

УДК 535.3, 535.51, PACS: 78.20.C, 78.66

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів

Квазіхімічний опис нестехіометрії телуриду олова

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
76000, Івано-Франківськ, Україна*

Запропонована модель квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова із одночасним існуванням одно- і двозарядних дефектів за Шотткі. На основі аналізу умови електронейтральності знайдено залежності концентрації дефектів і носіїв струму від температури та парціального тиску пари телуру при реалізації двотемпературного відпалу.

Ключові слова: телурид олова, дефекти, квазіхімія, константи рівноваги.

Стаття постуила до редакції 12.02.2001; прийнята до друку 5.03.2001

I. Вступ

Область гомогенності телуриду олова лежить цілком на стороні надлишку телуру відносно стехіометричного складу. Тому він зберігає р-тип провідності як у матеріалах, збагачених металом, так і халькогеном, і має високу концентрацію дірок, яка зростає із збільшенням вмісту телуру. Ступінь відхилення від стехіометрії, а отже і концентрація носіїв струму, задаються умовами вирощування та обробки матеріалу (температура, тиск, склад пари). На цей час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів, що спричинюють відхилення від стехіометрії у телуриді олова [1].

У зв'язку з тим, що релаксація навколо вузла, що звільняється, має великий енергетичний ефект, вакансії в SnTe утворюються досить легко [2]. Природньо припустити, що переважаючим в даному матеріалі є дефектоутворення за Шотткі. Про це свідчать і експериментальні результати вивчення концентраційної залежності параметра ґратки і порівняння пікнометричної і рентгенівської густини [3] де був зроблений висновок

про те, що переважаючими дефектами в SnTe є вакансії олова.

Числовий розрахунок енергетичного спектра вакансій металу і халькогену, виконаний у [4], показав, що для сполук $A^{IV}B^{VI}$ вакансії металу є двократними акцепторами, а вакансії халькогену – двократними донорами. В [5] із результатів вимірювання парціального тиску пари телуру в залежності від відхилення від стехіометрії зроблено висновок, що вакансія олова двократно іонізована.

Виходячи з цього, ми вважали переважаючими атомними дефектами в SnTe одно-і двократно іонізовані вакансії олова V_{Sn}^{-} , V_{Sn}^{2-} і телуру V_{Te}^{+} , V_{Te}^{2+} .

II. Квазіхімічна модель атомних дефектів

Стехіометричний склад телуриду олова можна змінювати, задавши парціальний тиск складових компонентів (олово, телур) над твердою фазою чи температуру у методі двотемпературного відпалу [6]. Рівновагу

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

Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ – константи рівноваги, де K_0 і ΔH – величини, які не залежать від температури; P_{Te_2} – парціальний тиск пари телуру; e^- – електрони; h^+ – дірки; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно, «v» – пара.

Реакція (1) описує утворення нейтральних вакансій за механізмом Шоткі, а (2) – нейтральних вакансій свинцю при взаємодії з парою халькогену; (3)-(4) –

реакції іонізації утворених вакансій; (5) – реакція збудження власної провідності. Рівняння (6) – загальна умова електронейтральності кристала.

Знайдемо концентрацію носіїв струму, розв'язуючи систему рівнянь (1)-(6). Для цього в рівняння електронейтральності (6) підставляємо вирази для концентрації дефектів через константи рівноваги квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} :

$$\frac{2K'_a \cdot K_s}{R \cdot K_i^2} \cdot p^4 + \left(\frac{2K_a \cdot K_s}{R \cdot K_i} + 1 \right) \cdot p^3 - (R \cdot K_b + K_i) \cdot p - 2R \cdot K'_b = 0, \quad (7)$$

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см ⁻³ , Па)	ΔH , еВ
1	"0" = $V_{Te}^0 + V_{Sn}^0$	$K_s = [V_{Sn}^0] \cdot [V_{Te}^0]$	$1,1 \cdot 10^{48}*$	$2,38*$
2	$\frac{1}{2} Te_2^v = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2,v} = [V_{Sn}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17}*$	$-0,38*$
3	$V_{Te}^0 = V_{Te}^+ + e^-$	$K_a = [V_{Te}^+] \cdot n / [V_{Te}^0]$	$1,21 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2}$	$0,01$
3a	$V_{Te}^0 = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{Te}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	$0,02$
4	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^- + h^+$	$K_b = [V_{Sn}^-] \cdot p / [V_{Sn}^0]$	$1,21 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2}$	$0,01$
4a	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Sn}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Sn}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	$0,02$
5	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$	$0,18$
6	$[V_{Sn}^-] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = [V_{Te}^+] + 2[V_{Te}^{2+}] + p$			

* – ефективні значення.

Тут $R = K_{Te_2,v} P_{Te_2}^{1/2}$.

