

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](mailto: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  $\Delta H$  – 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  $P_{Te_2}$ :

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

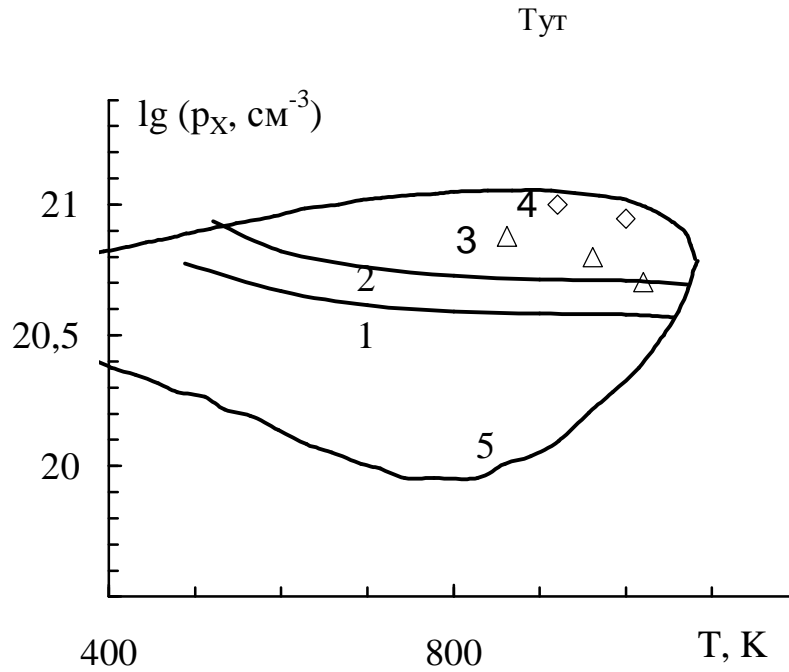
$$Ap^6 + Bp^5 - Cp^3 - Dp^2 + Fp = 0. \quad (7)$$

Таблиця

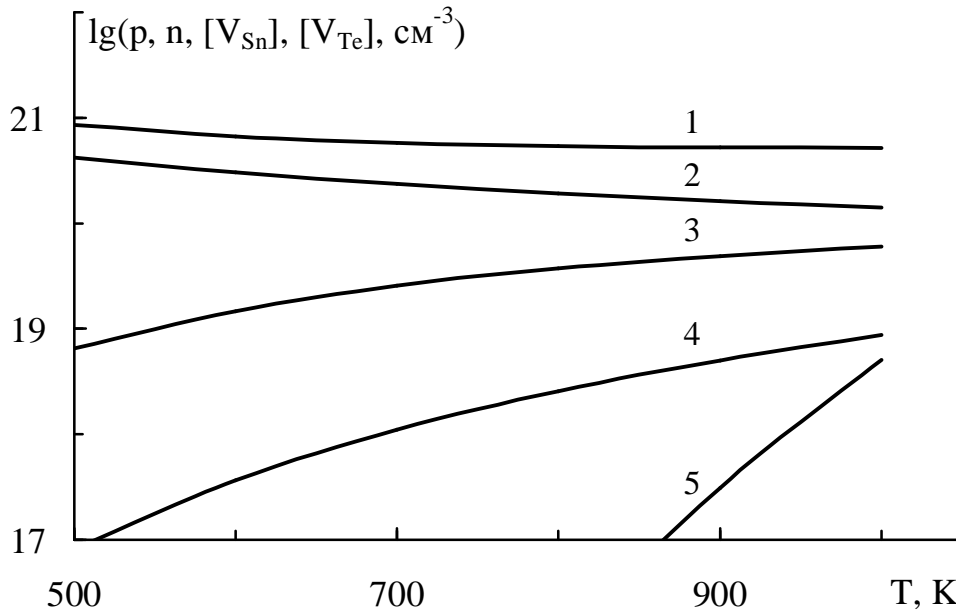
Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	$K^0$ , ( $cm^{-3}$ , Па)	$\Delta H$ , 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.

$$\begin{aligned}
 A &= 2K'_a \cdot K_s \cdot (K_i^2 \cdot R)^{-1}; \\
 B &= 1; \\
 C &= K_i + R \cdot K_b; \\
 D &= 2K'_b \cdot R; \\
 F &= 4K''_b \cdot R.
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

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  $[V_{Te}^{2+}]$ :

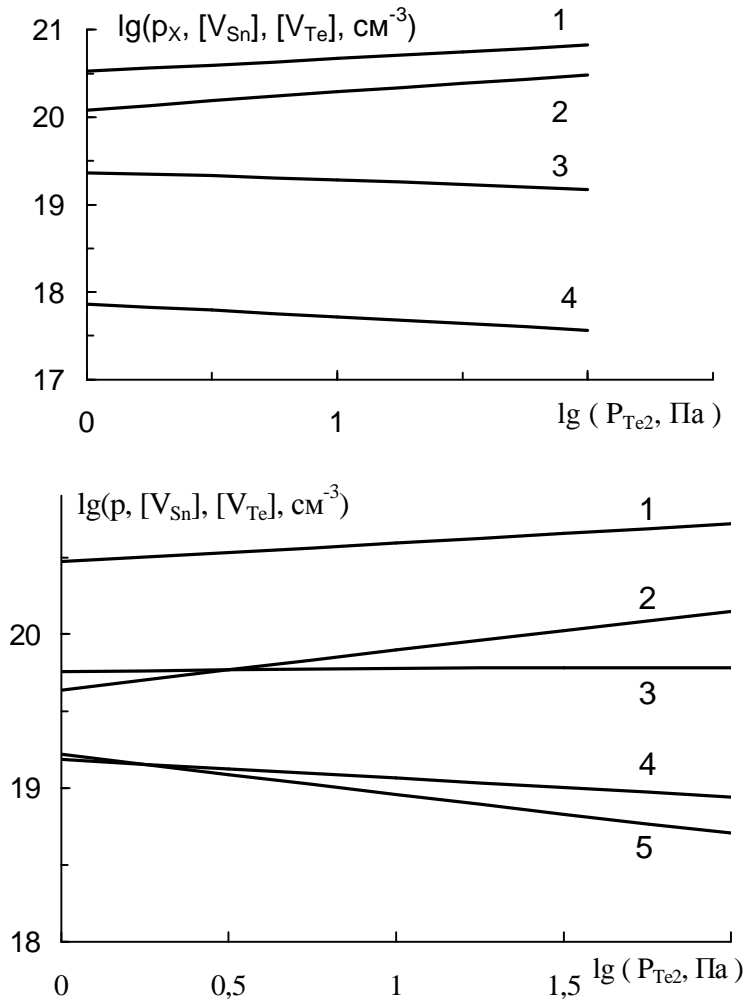
$$p_x = p - K_i / p, \quad n = K_i / p; \tag{9}$$

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

$$[V_{Sn}^{4-}] = R \cdot K''_a \cdot p^{-4}; \tag{11}$$

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

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  $\Delta H$  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](mailto: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 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  $P_{Te_2}$ .