**В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів**

ТЕЛУРИД ОЛОВА

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Івано-Франківськ

2002

УДК 539.2

ББК 22.373.1

Ш 83

**В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів** Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. За заг. ред. заслуженого діяча науки і техніки України, доктора хімічних наук, професора **Фреїка Д.М.** – Івано-Франківськ: Плай, 2002. – 152 с.

У монографії висвітлено результати експериментальних та теоретичних досліджень фазових діаграм рівноваги бінарної системи олово-телур, області гомогенності телуриду олова. Звернено увагу на термодинамічні властивості і квазіхімію дефектів, а також структуру енергетичних зон і кінетичні властивості SnTe.

Окремі розділи монографії присвячені методам вирощування тонких плівок SnTe, впливу технологічних факторів на їх структуру та електричні властивості. Розглянуто особливості формування дефектної підсистеми в плівках телуриду олова у процесі парофазної епітаксії, радіаційного впливу, при окисленні.

Для наукових та інженерно-технічних працівників з проблем фізичного матеріалознавства, викладачів, аспірантів, магістрантів відповідних спеціальностей вузів.

Рекомендовано до друку Вченою радою Прикарпатського університету імені Василя Стефаника (*протокол № 5 від 15.02.2002 р*).

Рецензенти:

доктор фізико-математичних наук, професор **Рогачова** **О.І.**

доктор фізико-математичних наук, професор **Матвєєва Л.О.**

## ISBN 966-640-098-7

## © В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, 2002

## © Видавництво „Плай” Прикарпатського університету імені Василя Стефаника вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна тел. (0342) 59-60-51

[Введите цитату из документа или краткое описание интересного события. Надпись можно поместить в любое место документа. Для изменения форматирования надписи, содержащей броские цитаты, используйте вкладку "Средства рисования".]

ЗМІСТ

|  |  |
| --- | --- |
| Передмова | 5 |
| **І. Фазова діаграма рівноваги бінарної системи**  **олово-телур** | 7 |
| 1.1. *T-x*-проекція *p-T-x*-діаграми *Sn-Te* | 7 |
| 1.2. *р-Т*-проекція *p-T-x*- діаграми *Sn-Te* | 10 |
| 1.3. Термодинамічні властивості системи *Sn-Te* | 13 |
| 1.4. Асоціація і активність компонентів у розплавах  системи *Sn-Те* | 18 |
| 1.5. Особливості фазових перетворень у системі *Sn-Те*  при надлишковому охолодженні | 21 |
|  |  |
| **ІІ. Фізико-хімічні властивості телуриду олова** | 26 |
| 2.1. Система *Sn-Те* в області сполуки *SnTe* | 26 |
| 2.2. Концентраційні залежності властивостей у області  гомогенності *SnTe* | 31 |
| 2.3. Розрахунок границь області гомогенності  телуриду олова | 35 |
| 2.4. Кристалічна структура телуриду олова | 38 |
| 2.5. Концентрація заряджених точкових дефектів  телуриду олова в області гомогенності | 39 |
|  |  |
| **ІII. Термодинамічні властивості телуриду олова** | 45 |
| 3.1. Термодинамічні властивості твердої фази  системі *Sn-Te* | 45 |
| 3.2. Термодинамічні властивості твердого телуриду  олова | 47 |
| 3.3. Тиск пари телуриду олова | 50 |
| 3.4. Квазіхімія власних атомних дефектів у кристалах  телуриду олова | 56 |
|  |  |
| **ІV. Зонна структура телуриду олова** | 64 |
| 4.1. Поверхня Фермі *SnTe* | 64 |
| 4.2. Структура енергетичних зон *p-SnTe* | 67 |
| 4.3. Розрахунок зонних параметрів телуриду олова | 72 |
| 4.3.1. Метод приєднаних плоских хвиль | 72 |
| 4.3.2. Метод емпіричного псевдопотенціалу | 75 |
| 4.3.3. *K-p* збурення | 80 |
| **V. Кінетичні властивості кристалів телуриду олова** | 86 |
|  |  |
| **VІ. Тонкі плівки телуриду олова. Методи вирощування.  Структура.** | 96 |
| 6.1. Одержання плівок телуриду олова термічним  випаровуванням у вакуумі | 96 |
| 6.2. Вирощування плівок з парової фази методом  гарячої стінки | 98 |
| 6.3. Структура епітаксійних плівок телуриду олова | 99 |
| 6.4. Вплив термічного відпалу на реальну структуру  епітаксійних плівок телуриду олова | 104 |
| 6.5. Структура плівок телуриду олова, підданих  радіаційному опроміненню | 110 |
|  |  |
| **VІІ. Атомна дефектна підсистема і електричні   властивості плівок телуриду олова** | 115 |
| 7.1. Вплив технологічних факторів у методі гарячої  стінки на електричні параметри плівок *SnTe* | 115 |
| 7.2. Квазіхімічний опис дефектоутворення у плівках   телуриду олова при вирощуванні з парової фази | 117 |
| 7.3. Дефектоутворення у плівках телуриду олова під  впливом радіаційного опромінення | 125 |
| 7.4. Процеси окислення плівок телуриду олова в  атмосфері кисню | 128 |
|  |  |
| **Література** | 133 |

## ПЕРЕДМОВА

Телурид олова привертає увагу дослідників завдяки своїм оригінальним властивостям.

