

УДК:535.3, 535.51

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, В.В. Борик, Я.І. Дроняк
**Кристалохімія власних атомних дефектів
у кристалах телуриду олова**

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
76000, Івано-Франківськ, Україна, E-mail: prk@pu.if.ua*

Запропонована модель квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова у припущенні одночасного існування двозарядних дефектів за Шотткі та чотиризарядних вакансій олова.

Одержано аналітичні вирази для визначення холлівської концентрації дірок p_x , концентрації дірок p і електронів n , вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ через константи квазіхімічних реакцій їх утворення K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} .

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

Стаття поступила до редакції 16.08.2001; прийнята до друку 2.10.2001

I. Вступ

В нелегованому телуриді олова тип і концентрація вільних носіїв заряду зумовлені власними точковими дефектами кристалічної ґратки: вакансіями металу і халькогену та міжвузловими атомами [1,2]. Ступінь відхилення від стехіометрії визначається умовами вирощування та обробки матеріалу (температура, тиск, склад пари). Характерною особливістю телуриду олова є те, що він зберігає p -тип провідності у матеріалах, збагачених як металом, так і халькогеном і має високу концентрацію дірок, яка зростає із збільшенням вмісту телуру. Максимальна протяжність області гомогенності спостерігається при 800-900 К: від 50,0 до 50,85 ат. % Те [3]. На цей час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів, які визначають відхилення від стехіометрії в телуриді олова.

У зв'язку з тим, що релаксація навколо вузла, що звільняється, має великий енергетичний ефект, вакансії в SnTe

утворюються досить легко [2]. Про це свідчать і експериментальні результати вивчення концентраційної залежності параметра ґратки і порівняння пікнометричної і рентгенівської густини [4]. Природно припустити, що переважаючим в даному матеріалі є дефектоутворення за Шотткі.

Числовий розрахунок енергетичного спектра вакансій металу і халькогену, виконаний у [5] показав, що для сполук $A^{IV}B^{VI}$ вакансії металу є двократними акцепторами, а вакансії халькогену – двократними донорами. Про міжвузловий атом олова в SnTe є суперечливі дані, а міжвузловий Te, скоріше, електро-нейтральний. За даними мессбауерівської спектроскопії частина атомів олова може бути в чотирьохвалентному стані Sn^{4+} [7]. Вилучення таких атомів з кристалічної ґратки може призвести до утворення чотирикратно іонізованих вакансій олова V_{Sn}^{4-} .

Метою даної роботи є вивчення природи і зарядового стану власних атомних

дефектів, що утворюються у кристалах SnTe при двотемпературному відпалі, методами квазіхімічного моделювання.

II. Квазіхімічна модель атомних дефектів

Термічний відпал кристалів у парах халькогену проводився за методикою двотемпературного відпалу [8]. 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 Шоттки, 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.

Рівняння (1)-(6) дають можливість визначити концентрацію дірок p через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} :

$$(R = K_{Te_2,v} \cdot P_{Te_2}^{1/2})$$

$$Ap^6 + Bp^5 - Cp^3 - Dp^2 + Fp = 0. \quad (7)$$

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (cm^{-3} , Па)	ΔH , eV
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
4б	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{4-} + 4h^+$	$K''_b = [V_{Sn}^{4-}] \cdot p^4 / [V_{Sn}^0]$	$2,14 \cdot 10^{64} \cdot T^6$	0,04
5	$0 = e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$	0,18
6	$4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$			

* – ефективні значення.

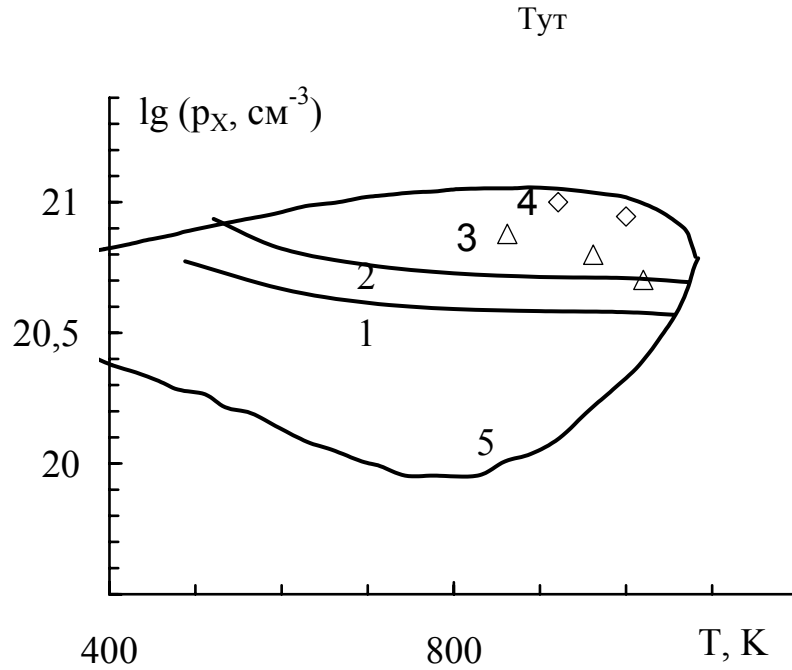


Рис. 1. Залежності холлівської концентрації дірок p_x від температури відпалу T_B при парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} : 1,3 – 10 Па; 2,4 – 100 Па; 5 – границі області гомогенності [3]; 3,4 – експеримент.

