ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С. 281-284

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 2, № 2 (2002) P. 281-284

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

В.В. Прокопів

Квазіхімічний опис власних атомних дефектів телуриду олова

Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника, вул. Шевченка,57, Івано-Франківськ, 76000 Україна

Методом моделювання за допомогою квазіхімічних реакцій описано утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова у припущенні існування 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. Уточнено значення констант відповідних реакцій.

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

Стаття поступила до редакції 12.02.2001; прийнята до друку 5.03.2001

I. Вступ

Ступінь відхилення від стехіометрії у нелегованому телуриді олова визначається власними точковими дефектами кристалічної гратки: вакансіями металу і халькогену та міжвузловими атомами [1]. Характерною особливістю телуриду олова є те, що він зберігає p-тип провідності у матеріалах, збагачених як металом, так і халькогеном. На цей час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів у цьому матеріалі.

У зв`язку з тим, що релаксація навколо вузла, що звільняється, має великий енергетичний ефект, вакансії в SnTe утворюються досить легко [2]. Природно припустити, що переважаючим в даному матеріалі є дефектоутворення за Шотткі. Числовий розрахунок енергетичного спектра вакансій металу і халькогену, виконаний у [3] показав, що для сполук $A^{IV}B^{VI}$ вакансії металу є двократними акцепторами, а вакансії халькогену – двократними донорами. Виходячи з цього, ми вважали переважаючими атомними дефектами в SnTe двократно іонізовані вакансії олова V_{Sn}^{2-} і телуру 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 [4]. 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

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K_0,(см$^{-3}$, Па)		ΔH, еВ	
			[7]		[7]	
1	$"0" = V_{Te}^0 + V_{Sn}^0$	$K_S = \left[V_{Sn}^0\right]\cdot\left[V_{Te}^0\right]$	$1{,}1\cdot10^{48}$*	$4{,}3\cdot10^{51}$*	2,38*	4,9*
2	$\frac{1}{2}Te_2^V = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2,V} = \left[V_{Sn}^0\right]\cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$4{,}0\cdot10^{17}$*	$1{,}1\cdot10^{17}$*	-0,38*	-0,67*
3	$V_{Te}^0 = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = \left[V_{Te}^{2+}\right]\cdot n^2 / \left[V_{Te}^0\right]$	$1{,}2\cdot10^{43}$*	$1{,}46\cdot10^{32}\cdot T^3$	0,28*	0,02
4	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = \left[V_{Sn}^{2-}\right]\cdot p^2 / \left[V_{Sn}^0\right]$	$1{,}2\cdot10^{43}$*	$1{,}46\cdot10^{32}\cdot T^3$	0,28*	0,02
5	$"0" = e^- + h^+$	$K_i = n\cdot p$	$3{,}0\cdot10^{44}$*	$3{,}66\cdot10^{31}\cdot T^3$	0,63*	0,18
6	$2\left[V_{Sn}^{2-}\right] + n = 2\left[V_{Te}^{2+}\right] + p$					

* – ефективні значення.

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 Шотткі, 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} :

$$Ap^4 + Bp^3 - Cp - D = 0. \qquad (7)$$

Тут

$$A = 2K'_a\, K_S (K_{Te_2,V} K_i^2 P_{X_2}^{1/2})^{-1};$$
$$B = 1; \qquad C = K_i; \qquad (8)$$
$$D = 2K'_b\, K_{Te_2,V} P_{Te_2}^{1/2}.$$

На основі співвідношень (1)-(8) можна визначити також, концентрацію дірок p, концентрацію електронів n, холлівську концентрацію дірок p_X та вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$:

$$p_X = p - K_i / p \qquad n = K_i / p \qquad (9)$$
$$[V_{Sn}^{2-}] = K'_b\, K_{Te_2,V} P_{X_2}^{1/2} \cdot p^{-2}; \qquad (10)$$
$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a\, K_S \cdot p^2 (K_{Te_2,V} K_i^2 P_{Te_2}^{1/2})^{-1}. \qquad (11)$$

III. Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів

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. Розрахунок залежності холлівської концентрації дірок p_X від температури відпалу T_B за константами рівноваги взятими із [7] дав значне розходження із експериментом [9]. Тому нами була зроблена спроба уточнити значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у телуриді олова.