Область гомогенності сполуки *SnTe* повністю зміщена на боці телуру, і вона достатньо широка (*~ 1 ат.% Te*). Це обумовлює тільки діркову провідність матеріалу і високу концентрацію носіїв струму. (*~ 1020 см-3*).Легуванням не вдається подолати величезну кількість власних атомних дефектів – переважно вакансій олова, октаедричних порожнин кристалічної кубічної структури типу кухонної солі. Яка природа цих дефектів, які їх енергетичні рівні і зарядовий стан? Встановлено, що в енергетичному спектрі *SnTe* рівень вакансії телуру розміщений у валентній зоні, тому він буде не донором, як у халькогенідів свинцю, а акцептором. Вакансії у вузлах кристалічної гратки *SnTe* утворюються легше, ніж у телуриді свинцю внаслідок того, що релаксація навколо вузла, що звільняється в телуриді олова, дає більший енергетичний ефект.

При пониженні температури в *SnTe* проходить структурний фазовий перехід із структури *NaCl* у ромбічну модифікацію, яка мало чим відрізняється від кубічної. В телуриді олова спостерігається надпровідність ІІ роду. Критична температура *Тс* сильно залежить від концентрації дірок, найбільша досягнута величина *Тс ~ 0,3 К*. За типом хімічного зв’язку телурид олова відноситься до полярних напівпровідників з оптичною шириною забороненої зони при *300 К* *Еg = 0,2 еВ*. Зв’язок змішаний, іонно-ковалентний-металічний.

Особливою властивістю *SnTe* є висока граткова поляризованість (*ε0* *~ 103* і більше) і відчутна (на порядок і більше) відмінність між статичною і високочастотною діелектричними проникностями. Згідно зі співвідношеннями Ліддана-Санса-Теллера ця властивість пов’язана з різницею між частотами поздовжніх і поперечних  довгохвильових оптичних фононів і існуванням м’якої поперечної моди. Частота м’якої моди зменшується (і *ε0*  підвищується ) при пониженні температури. Це призводить до переходу в сегнетоелектричну фазу. Температура цього фазового переходу також чутлива і до концентрації носіїв струму. Для найбільш чистих кристалів *SnTe* вона складає *~ 100 К*.

Телурид олова дивує і тим, що кулонівське розсіювання носіїв струму на іонізованих центрах (дефектах) незначне. Через високу діелектричну проникність матеріалу іонізовані центри розсіюють носії, головним чином, своєю центральною частиною, розміри якої мають порядок атомних. Це й обумовлює достатню рухливість носіїв струму при низьких температурах навіть у зразках із великою концентрацією дефектів. Основними механізмами розсіювання в *SnTe* при не достатньо низьких температурах є розсіювання на акустичних фононах і полярне розсіювання на оптичних фононах.

Цікавою у телуриді олова є й енергетична структура. Поверхня Фермі складається з витягнутих уздовж *<111>* еліпсоїдів обертання, які викривлені відростками, витягнутими вздовж *<100>* (від країв еліпсоїдів до точки ∑). Рівень Фермі знаходиться глибоко у валентній зоні, поверхня Фермі велика, що ускладнює дослідження зонних спектрів. В *SnTe* екстремуми валентної зонирозміщені вище екстремумів зони провідності . Тобто, на відміну від телуриду свинцю, має місце інверсія головних екстремумів електронної й діркової зони.

Можна ще й далі вести мову про оригінальність телуриду олова. Але про це все детально – в основному тексті монографії.

Окремі розділи і параграфи монографії підготували: заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор Д.М. Фреїк, (передмова, розділи I, ІV, VI); кандидат фізико-математичних наук В.М. Шперун (розділи ІІ і V); кандидат фізико-математичних наук В.В. Прокопів (розділи ІІІ, VIІ).

**Розділ І**

ФАЗОВА ДІАГРАМА РІВНОВАГИ БІНАРНОЇ СИСТЕМИ ОЛОВО-ТЕЛУР

Фазова діаграма рівноваги бінарної системи *Sn-Te* досліджена у багаточисельних статтях [1-91], подана у монографічних дослідженнях [92-96], а з врахуванням останніх результатів, представлена у огляді (*рис. 1.1*) [97].



Рис. 1.1. Розраховані *р-Т-, р-х-* і *Т-х-*проекції *рзаг-Т-х-*діаграми стану системи *SnTe* [97].

## *T-x*-проекція *p-T-x*-діаграми *Sn-Te*

Координати лінії ліквідусу на *T-x-*проекції діаграми стану системи *Sn-Te* побудовані методами диференційного термічного аналізу [6, 56, 66, 72], термічного аналізу [1, 2, 7], вимірюванням е.р.с. електрохіміч­ної комірки [56, 66], розчиненням кристалів [48, 79], вимірюванням питомого опору [61] і калориметрично [17, 24, 66]. Результати робіт [1, 7, 17, 24, 48, 56, 66, 70, 72] є найбільш надійними і добре узгоджуються між собою. У ряді робіт в області складів *20-35 ат. % Те* спостерігаються значні розбіжності для температур ліквідусу, що досягають *40 К* (*рис. 1.2*).