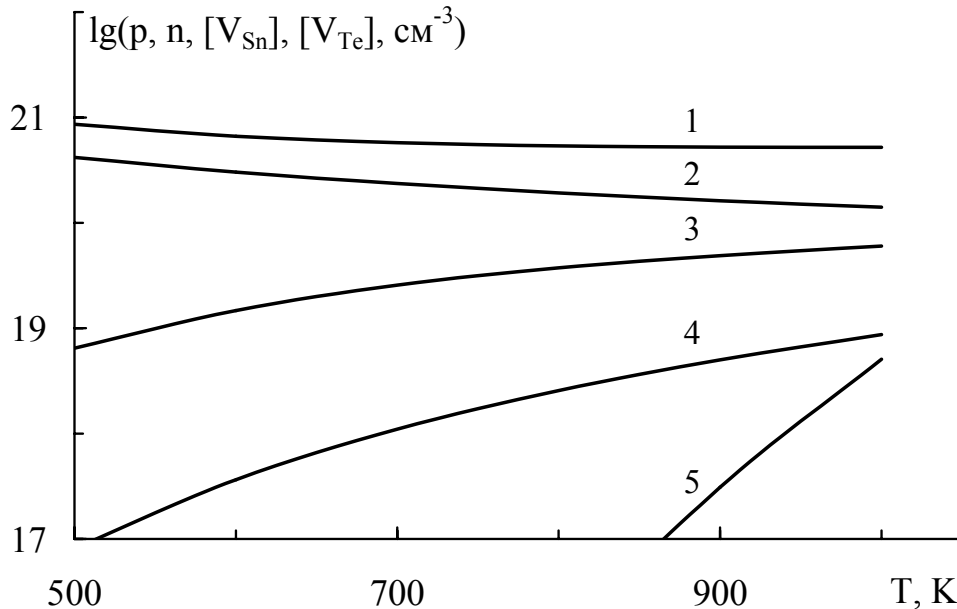


Рис. 2. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (2), $[V_{Sn}^{4-}]$ (3), електронів n (4) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (5), від температури відпалу T_B при парціальному тиску пари телуру $P_{Te_2}=100$ Па.

$$A = 2K'_a \cdot K_S \cdot (K_i^2 \cdot R)^{-1};$$

$$B = 1;$$

$$C = K_i + R \cdot K_b; \quad (8)$$

$$D = 2K'_b \cdot R;$$

$$F = 4K''_b \cdot R.$$

Рівняння (1)-(7) дають можливість також визначити холлівську концентрацію дірок p_X , концентрацію електронів n , вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$:

$$p_X = p - K_i / p, \quad n = K_i / p; \quad (9)$$

$$[V_{Sn}^{2-}] = R \cdot K'_b \cdot p^{-2}; \quad (10)$$

$$[V_{Sn}^{4-}] = R \cdot K''_b \cdot p^{-4}; \quad (11)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a \cdot K_S \cdot p^2 \cdot (R \cdot K_i^2)^{-1}. \quad (12)$$

Запропонована модель квазіхімічних реакцій 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. Значення передекспоненційних множників K_0 і ентальпій реакцій ΔH для констант K_S , $K_{Te_2,V}$ взяті із [6], а для K'_a , K'_b , K_i із [9].