Значення передекспоненційних множників K_0 і ентальпій реакцій ΔH для констант K_a, K_b, K_i розраховували теоретично, використовуючи зонну теорію невироджених напівпровідників. Константу рівноваги реакції іонізації дефектів визначали з формули:

$$K_b = N_v \exp(-E_a / kT), \qquad (12)$$

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

$$N_v = 2(2\pi\, m_{pd}^* kT/h^2)^{3/2}, \qquad (13)$$

тут m_{pd}^* – ефективна маса дірок для густини станів $m_{pd}^* = (g_v^2 m_{p1} m_{p2} m_{p3})^{1/3}$, $g_v = 4$; m_{p1}, m_{p2},

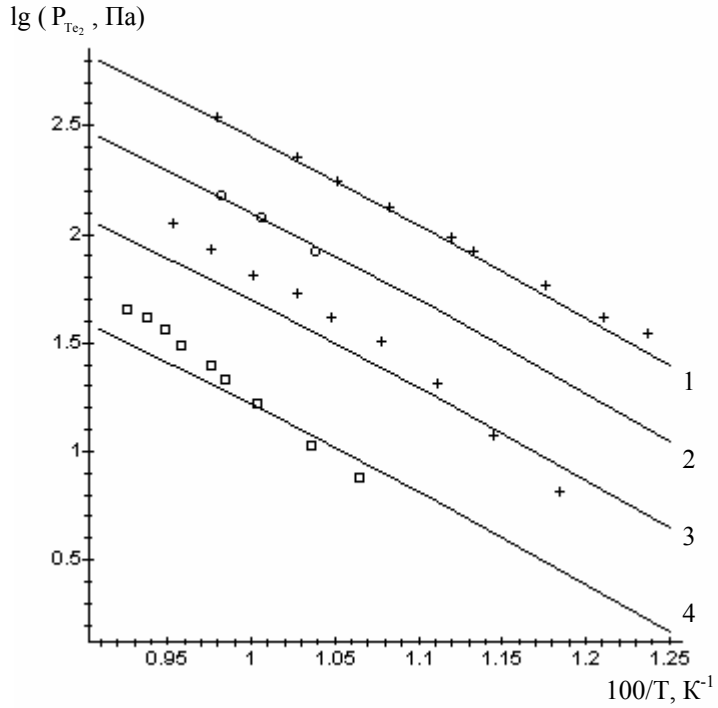

Рис. 1. Залежність парціального тиску пари телуру від температури для кристалів SnTe складу p(см$^{-3}$): 1 – $1{,}00\cdot10^{21}$; 2 – $8{,}82\cdot10^{20}$; 3 – $7{,}56\cdot10^{20}$; 4 – $6{,}30\cdot10^{20}$ [5].

m_{p3} – компоненти тензора ефективної маси дірок.

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

Константу рівноваги реакції збудження власної провідності одержимо з виразу

$$K_i = N_c N_v \cdot \exp(-E_g/kT), \qquad (15)$$

де E_g – ширина забороненої зони.

Числові значення параметрів, необхідних для розрахунку, взяті з [8].

Константи K_S і $K_{Te_2,V}$ знаходили апроксимуючи експериментальні залежності логарифма парціального тиску телуру від оберненої температури (рис.1). Знайдені, таким чином, ефективні значення K_0 і ΔH для констант K_S і $K_{Te_2,V}$ наведені в таблиці.

IV. Обговорення результатів

Результати розрахунку залежності холлівської концентрації дірок p_X від температури відпалу T_B при сталому парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} за знайденими значеннями констант наведені на рис. 2. З графіків видно, що в межах області гомогенності при сталому парціальному тиску пари телуру з підвищенням температури відпалу холлівська концентрація дірок зменшується, що якісно узгоджується з експериментом (рис. 2). Причому, крива розрахована за уточненими значеннями констант значно краще корелює із експериментальними точками, ніж крива розрахована за константами взятими із [7]. При відпалі телуриду олова в умовах, коли матеріал

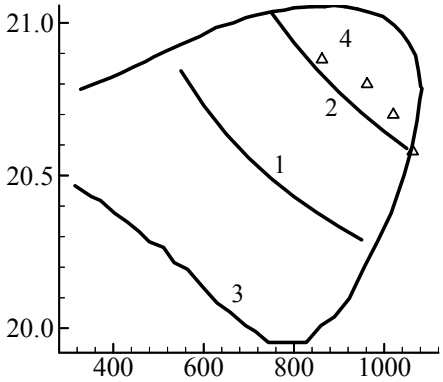

Рис. 2. Залежності холлівської концентрації дірок p_X від температури відпалу T_B при парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} =10 Па: 1 – константи рівноваги взяті із [7]; 2 – константи рівноваги розраховані в даній роботі; 3 – границі області гомогенності [3]; 4 – експеримент [5].