Рис. 1.2. *Т-х-*проекція системи *Sn-Te* за даними [66] (1), [17, 24] (2), [72] (3), [6] (4), [1] (5), [48] (6), [61] (7), [70] (8), [50] (9), [2] (10); лінії – розрахунок роботи [98].

Розчинність *Те* у твердому олові при *473 К* складає *0,11 ат. % Те*, а при *298 К* – *0,07 ат. % Те* [4]. Розчинність *Sn* у твердому телурі при кімнатній температурі не перевищує *0,01 ат. %* [29]. У ряді робіт проведений розрахунок діаграми стану і термодинамічних даних у системі *Sn-Te* у наближенні квазірегулярних асоційованих [76], регулярних асоційованих [74], квазіідеальних [71] розчинів у рідкій фазі, а також у рамках формальної математичної моделі [86]. Експериментальні і розрахункові дані по координатах нонваріантних і особливих точок у системі *Sn-Te* подані в *табл. 1.1*.

Система *Sn-Te* характеризується двома евтектичними рівновагами: *L = (Sn) + SnTe* і *L = SnTe* *+* *(Те)*. *SnTe* утворює з оловом вироджену евтектику. Склад евтектики експериментально не встановлений, температура евтектичної горизонталі визначена в [1, 2, 7, 61, 66], найбільш надійним значенням є *505,16±0,1 К* [7]. Температура евтектичної горизонталі з боку телуру дорівнює *673-677 К* [1, 7, 56, 61, 66]. Найбільш надійними даними є температури евтектики *674,46±0,1 К* [5] і склад *86,0±1,0 ат*. % *Те* [56].

У роботах [74, 76, 86] за результатами самоузгоджених розрахунків фазової діаграми і термодинамічних властивостей розраховані координати евтектик у системі *Sn-Te*. Результати розрахунків [74, 76, 86] наведені в *табл. 1.1*.

***Таблиця 1.1***

Координати нонваріантних і особливих точок у системі олово-телур [97].

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Реакція | *Т,* *К* | *Те,* *ат %* | | Дже-рело | При-мітка |
| *L* | *SnTe* |
| *L⇔β-Sn* | *505,12* | *0* | *–* | [31] | I |
| *L⇔β-Sn + SnTe* | *504,5* | *–* | *–* | [2] | II |
|  | *506* | *–* | *–* | [61] | III |
|  | *505,16±0,1* | *–* | *–* | [7] | II |
|  | *504,56* | *0,01* | *50,0* | [74,32] | IV |
|  | *505,01* | *0,01663* | *50,00* | [76] | IV |
|  | *505,05* | *0,002* | *–* | [86] | IV |
|  | *505,0* | *0,032* | *50,12* | [97] | IX |
| *L⇔SnTe* | *1069* | *–* | *–* | [1] | II |
|  | *1054* | *–* | *–* | [2] | II |
|  | *1077* | *–* | *–* | [2] | V |
|  | *1079,1±0,3* | *50,4* | *50,4* | [7] | II |
|  | *–* | *50,4* | *50,4* | [21] | VI |
|  | *1079* | *–* | *–* | [61] | III |
|  | *1082±1* | *–* | *–* | [66] | V |
|  | *1079±3* | *–* | *–* | [66] | VII |
|  | *–* | *50,42* | *50,42* | [33] | VIII |
|  | *1079,0* | *50,44* | *50,44* | [74,32] | IV |
|  | *1077,3* | *50,34* | *50,34* | [76] | IV |
|  | *1080,1* | *–* | *–* | [86] | IV |
|  |  | *50,65* | *50,65* | [34] | IV |
|  | *1079,6* | *50,45* | *50,45* | [97] | IX |
| *L⇔Sn+ SnTe* | *677* | *–* | *–* | [1] | II |
|  | *666* | *–* | *–* | [2] | II |
|  | *674,46±1* | *–* | *–* | [7] | II |
|  | *676,0±0,1* | *86,0* | *–* | [56] | V, VII |
|  | *674* | *85,0* | *50,83* | [74,32] | IV |
|  | *674,2* | *85,54* | *50,44* | [76] | IV |
|  | *674,2* | *86,1* | *–* | [86] | IV |
|  | *674,3* | *85,9* | *50,78* | [97] | IX |
| *L⇔Te* | *722,72* | *100* | *–* | [31] | I |

## Примітка. І – рекомендовано; ІІ – термічний аналіз; ІІІ – вимірювання питомого опору; IV – розрахунок; V – диференціальний термічний аналіз; VІ – мікроструктурний аналіз; VІІ – метод електрохімічних комірок; VІІІ – локальний рентгеноспектральний аналіз; ІХ – розрахунок згідно [97].