Рівняння (1)-(7) дають можливість також

визначити холлівську концентрацію дірок p_x , концентрацію електронів n , вакансій

олова $[V_{Sn}^-]$, $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^+]$, $[V_{Te}^{2+}]$:

$$\begin{aligned} p_x &= p - K_i / p; \\ [V_{Sn}^-] &= R \cdot K_b \cdot p^{-1}; \\ [V_{Te}^+] &= K_a \cdot K_S \cdot p \cdot (R \cdot K_i)^{-1}; \end{aligned}$$

$$n = K_i / p; \quad (8)$$

$$[V_{Sn}^{2-}] = R \cdot K'_b \cdot p^{-2}; \quad (9)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a \cdot K_S \cdot p^2 \cdot (R \cdot K_i)^{-1} \quad (10)$$

III. Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів

Запропонована кристалохімічна модель може бути застосована для чисельних розрахунків рівноважних концентрацій носіїв струму та концентрацій атомних дефектів у кристалах телуриду олова, якщо відомі з достатньою точністю константи рівноваги квазіхімічних реакцій та їхні температурні залежності. Ефективні значення передекспоненційних множників K_0 і ентальпій реакцій ΔH для констант K_S і $K_{Te_2, v}$ взяті із [7], а для K_a , K_b , K_i розраховували теоретично, використовуючи зонну теорію невідроджених напівпровідників. Константу рівноваги реакції іонізації дефектів визначали з формули:

$$K_b = N_v \exp(-E_a / kT), \quad (11)$$

де E_a – енергії іонізації акцепторних точкових дефектів; N_v – густина станів у валентній зоні

$$N_v = 2(2\pi m_{pd}^* kT/h^2)^{3/2}, \quad (12)$$

тут m_{pd}^* – ефективна маса дірок для густини станів

$$m_{pd}^* = (g_p^2 m_{p1} m_{p2} m_{p3})^{1/3}, \quad g_v = 4, \quad (13)$$

m_{p1} , m_{p2} , m_{p3} – компоненти тензора ефективної маси дірок, g_v – число еквівалентних екстремумів енергії.

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

Константу рівноваги реакції збудження власної провідності одержимо з виразу

$$K_i = N_c N_v \exp(-E_g/kT), \quad (14)$$

де E_g – ширина забороненої зони.

Числові значення параметрів, необхідних

для розрахунку взяті з [8].

IV. Обговорення результатів

Результати розрахунку залежностей

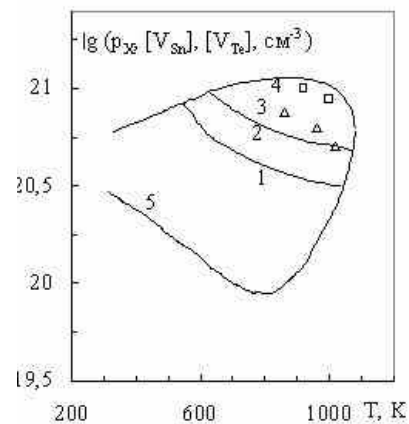


Рис. 1. Залежності холлівської концентрації дірок p від температури відпалу T_v при парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} : 1, 3 – 10 Па; 2, 4 – 100 Па; 5 – границі області гомогенності [6]; 3, 4 – експеримент.

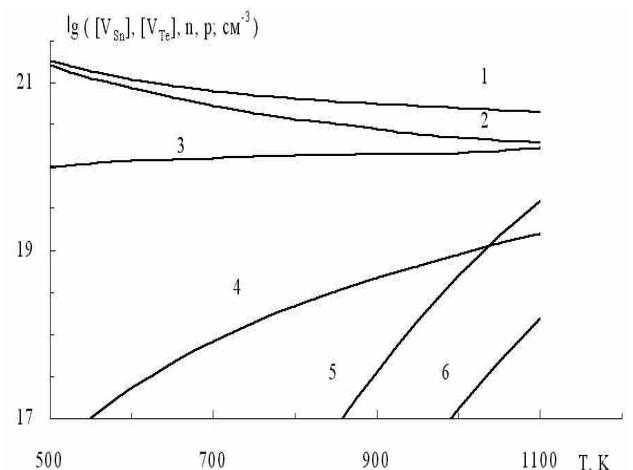


Рис. 2. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій олова $[V_{Sn}^-]$ – (2) $[V_{Sn}^{2-}]$ – (3), електронів n (4) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ – (5), $[V_{Te}^+]$ – (6) від температури відпалу T_v при парціальному тиску пари телуру $P_{Te_2} = 100$ Па.

