

РАСЧЕТ ДИНАМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ $A^{IV}B^{VI}$ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ВАКУУМЕ

О. М. Браун, Г. Я. Пикус, Г. Е. Чайка

В рамках теории [1] испарения и формирования динамически равновесного состояния (ДРС) ионных кристаллов в вакууме, основанной на представлении об определяющей роли в этом процессе нейтрализации перешедших в дефектное состояние на поверхности ионов решетки, можно рассчитать динамически равновесные объемные концентрации вакансий N_A , N_B и электронов n в двухвалентных кристаллах соединений $A^{IV}B^{VI}$.

Исходя из того, что основным типом дефектов в этих кристаллах являются вакансии [2, 3] (доноры в случае металлоида, акцепторы в случае металла), которым соответствуют два локальных энергетических уровня (E_{A1} , E_{A2} , E_{B1} , E_{B2} , отсчет ведется от дна зоны проводимости), вероятность P_k состояния кристалла запишем в виде

$$P_k = Z \exp\left(-\frac{\Delta E}{\Theta}\right), \quad (1)$$

$$Z = \frac{Q_n^*}{n!} \frac{Q_p}{p!} \frac{N_A!}{N_A!(N-N_A)!} \frac{N_B!}{N_B!(N-N_B)!} \frac{N_A!}{n_{A1}!(N_A-n_{A1})!} \times \\ \times \frac{N_A!}{n_{A2}!(N_A-n_{A2})!} \frac{N_B!}{n_{B1}!(N_B-n_{B1})!} \frac{N_B!}{n_{B2}!(N_B-n_{B2})!}, \quad (2)$$

Z — количество способов, которыми N_A и N_B вакансий можно разместить по N узлам решетки, и n_{A1} , n_{A2} , n_{B1} , n_{B2} электронов — по уровням вакансий; $Q_{n,p} = g_{n,p} (2\pi m_{n,p}^* \Theta)^{3/2} / h^3$, $\Theta = kT$. Изменение энергии кристалла ΔE при переходе в дефектное состояние, выражаемое через энергии образования вакансий W_A и W_B и термического возбуждения электронов в зону проводимости с уровней дефектов E_{A1} , E_{A2} , E_{B1} , E_{B2} и из валентной зоны E_g аналогично [1], записывается в виде

$$\Delta E = N_B(W_B + E_{B1} + E_{B2} - 2E_g) + N_A W_A + n_{B1}(E_g - E_{B1}) + \\ + n_{B2}(E_g - E_{B2}) + n_{A1}(E_g - E_{A1}) + n_{A2}(E_g - E_{A2}) + nE_g. \quad (3)$$

Нахождение ДРС, соответствующего минимуму энергии кристалла [4], сводится к отысканию экстремума P_k при условии электронейтральности

$$n + n_{A1} + n_{A2} = p + (N_B - n_{B1}) + (N_B - n_{B2}). \quad (4)$$

Решение задачи по методу неопределенных множителей Лагранжа дает

$$\frac{N_A}{N} = \frac{\left(1 + \frac{n}{Q_{A1}}\right)\left(1 + \frac{n}{Q_{A2}}\right)}{\left(1 + \frac{n}{Q_{A1}}\right)\left(1 + \frac{n}{Q_{A2}}\right) + e^{W_{A1}/\Theta}}, \quad \frac{N_B}{N} = \frac{\left(1 + \frac{Q_{B1}}{n}\right)\left(1 + \frac{Q_{B2}}{n}\right)}{\left(1 + \frac{Q_{B1}}{n}\right)\left(1 + \frac{Q_{B2}}{n}\right) + e^{W_{B1}/\Theta}}, \quad (5)$$

$$Q_{A1,2} = Q_n \exp(-E_{A1,2}/\Theta), \quad Q_{B1,2} = Q_n \exp(-E_{B1,2}/\Theta), \quad n = Q_n \exp(E_g - E_g/\Theta),$$

E_0 — уровень Ферми. При этом распределение электронов по уровням дефектов подчиняется статистике Ферми—Дирака

$$n_{ik} = \frac{N_i}{1 + \frac{Q_{ik}}{n}}, \quad (i = A, B; k = 1, 2). \quad (6)$$

Подставляя (5), (6) в (4), находим динамически равновесное значение n и по (5) — N_A и N_B .

По этому методу с помощью ЭВМ рассчитано ДРС кристалла BaO. Согласно [2], при $T = 1300^\circ \text{K}$ для кристалла BaO $E_g = 4.1$ эв, $E_{A1} = 3.36$ эв, $E_{A2} = 3.1$ эв, $E_{B1} = 0.44$ эв, $E_{B2} = 0.27$ эв температурный коэффициент ширины запрещенной зоны $\alpha_g = 1 \cdot 10^{-3}$ эв·град. $^{-1}$. По аналогии с E_g температурная зависимость уровней дефектов предполагается линейной с коэффициентами $\alpha_i = \alpha_g (E_i/E_g)$.