## 1.2. *р-Т*-проекція *p-T-x*- діаграми

Склад пари в системі *Sn-Te* визначений масспектрометрично у роботах [13, 58]. Переважаючими в парі є молекули *SnTe* і *Те2*, парціальні тиски інших компонентів пари (*SnTe2, Sn2Te2, Sn2Te3, Sn*) на декілька порядків менші [13, 58]. Телурид олова сублімує інконгруентно [10], склад зразка при випаровуванні збагачується в приповерхневому шарі оловом [34, 58]. Проте кількість олова, що виділяється при сублімації, незначна (менше *0,3 мас. %* при випаруванні *95 %* зразка [34]), тому сублімацію можна розглядати як квазіконгруентну [34, 95].

Температурну залежність парціального тиску молекул *SnTe* над твердим телуридом олова вимірювали методами випарування з комірки Кнудсена [59, 28-34], оптичного поглинання [10, 85] і масспектрометрично [13, 27]; над розплавами парціальний тиск молекул *SnTe* визначали методом оптичної густини [10, 85] і масспектрометрично [7]. Результати подані в *табл. 1.2*. Найбільш надійними є дані [39, 85].

Температурні залежності парціального тиску пари *Те2*, що відповідають лінії трифазної рівноваги, досліджувані методом оптичної густини [10, 85]. У [66] методом е.р.с. виміряні хімічні потенціали олова для широкої області складів розплаву. З цих даних інтегруванням рівняння Гіббса-Дюгема розраховані активності телуру. Розрахунок лінії трифазової рівноваги на -*Т*-проекції з величин активностей телуру [66] дає значення парціального тиску  на *10-12 %* вищі, ніж дані [10, 85].

На *рис. 1.3* наведена -*Т*-проекція фазової діаграми системи *Sn-Te* із розрахованими у роботі [97] лініями трифазної рівноваги і температурних залежностей тиску пари телуру над рідкою і твердою фазами. Лінії *на рис. 1.3*, що знаходяться всередині кривої трифазової рівноваги, розраховані зі значень парціальної енергії Гіббса телуру твердого *SnTe*. Результати розрахунку -*Т*-проекції у роботі [97] узгоджуються з експериментальними даними [10, 85].

У роботах [54, 81, 87] розраховані температурні залежності парціального тиску пари телуру над кристалами стехіометричного складу (*50,00 ат. % Те*), які відповідають *р-n*-переходу в *SnTe* (*табл. 1.3*), що не реалізується на практиці. У *табл. 1.3* подано також розраховане з роботи [87] рівняння для тиску пари телуру в умовах мінімуму загального тиску в системі . Ця залежність зображена на *рис. 1.3* і лежить поза областю існування сполуки, що вказує на інконгруентний характер сублімації *SnTe.* У *табл. 1.4* наведені деякі константи рівноваги за участю парової фази у системі *Sn-Te.*



Рис. 1.3. -*Т*-проекція *р-Т-х-*діаграми системи *SnTe;* пунктирна лінія – експериментальні результати [10, 86] (для складів всередині області гомогенності *Sn1-хTeх,* де *х*= *0,504* (1), *0,505* (2), *0,506* (3), *0,507* (4), *0,508* (5), приведено дані роботи [10]; суцільні лінії – розрахунок [97] (цифрами вказані рівноважні з парою склади рідкої і твердої фаз в атомних долях телуру) [97].

***Таблиця 1.2***

Температурні залежності тиску пари молекул *SnTe* над твердим і рідким телуридом олова (*lg(p, Па) = -А/Т + В*) [97].

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ΔT, K* | *А* | *В* | *ΔsH (298 K) кДж/моль* | | Джерело | Примітка |
| II закон | III закон |
| *848-1004* | *9817,3* | *11,134* | *99,16±1,0* | *111,71±3,1* | [5] | I |
| *792-933* | *11211±258* | *12,678* | *111,92±3,1* | *111,50±3,1* | [9] | I |
| *800-1079* | *10190±260* | *11,506±0,26* | *103,76±2,1* | *–* | [10] | II |
| *830-990* | *10143* | *11,655* | *103,13±2,1* | *110,25±2,9* | [13] | III |
| *943-1063* | *11273* | *11,463* | *113,8* | *–* | [27] | III |
| *879-968* | *9478±20* | *10,948±0,22* | *95,81±2,1* | *110,04±3,1* | [28] | I |
| *800-1026* | *11360±182* | *12,782±0,15* | *113,80±2,1* | *–* | [34] | I |
| *1010-1079* | *11355±58* | *12,7470* | *–* | *–* | [85] | II |

*Продовження таблиці 1.2*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ΔT, K* | *А* | *В* | *ΔsH (298 K) кДж/моль* | | Джере-  ло | Приміт-ка |
| II закон | III закон |
| *<1079* | *–* | *–* | *111,09±4,1* | *–* | [47] | IV |
| *<1079* | *11072,5* | *12,506* | *–* | *–* | [83] | IV |
| *<1079* | *–* | *–* | *110,25±4,2* | *–* | [11] | IV |
| *1079-1176* | *7840±300* | *9,245±0,26* | *–* | *–* | [10] | II |
| *1063-1139* | *9581,7* | *9,879* | *–* | *–* | [27] | I, III |
| *1079-1245* | *8967,1* | *10,535* | *–* | *–* | [85] | II |
| *>1079* | *9160,6* | *10,734* | *–* | *–* | [83] | IV |

Примітка. І – ефузійний метод Кнудсена; ІІ – оптичне поглинання пари; ІІІ – мас-спектрометричний метод; IV – рекомендовано [97].