концентрації носіїв струму і дефектів від температури відпалу і парціального тиску пари телуру наведено на рис. 1-3. З графіків видно, що в межах області гомогенності при сталому парціальному тиску пари телуру з підвищенням температури відпалу холівська концентрація дірок зменшується, що якісно узгоджується з експериментом (рис. 1). Зростання парціального тиску пари телуру при незмінній температурі відпалу

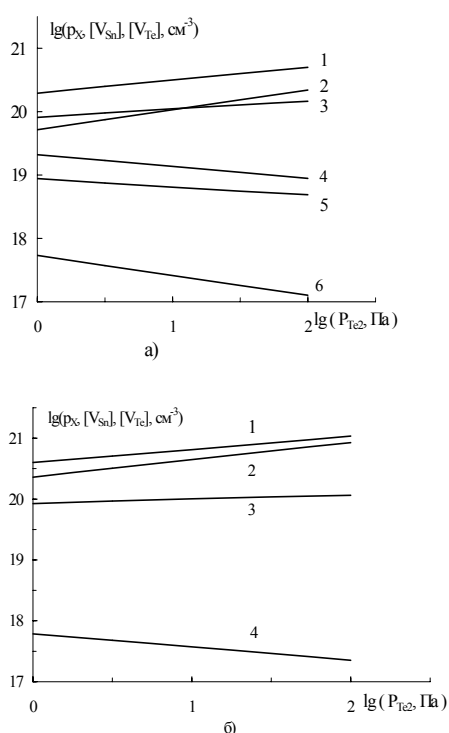


Рис. 3. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій олова $[V_{Sn}^-]$ – (2), $[V_{Sn}^{2-}]$ – (3), електронів n (4) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ – (5), $[V_{Te}^+]$ – (6) від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі відпалу:

а) – $T_b = 1000$ К, б) – $T_b = 600$ К.

призводить до зростання концентрації дірок (рис. 3). При відпалі телуриду олова в

умовах, коли матеріал насичується металом чи халькогеном, концентрація дірок визначається границями області гомогенності (крива 5 рис. 1).

Розрахунок концентрації дефектів (рис. 2, 3) показав, що в кристалах SnTe вакансії телуру $[V_{Te}^+]$ і $[V_{Te}^{2+}]$ утворюються в незначних кількостях. Тому концентрація носіїв струму визначається вакансіями олова, як однократно, так і двократно іонізованими $[V_{Sn}^-]$ і $[V_{Sn}^{2-}]$. Концентрація однократно іонізованих вакансій олова із збільшенням температури спадає, а двократно іонізованих зростає і при температурах, близьких до температури плавлення, значення концентрацій обох видів дефектів вирівнюється. При нижчих температурах переважають однократно заряджені вакансії олова $[V_{Sn}^-]$.

V. Висновки

Розроблена модель квазіхімічних реакцій дефектоутворення в кристалах телуриду олова при двотемпературному відпалі у припущенні одночасного існування одно- і двократно іонізованих вакансій олова і телуру.

Одержано аналітичні вирази для визначення концентрації дірок p , електронів n та вакансій олова $[V_{Sn}^-]$, $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^+]$, $[V_{Te}^{2+}]$ через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} .

Показано, що в кристалах SnTe концентрація носіїв струму визначається вакансіями олова, як однократно, так і двократно іонізованими $[V_{Sn}^-]$ і $[V_{Sn}^{2-}]$.

- [1] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Івано-Франківськ: "Плай" (2000).
- [2] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровский. Вільні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // *Укр. фіз. журн.*, **36(11)**, сс. 1692-1713 (1991).

- [3] В.Л. Кузнецов. Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств в системе Sn-Te // *Неорганические материалы*, **32(3)**, сс. 261-272 (1996).
- [4] Б.А.Волков, О.А. Панкратов. Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ // *Ж. Эксперим. и теор. физики*, **75(4)**, сс. 1362-1379 (1978).
- [5] R. F. Brebrick, A.J. Strauss // *J. Chem. Phys.* **41(1)**, p. 197 (1964).
- [6] В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. *P-T-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген*. М.: Наука. 208 с. (1987).
- [7] В.П. Зломанов, А.М. Гаськов. Собственные и примесные дефекты в соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ // *Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: Новые методики, легирование, критерии функциональной пригодности материалов*, Новосибирск, сс. 116-133 (1984).
- [8] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . М.: Наука. 194 с. (1975).

D.M. Freik, V.V. Prokopiv

Quazychemistry Exposition of Nonstochiometry Tin Telluride

*Physics-chemical institute at the Vasyl Stefanyk Precarpathian University,
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000*

The offered model of quazychemistry reactions of natural nuclear defects formation in tin telluride crystals with simultaneous existence one and two-charging defects behind Schottky. On the basis of the analysis of a requirement of an electroneutrality the dependence of defects concentration both carriers of current from temperature and fractional pair pressure of a tellurium is found at embodying of two-temperature annealing.