених вакансій плумбуму  $V_{\text{Pb}}^{2-}$  збільшується швидше ніж однократно заряджених вакансій  $V_{\text{Pb}}^{-}$ , таким чином, що в околі n-p-переходу домінуючими є  $V_{\text{Pb}}^{2-}$ , а при максимальному тиску пари телуру –  $V_{\text{Pb}}^{-}$ . Концентрації нейтральних вакансій плумбуму  $V_{\text{Pb}}^0$  та телуру  $V_{\text{Te}}^0$  і однократно іонізованих вакансій телуру  $V_{\text{Te}}^{1+}$  є набагато

меншими, тому ці залежності не приведені на Рис. 2-4. Варто зазначити, що за умови справедливості прийнятої моделі розташування енергетичних рівнів вакансій, для того щоб концентрації нейтральних дефектів були співвимірними з концентраціями іонізованих, необхідно щоб рівень Фермі знаходився глибоко у дозволених зонах:  $E_V - \sim 0,8$  eV – для вакансії пловбу,  $E_C + \sim 0,7$  eV – для вакансії телуру.

Оскільки досягнути такого виродження практично неможливо, то при розрахунку дефектної підсистеми можна використовувати моделі, що не враховують нейтральних дефектів.



**Рис. 3** Залежність концентрації електронів  $n$ , дірок  $p$ , холлівської концентрації  $N_x$  і точкових дефектів  $[D]$  (1 –  $V_{Pb}^{-1}$ , 2 –  $V_{Pb}^{-2}$ , 3 –  $V_{Te}^{+2}$ ) для РbТе від тиску пари телуру  $P_{Te}$  при двотемпературному відпалі за температури  $T = 973$  К, отримана з використанням моделі в якій не враховано залежність  $m_e^*(n)$ . Криві – розрахунок, ▲ – експеримент [5].



**Рис. 4** Залежність концентрації електронів  $n$ , дірок  $p$ , холлівської концентрації  $N_x$  і точкових дефектів  $[D]$  (1 –  $V_{Pb}^{-1}$ , 2 –  $V_{Pb}^{-2}$ , 3 –  $V_{Te}^{+2}$ ) для РbТе від температури відпалу  $T$  за тиску пари телуру  $P_{Te} = 10^{-4}$  Па. Криві – розрахунок, ■ – експеримент [5].

Отримані при моделюванні більші значення енергій утворення дефектів, у порівнянні з літературними даними, можуть бути пояснені особливостями електронної підсистеми кристалів пловбу телуриду, що не завжди вдається врахувати при розрахунках. Так, зокрема, прості моделі на зразок [20], що використовувались при обчисленні енергій утворення вакансій, не враховують спін-орбітальної взаємодії, яка є суттєвою у кристалах РbТе [24]. Також при розрахунках не враховано деформації ґратки в околі дефектів, зумовлених ефектом Яна-Тейлора [1,19], що також може суттєво (на кілька десятків електрон-вольт) змінити енергію утворення іонізованих дефектів. Проте, запропонована модель досить точно описує дані холлівських вимірювань, що може бути підтвердженням її адекватності.

## Висновки

1. Запропоновано кристалохімічну модель дефектної підсистеми пловбу телуриду, яка враховує вакансії у аніонній ( $V_{Te}^0$ ,  $V_{Te}^+$ ,  $V_{Te}^{2+}$ ) та катіонній ( $V_{Pb}^0$ ,  $V_{Pb}^-$ ,  $V_{Pb}^{2-}$ ) підґратках, кожна з яких може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральному, однократно або двократно зарядженому, відповідно.
2. Встановлено, що в матеріалі насиченому пловбуом домінуючими дефектами є двократно іонізовані вакансії телуру ( $V_{Te}^{2+}$ ), а насиченому телуром – однократно і двократно іонізовані вакансії пловбу ( $V_{Pb}^-$ ,  $V_{Pb}^{2-}$ ).
3. Для якісно правильного пояснення експериментальних залежностей холлівської концентрації необхідним є врахування у моделі температурної і концентраційної залежностей ефективних мас електронів та легких дірок.
4. Теоретично розраховані концентрації вільних носіїв струму у кристалах РbТе задовільно узгоджуються з даними холлівських вимірювань у широкому інтервалі технологічних параметрів, що свідчить про адекватність запропонованої моделі точкових дефектів.