***Таблиця 1.3***

Параметри для розрахунку  для ліній на *-Т-* проекції системи *Sn-Te* [97].

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Лінія | *А* | *В* | *С* | Джерело |
| *LTeV* | *6099,23* | *9,8757* | *0* | [84] |
| *STeV* | *8485,0* | *13,6487* | *-6,81577* | [84] |
| *p = n* | *20120* | *16,836* | *0* | [54] |
| *p = n* | *16294,8* | *12,54* | *0* | [83, 81] |
| *p = n* | *18723* | *13,4032* | *0* | [87] |
| *pmin* | *15182,4* | *10,756* | *0* | [87] |

***Таблиця 1.4***

Параметри для розрахунку константи рівноваги *lgK = -A/T + B* в системі *Sn-Te* [97].

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Реакція | А | В | Джерело |
| 1. *SnL = SnV* | *15115±340*  *15311,3* | *10,01±0,38*  *10,2509* | [94]  [88] |
| 2. | *23020±670*  *22942,5*  *22773,6* | *17,488±0,1*  *17,3019*  *17,134* | [94]  [85]  [87] |
| 3. | *11587,5* | *4,5549* | [85] |

## Термодинамічні властивості системи *Sn-Te*

Для розрахунку набору самоузгоджених термодинамічних даних у бінарній системі *Sn-Te* рідку фазу і бінарну сполуку *SnTe* розглядали як протяжні фази, для компонентів (*Sn* і *Те*) при відсутності взаємної розчинності [65]. Для надлишкової енергії Гіббса протяжної фази (*α*) використовували представлення у вигляді ряду по температурі й концентрації з невідомими коефіцієнтами  [97]:

, (1.1)

де *Fn(x)* і *Km(Т)* – члени рядів по концентрації і по температурі, *х* – атомна частка телуру у фазі *α, М* і *N* – число членів ряду. У якості концентраційних функцій використовували ортогональні на відрізку *[0, 1]* поліном Редліха-Кістера *Fn(x)=(1-2х)n-1*, а для температурних функцій – ряд

 (1.2)

Диференціюючи (1.1), можна одержати ряди для надлишкових ентропії, теплоємності і ентальпії фази *α*:

 (1.3)

 (1.4)

 (1.5)

а також вирази для надлишкових парціальних величин:

 (1.6)

 (1.7)

де  – надлишкова інтегральна властивість відповідного компонента.

Теплота плавлення сполуки *ΔmН(x,T)* знаходиться за формулою

 (1.8)

де  – різниця стандартних ентальпій *і-го* компонента у рідкій і твердій фазах,  і  – невідомі коефіцієнти для рідкої і твердої фаз. Стандартна енергія Гіббса утворення протяжної твердої фази виражається як

 (1.9)

де  – різниця стандартних хімічних потенціалів *і-го* компонента у конденсованих фазах при температурі *Т*.

Умови хімічної рівноваги двох протяжних фаз (*l*) і (*s*) у бінарній системі можна записати у вигляді системи рівнянь:

, (1.10)

де *хl* і *хs* – склади рівноважних фаз. Умови рівноваги твердих компонентів із розплавом виражаються у вигляді:

 (1.11)

Таким чином, для одержання набору самоузгоджених термодинамічних даних бінарної системи необхідно розрахувати невідомі коефіцієнти  і . Так як для розрахунку використовуються експериментальні дані, отримані різними методами і з різною точністю, то необхідно для кожної експериментальної точки ввести ваговий коефіцієнт, що визначає вплив даної точки на результат розв’язку. Задача знаходження невідомих коефіцієнтів може бути легко зведена до розв’язку визначеної системи лінійних рівнянь із ваговими множниками. Ліва частина кожного рівняння буде являти собою величину, відому з експериментальних даних по фазовій діаграмі або з виміру термодинамічних властивостей системи, а права частина бути лінійною функцією невідомих коефіцієнтів  і . Розв'язавши систему рівнянь відносно цих невідомих коефіцієнтів, можна за формулами (1.1), (1.3)-(1.11) розрахувати взаємно узгоджені температурні залежності термодинамічних властивостей твердої й рідкої фаз, а також умови фазових рівноваг у системі.

Систему рівнянь розв’язували методом перетворення Хаусхолдера [65], вагові коефіцієнти для експериментальних значень вибирали обернено пропорційно величині похибки виміру, або вказаної автором, або отриманої в результаті експертної оцінки точності експериментальних величин.

Для розрахунку використано такі експериментальні дані для рідкої фази: парціальні енергії Гіббса олова і телуру [10, 50, 56, 63, 66, 89], ентальпії змішування [24, 38, 69, 73], парціальні ентальпії олова і телуру [37, 43, 66, 73], теплоємності розплаву [62]; для твердої фази: ентальпію плавлення [10, 36, 51, 64], ентальпію і енергію Гіббса утворення *SnTe* [3, 17, 19, 24, 37, 40, 46, 51, 85], парціальні енергії Гіббса телуру [10], а також координати лінії ліквідусу [1, 7, 17, 24, 48, 56, 66, 70, 71] і солідусу [7, 12, 16, 32, 88].