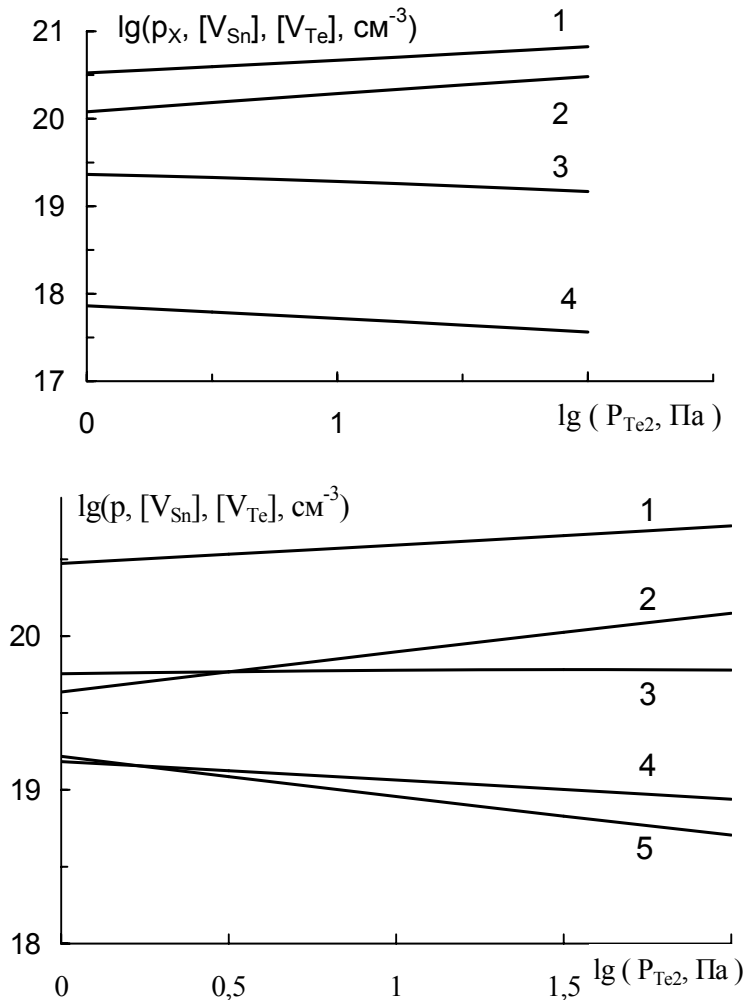


Рис. 3. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (2), $[V_{Sn}^{4-}]$ (3), електронів n (4) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (5) від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі відпалу:

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

III. Обговорення результатів

Результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури відпалу і парціального тиску пари телуру наведено на рисунках 1-3.

Встановлено, що у межах області гомогенності з підвищенням температури відпалу холлівська концентрація дірок зменшується, що узгоджується з експериментом (рис. 1). Зростання парціального тиску пари телуру при незмінній температурі відпалу 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 (рис. 1). Розрахунок концентрації дефектів показав, що у кристалах SnTe вакансії телуру $[V_{Te}^{2+}]$ утворюються у незначних кількостях і концентрація носіїв струму визначається в основному вакансіями олова. Причому, концентрація $[V_{Sn}^{2-}]$ із збільшенням температури спадає, а $[V_{Sn}^{4-}]$ зростає і при температурах близьких до температури плавлення значення концентрацій обох типів дефектів вирівнюється. При нижчих температурах переважають двократно

заряджені вакансії олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (рис. 2).

Підвищення парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при незмінній температурі відпалу призводить до зростання концентрації дірок (рис. 3). При цьому зростає концентрація двократно $[V_{Sn}^{2-}]$ іонізованих вакансій олова, а концентрація чотирикратно іонізованих вакансій $[V_{Sn}^{4-}]$ спадає.

IV. Висновки

1. Розроблені моделі квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів різного зарядового стану в кристалах телуриду олова.

2. Одержано аналітичні вирази для визначення холлівської концентрації дірок p_x , концентрації дірок p , електронів n та вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$, $[V_{Te}^{2-}]$ через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} .

3. Показано, що в SnTe вакансії телуру утворюються у незначних кількостях і концентрація носіїв струму, в основному, визначається вакансіями олова, як дво-, так і чотирикратно іонізованими: $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$.

- [1] 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. (2000).
- [2] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // *УФЖ*, **36**(11), сс. 1692-1713 (1991)
- [3] В.Л. Кузнецов Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств в системе Sn-Te // *Изв. РАН Неорган. материалы*. **32**(3), сс. 261-272 (1996)
- [4] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. (1975).
- [5] 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).
- [6] 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, Ч.П. сс. 116-133 (1984).
- [7] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин, А.В. Ермолаев, С.М. Иркаев. Электрическая активность изоэлектронной примеси германия в халькогенидах свинца // *ФТП*, **31**(3), сс. 381-383 (1997)
- [8] В.П. Зломанов. *P-T-x – диаграммы двухкомпонентных систем*. МГУ, М. (1980).
- [9] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів Квазіхімічний опис нестехіометрії телуриду олова // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(2), сс. 223-227 (2001).

D.M. Freik, V.V. Prokopiv, V.V. Boryk, Y.I. Dronyak
**Crystallochemistry of Own Atom Defects on
Lead Telluride Crystals**

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University,
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: prk@pu.if.ua*

The offered model of quasychemistry reactions of natural nuclear defects formation in tin telluride crystals with simultaneous existence one and two-charging defects behind Schottky four-charging tin vacancies.

It is receive analytic formulas to Hall hall concentration p_x , hall concentration p and electron concentration n , tin vacancies $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$ and tellurium $[V_{Te}^{2+}]$ above constants quasychemistry reactions of their formation K and parcial pressure of tellurium vapour P_{Te_2} .