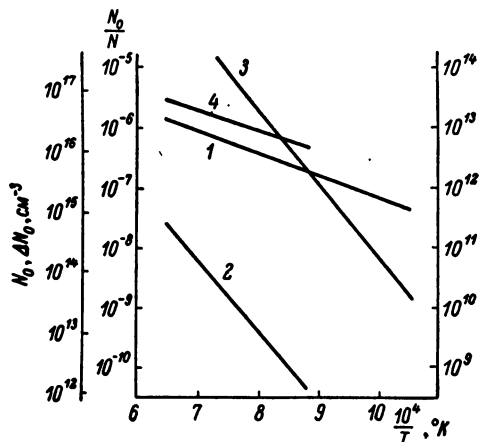


Рис. 1. 1 — температурная зависимость концентрации вакансий кислорода, 2 — разности концентраций вакансий кислорода и бария, 3 — концентрации электронов в кристалле BaO в ДРС (расчет); 4 — температурная зависимость равновесной концентрации избытка Ba в поликристаллической BaO (эксперимент, [7]).

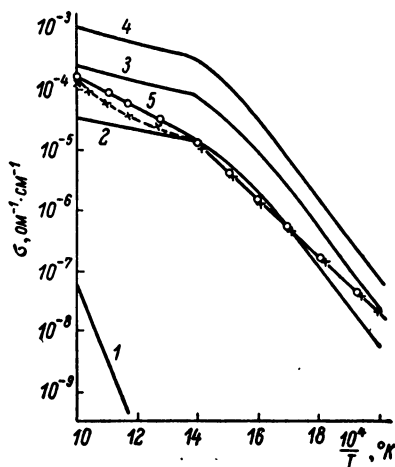


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности кристалла BaO.

1—4 — расчетная, 5 — опытная [9]; кружки — при повышении температуры, крестики — при понижении. 1 — кристалл в ДРС при каждой температуре, 2—4 — кристаллы предварительно отожжен при различных температурах ($^\circ \text{K}$): 2 — 1200, 3 — 1300, 4 — 1400.

В соответствии с [2] в расчете принято $W_{Ba} + W_O = 9$ эв, при этом по аналогии с кристаллом CdS [5] $W_{Ba} \geq W_O$: $W_{Ba} = 4.8$, $W_O = 4.2$ эв. Наконец, $m_n^* = 1.5 m_0$, $m_p^* = 3.5 m_0$, $g_n = 2$, $g_p = 6$ [2], $N = 2.38 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Результаты расчета представлены на рис. 1, 2. Как видно из рис. 1, концентрация вакансий кислорода в кристалле с увеличением температуры возрастает по закону $N_0 \sim \exp(-q/kT)$ ($q = 0.7$ эв), причем всегда $N_0 > N_{Ba}$, а $\Delta N_0 = N_0 - N_{Ba}$ с температурой растет быстрее, чем N_0 . Это означает, что с увеличением T степень отклонения кристалла от стехиометрии в сторону обогащения избытком металла возрастает в соответствии с данными о преимущественном испарении кислорода в процессе формирования ДРС окисла [6] и о концентрации избытка Ba в отожженной в вакууме BaO [7]. При этом рассчитанные значения N_0 не более чем в 2—3 раза отличаются от измеренной в [7] концентрации избытка Ba (ср. прямые 1, 2, рис. 1).

Расчетная зависимость электропроводности σ предварительно отожженного в вакууме кристалла BaO, полученная на основе расчетных данных о концентрации электронов и данных [8] о температурной зависимости их подвижности, как видно из рис. 2 (кривые 2—4), качественно и количественно (в пределах ошибки, обусловленной приближенным характером использованных в расчете параметров) близка к экспериментально измеренной [9] (кривая 5). В то же время σ кристалла, находящегося в ДРС

при каждой температуре (кривая 1), на 3—4 порядка ниже измеренной. Этот результат становится понятным, если учесть, что измерения в [9] производились после предварительного отжига кристалла при $T = 1200^\circ \text{K}$ для стабилизации его параметров.

Удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных о концентрациях вакансий и электропроводности BaO подтверждает основные положения теории [1]. Оно показывает также, что измеряемые на опыте свойства BaO в значительной мере, если не полностью, определяются собственными дефектами кристалла — вакансиями. Это позволяет объяснить ряд особенностей изменения свойств оксидного термокатада, в частности, уменьшение электропроводности оксидного слоя в течение срока службы.

Действительно, так как температура активирования катода обычно заметно выше рабочей T_p , то переход кристаллов окислов в ДРС, соответствующее T_p , согласно рис. 2, должен сопровождаться уменьшением σ .

Л и т е р а т у р а

- [1] Г. Я. П и к у с, Т. Е. Ч а й к а. Укр. физ. журн., 18, 931, 1973.
- [2] Ф. К р ё г е р. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969.
- [3] Физика и химия соединений $\text{Al}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$. М., 1970.
- [4] В. Л. В и н е ц к и й, Г. А. Х о л о д а р ь. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев, 1969.
- [5] А. И. Г у р в и ч, Р. В. К а т о м и н а, ЖФХ, 43, 72, 1969; ФТП, 5, 1351, 1971.
- [6] Г. Я. П и к у с, В. Ф. Ш н ю к о в, Б. П. Н и к о н о в. ФТТ, 10, 125, 1968.
- [7] Б. В. К о н д а к о в, П. В. К о в т у н е н к о, А. А. Б у н д е л ь. ЖФХ, 39, 2445, 1965; П. В. К о в т у н е н к о. Автореф. докт. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1973.
- [8] E. M. P e l l. Phys. Rev., 87, 457, 1952.
- [9] R. T. D o l l o f f. J. Appl. Phys., 27, 1418, 1956.

Киевский
государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило в Редакцию
18 ноября 1974 г.
В окончательной редакции
15 апреля 1975 г.