Температури плавлення чистих елементів взято з [78], ентальпії плавлення і теплоємності рідких і твердих елементів – із [42]. Мінімальна нев’язка апроксимації отримана при використанні семи концентраційних і двох температурних функцій для рідкої фази і чотирьох концентраційних і трьох температурних функцій для сполуки, стандартний стан – чисті рідкі елементи. Розраховані коефіцієнти  і  мають такі значення:

*n m = I m = 2 n m = I m = 2*

*1 -91814,0684 28,222824 5 -270252,3859 185,040337*

*2 44550,9235 -24,863954 6 33963,2710 6,105606*

*3 179891,2380 -107,312596 7 138658,5779 -98,58852*

*q r = l r = 2 r = 3*

*1 -153845,3557 -9,2518678 -15,9987316*

*2 2180973,509 -16149,8587 -2391,90689*

*3 234454194,5 -1697520,24 249735,708*

*4 7467216820 -56879489,0 8410302,94*

В *табл. 1.5* і *1.6* наведені розраховані значення деяких термодинамічних функцій системи.

***Таблиця 1.5***

Значення термодинамічних функцій розплаву у системі *Sn-Te* при *1080 К (в кДж/моль)* [97].

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *Те, ат. %* | *-ΔGf(Sn)* | *-ΔHf(Sn)* | *-ΔG(Te)* | *-ΔН(Те)* |
| *10* | *548,1* | *-479,4* | *55635,4* | *29900,2* |
| *20* | *1762,9* | *-1095,7* | *48399,3* | *36765,2* |
| *30* | *2750,2* | *-7674,0* | *45439,6* | *56709,2* |
| *40* | *6508,4* | *-7029,5* | *38745,9* | *56533,3* |
| *50* | *17132,7* | *11815,8* | *25981,7* | *34091,2* |
| *60* | *33587,7* | *41315,9* | *12520,1* | *9830,3* |
| *70* | *48558,0* | *60234,7* | *4295,6* | *-815,7* |
| *80* | *55138,8* | *58510,7* | *1953,2* | *-479,8* |
| *90* | *58734,4* | *55025,2* | *1386,8* | *-290,5* |

***Таблиця 1.6***

Значення термодинамічних функцій твердого *Sn1-хTeх* при *х = 0,504* (в *кДж/моль*) [97].

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *Т, К* | *-ΔfG0(T)* | *-ΔfH0(T)* | *H(T)-H(298 K)* |
| *300* | *29491,6* | *29309,6* | *48,28* |
| *400* | *29558,0* | *29280,4* | *2311,3* |
| *500* | *29622,6* | *29343,9* | *5298,1* |
| *600* | *29032,7* | *29221,6* | *7923,2* |
| *700* | *28416,8* | *29223,4* | *10679,6* |
| *800* | *26846,5* | *29474,2* | *13639,3* |
| *900* | *24972,9* | *29687,7* | *16649,3* |
| *1000* | *23075,4* | *29901,2* | *19673,2* |
| *1079* | *21561,2* | *30069,9* | *22070,1* |

Термодинамічні властивості рідкої фази в системі *Sn-Te* вивчені достатньо докладно в роботах [10, 17, 24, 37, 38, 43, 50, 56, 4, 63, 66, 69, 73, 85, 89]. У [56, 63, 66] шляхом вимірювання е.р.с. електрохімічних комірок визначені температурні залежності парціальної енергії Гіббса   
олова в рідкій фазі в інтервалі складів *10-100 ат. % Те* при температурах від *673* до *1150 К*. З цих даних у [56, 63, 66] були розраховані значення парціальних ентальпій і ентропій олова і телуру, а також ентальпії й ентропії змішання в системі *Sn-Te* при *1100 К*. Парціальні ентальпії телуру й олова в рідкій фазі визначені також калориметрично в [17, 24, 37, 43] в інтервалі температур *725-775 К*. Парціальні енергії Гіббса телуру в рідкій фазі визначені з вимірювань парціального тиску пари телуру над розплавами в роботах [50] (*1281 К*, *55-95 ат. % Те*), [85, 89] (*1079-1250 К, 48,81; 50,41; 51,80* і *55,01 ат. % Те*).



Рис. 1.4. Ентальпія змішування за даними [66] (1), [73] (2), [63] (3), [69] (4), [77] (5) і енергія Гіббса змішування за даними [6] (6), [73] (7), [63] (8) у системі *Sn-Te*; лінії – розрахунок при *1080 К* [97].

Ентальпія змішування у системі *Sn-Te* визначена калориметрично в роботах [17, 27] (*725, 750, 775 К*, *0-1,765 ат. % Те*), [73] (*1140 К, 0-100 ат. % Те*), [69] (*1100 К, 0-80 ат. % Те*), результати вимірювань методом е.р.с. [63, 66], представлені на *рис. 1.4*. Лініями на *рис. 1.4* зображені розраховані у роботі [97] ентальпія змішування і енергія Гіббса змішування у системі *Sn-Te* при *1080 К*.