Робота виконана згідно з науковими проектами МОН України (державні реєстраційні номери: 0111U001766, 0110U000144) та Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України (державний реєстраційний номер: 0110U007674).

**Література**

- [1] Д.М. Заячук, *Физ. тех. полупроводн.* 31(2) (1997) 1692-1713.
- [2] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич, *Усп. физ. наук* 145(1) (1985) 51-86.
- [3] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запыхляк, *Термоелектрика плюмбум телуриду та його аналогів*, Плай, Івано-Франківськ, 2000, 250 с.
- [4] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк, *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$* , Плай, Івано-Франківськ, 1999, 164 с.
- [5] Д.Б. Чеснокова, М.И. Камчатка, *Неорг. матер.* 37(2) (2001) 157-164.
- [6] С.А. Немов, Ю.И. Равич, *Усп. Физ. Наук* 168(8) (1998) 817-842.
- [7] И.А. Черник, А.В. Березин, С.Н. Лыков, Е.П. Сабо, Ю.Д. Титаренко, *Письма ж. эксп. теор. физ.* 48(10) (1988) 550-553.
- [8] Y. Matsushita, *Thesis*, Stanford University, 2007.
- [9] И.К. Смирнов, Ю.И. Уханов, *Физ. тех. полупроводн.* 3(12) (1969) 1833-1836.
- [10] М.И. Виноградова, В.И. Тамарченко, Л.В. Прокофьева, *Физ. тех. полупроводн.* 9(3) (1975) 483-487.
- [11] Б.Ф. Грузинов, И.А. Драбкин, Г.Ф. Захарюгина, А.В. Матвеевко, И.В. Нельсон, *Физ. тех. полупроводн.* 13(2) (1979) 330-334.
- [12] Л.В. Прокофьева, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин, *Физ. тех. полупроводн.* 43(9) (2009) 1195-1198.
- [13] Г.А. Ахмедова, Г.З. Багиева, Н.Б. Мустафаев, З.Ф. Агаев, *Fizika* XIII(1-2) (2007) 157-159.
- [14] И.Н. Дубровская, Ю.И. Равич, *Физ. тверд. тела* 8(5) (1966) 1455-1460.
- [15] N.J. Parada, G.W. Pratt, *Phys. Rev. Lett.* 22(5) (1969) 180-182.
- [16] В.К. Семенченко, *Избранные главы теоретической физики*, Просвещение, Москва, 1966, 396 с.
- [17] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич, *Физ. тех. полупроводн.* 28(3) (1994) 369-393.
- [18] Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, *Термодинамика, статистическая физики и кинетика*, Наука, Москва, 1972, 400 с.
- [19] О.А. Панкратов, П.П. Поваров, *Физ. тверд. тела* 30(3) (1988) 880-882.
- [20] В.В. Прокопів, І.В. Горічок Л.Д. Юрчишин, *Фіз. хім. тв. тіла* 11(4) (2010) 849-852.
- [21] H. Khang, S.D. Mahanti, J. Puru, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 115432-1-18.
- [22] Ф. Крегер, *Химия несовершенных кристаллов*, Мир, Москва, 1972, 640 с.
- [23] В.П. Зломанов, А.В. Новоселова, *P-T-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген*, Наука, Москва, 1987, 208 с.
- [24] Б.А. Волков, О.А. Панкратов, А.В. Сазонов, *Физ. тех. полупроводн.* 16(10) (1982) 1734-1742.