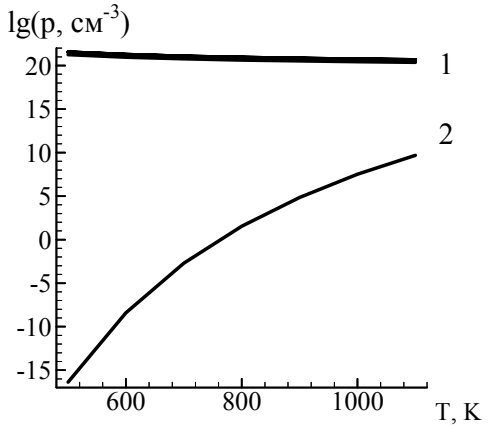

Рис. 3. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (1) та вакансій теллуру $[V_{Te}^{2+}]$ (2) від температури відпалу T_B при парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} =10 Па.

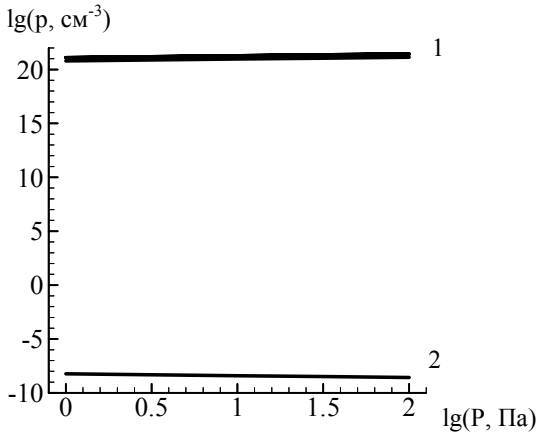

Рис. 4. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (1) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (2) від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі відпалу T_B = 600 К.

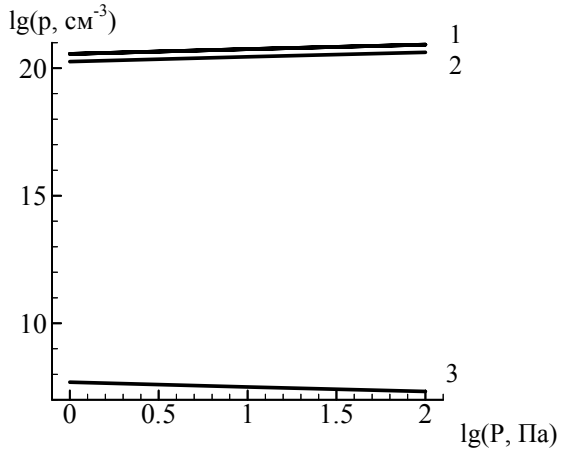

Рис. 5. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (3) від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі відпалу T_B = 1000 К.

насичується металом чи халькогеном, концентрація дірок визначається границями області гомогенності (рис. 2 – крива 3).

Результати розрахунку концентрації дефектів і носіїв струму в залежності від температури відпалу T_B при сталому парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} і від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при сталій температурі відпалу T_B за знайденими значеннями констант наведені на рис. 3-5.

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 $[V_{Sn}^{2-}]$. Із збільшенням температури відпалу T_B при сталому парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} концентрація вакансій олова зменшується, що призводить до зниження концентрації дірок.p

Підвищення парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при незмінній температурі відпалу T_B призводить до зростання концентрації дірок p (рис. 4-5), що зумовлено зростанням концентрація іонізованих вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$.

V. Висновки

За допомогою квазіхімічних реакцій описано дефектоутворення в кристалах телуриду олова при двотемпературному відпалі у припущенні існування двозарядних дефектів за Шотткі.

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

Уточнено значення констант квазіхімічних реакцій утворення дефектів у телуриді олова. Показано, що в кристалах SnTe концентрація носіїв струму визначається вакансіями олова $[V_{Sn}^{2-}]$, а вакансії телуру $[V_{Te}^{2+}]$ утворюються у незначних кількостях.

Автор висловлює вдячність професору **Фреїку Д.М**. за постановку задачі досліджень та обговорення їх результатів.

В.В Прокопів *– кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла.*

[1] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галущак, 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 електронного спектра полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ // *Ж. Эксперем. 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-x-диаграмы 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).

[9] В.В. Прокопів. Модель квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова. // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика*. **3**, сс. 66-69. (2000)

V.V. Prokopiv

Quasychemical Description of Tin Telluride Own Atom Defects

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

The offered model of quasychemistry reactions of own atom defects formation in tin telluride crystals with simultaneous existence 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. It is specify value equilibrium constants of corresponding reaction.