У [83] виміряна густина розплавів у системі *Sn-Te* при *693-1273 К*, обчислений надлишковий об’єм рідкої фази позитивний з максимумом в області складу сполуки.

## Асоціація і активність компонентів у розплавах системи *Sn-Тe*

Для опису системи *Sn-Тe* важливими є дані про асоціацію компонентів у рідкій фазі. У роботі [70] для вивчення цього питання запропонована методика (*рис. 1.5*).

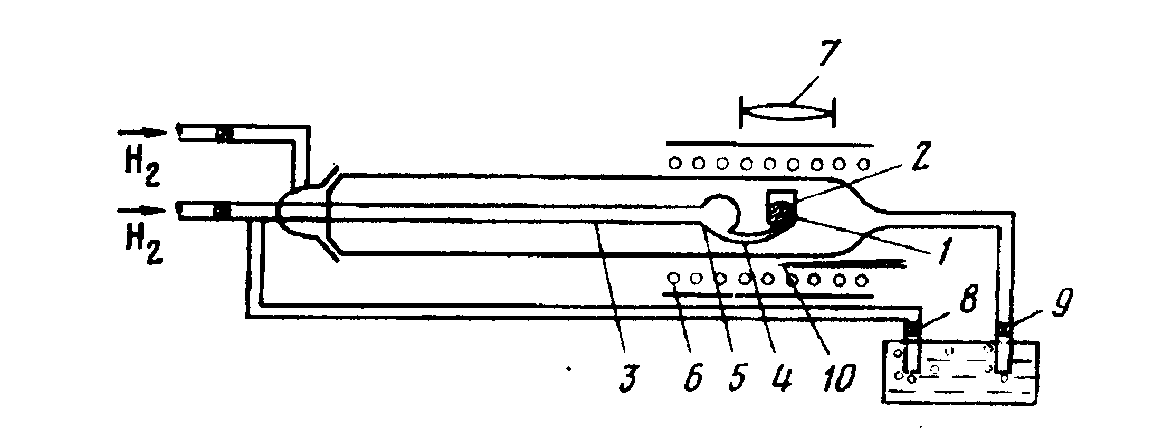


Рис. 1.5. Схема пристрою для вимірювання ліквідусів [70].

Наважки телуру й сполуки 1 завантажувалися у чашечку 2 кварцового тримача 3, що з’єднана з резервуаром 5 через капіляр 4 діаметром менше *1 мм*, розташований на дні чашечки*.* Тримач поміщався у реактор із високочистого кварцу з намотаним на нього нагрівачем 6 із ніхромового дроту. Зверху на пічку надітий кварцовий екран. Спостереження за зразком ведеться через мікроскоп із великою фокусною відстанню 7. Крани 8 і 9 дозволяють змінювати напрямок потоку водню через тримач і за рахунок цього переводити розплав із чашечки 2 у резервуар 5 і навпаки. При цьому частинки твердої фази залишаються у чашечці 2і їх видно у мікроскоп. Підвищуючи температуру і регулярно зливаючи розплав із чашечки через капіляр, можна встановити точку плавлення взятої наважки.

Виміри ліквідусів проводилися при температурах до *873 К*. При більш високих температурах відбувається швидке випаровування телуру й зміна складу розплаву. Після досліду зразок зважувався. Зміна маси дає кількість телуру, що випарувався. Це дозволяє визначати склад рідкої фази, що відповідає вимірюваній температурі ліквідусу. Водень очищався дифузією через мембрану з паладієвого сплаву. Температура задавалася й підтримувалася (із точністю *±0,5 К*) за допомогою прецизійного терморегулятора *ПИТ-3Б*. Термопара градуювалася по точці плавлення телуру *722,8 К* [6]. Градієнт температури на ділянці, де розташовувалася наважка, складав *< 0,5 К/см*. Точність виміру температури ліквідусу складала *±1 К*. Для побудови ліквідус системи *Sn-Te* використовувалися результати, отримані з телуридом олова, відпаленим у присутності олова. Результати вимірювань ліквідусів наведені у *табл. 1.7*.

***Таблиця 1.7***

Результати вимірювання розчинності олова у телурі [70].

|  |  |
| --- | --- |
| *Т, К* | *хТе* |
| *SnTe* | |
| *698* | *0,849* |
| *703* | *0,840* |
| *707* | *0,832* |
| *725* | *0,825* |
| *765* | *0,788* |
| *808* | *0,752* |
| *814* | *0,742* |
| *840* | *0,720* |

Для опису системи *Sn-Te* потрібні відомості про компоненти, що присутні у розплаві і про параметри взаємодії між ними. Для бінарних регулярних розчинів коефіцієнт активності компонента *γ1* пов'язаний із його мольною долею *x1*

*RTlnγ1 = ϕ(1 - x1)2,* (1.12)

де *ϕ* – параметр взаємодії між компонентами у розчині. У загальному випадку *ϕ* може бути функцією виду

*ϕ*  *= а - bT*. (1.13)

Відповідно до уявлень, покладених в основу при виведенні співвідношень, що описують регулярні розчини, *а* і *b* не залежать від температури і невеликі за абсолютною величиною, що і спостерігається експериментально для великого числа бінарних систем. Ці відомості можна використовувати в якості критеріїв придатності моделі розплаву.

Моделі цілком дисоційованого розплаву й розплаву, що містить комплекси *Те2*, не дають лінійної залежності параметрів взаємодії від температури. Найбільш задовільною є модель, що припускає присутність двох компонентів у розплаві з надлишком металу: *SnTe*, *Sn*. У розплавах із надлишком телуру присутні компоненти *SnTe* і *Те*. Для основних компонентів розплаву значення *ϕ* можна визначити за ліквідусами бінарних систем. Результати розрахунку параметрів взаємодії *ϕ* компонентів наведені на *рис. 1.6* [70].



Рис. 1.6. Температурні залежності параметрів взаємодії бінарних систем: 1 *– SnTe-Te*, 2 – *Sn-SnTe* [70].

Оскільки відомі коефіцієнти активності компонентів для бінарних розплавів, а також зміна вільної енергії утворення твердого *SnTe* і його теплота плавлення, то можна оцінити ступінь дисоціації сполуки у розплаві

. (1.14)

Такий розрахунок був проведений і знайдено, що дисоціація стає суттєвою тільки при наближенні температури до точки плавлення сполуки і відповідає значенням *xTe= xSn= 4,7 %* при *1079 К*. Дисоціацією *SnTe* у розплавах нехтували (при низьких температурах це припущення витримується достатньо строго, деяку помилку воно може внести тільки при температурах, що наближаються до температури плавлення телуриду олова).

**1.5. Особливості фазових перетворень у системі *Sn-Те* при   
надшвидкому охолодженні**

За останні два десятиліття інтенсивно розвивається новий напрямок одержання метастабільних напівпровідникових матеріалів шляхом затвердіння розплавів при надвисоких (більш *106 К/с*) швидкостях охолодження. Великі початкові переохолодження й інтенсивний відвід тепла від фронту кристалізації викликають істотні структурні зміни (у порівнянні з рівноважними повільно закристалізованими сплавами), що підвищують хімічну однорідність і різко покращують фізико-хімічні властивості матеріалів. Це дозволяє створювати матеріали з необхідними характеристиками на принципово новій технологічній основі [99-101]. З цього погляду великий інтерес представляє вивчення можливостей одержання нових матеріалів у системах із напівпровідниковими сполуками, що конгруентно плавляться [102].

У роботі [98] досліджено структури сплавів системи *Sn-Те*, отриманих при швидкостях охолодження розплавів до *107-108К/с*.

Сплави системи *Sn-Те*, що містять *10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 75, 80, 82, 84, 85, 86, 88, 90* і *95* *ат.% Те*, синтезували шляхом безпосереднього сплавлення компонентів, взятих у необхідній кількості, у відкачаних до *1,3×10-4Па* і відпаяних кварцових ампулах. У якості вихідних матеріалів для приготування сплавів використовували олово марки "*ОВЧ*" і телур марки "*Екстра*" – обидва компоненти чистотою не менше *10-5 мас. %*. Компоненти сплавляли при *1173 K* після *4*-годинної витримки розплавів при цій температурі. Після сплавки ампулу зі зразком переносили у холодну воду або охолоджували на повітрі. Отримані таким шляхом сплави піддавалися перекристалізації при надвисоких швидкостях охолодження порядку *107-108 К/с* у спеціальному вакуумному кристалізаторі, конструкція якого докладно описана в [103].

В основу методики надшвидкого охолодження покладений відомий принцип "розмазування" краплі розплаву на внутрішній поверхні мідного циліндра, що швидко обертається [103]. У роботі [98] методика була вдосконалена шляхом установки на внутрішній поверхні тепловідвідного циліндра, двох мідних вкладишів, розташованих паралельно до осі циліндра. Показано, що при наявності вкладишів відцентрова сила, що роздавлює краплю розплаву і перетворює її у плівку, є більшою, ніж у випадку відсутності вкладишів. При цьому слід зазначити, що плівка матеріалу який кристалізується, завжди знаходилася на поверхні вкладишів, а не на циліндричній поверхні кристалізатора. Швидкість обертання кристалізатора складала *104 об/хв*.

Використаний у роботі [98] пристрій для досягнення високих швидкостей охолодження дозволив одержувати плівки сплавів зазначених вище складів із розвитою поверхнею. Фрагменти цих плівок використовували для дослідження методом рентгенографічної дифрактометрії.

Наважки сплаву заданого складу поміщалися у мікропіч. Камера, у якій знаходився кристалізатор, вакуумувалась, після чого у неї напускали спектрально чистий аргон при тиску *0,4 Па*. Зразок нагрівали до визначеної температури, потім обертом ручки пічку перевертали таким чином, щоб крапля розплаву вихлюпувалася на поверхню кристалізатора, який швидко обертається. Наважка сплаву кожного складу складала *5-10 мг*. Отримані таким шляхом фрагменти плівок мали довжину *5-10*, ширину *2-6 мм* і товщину *12-20 мкм* у залежності від маси зразка.

Рентгенофазовий аналіз отриманих плівок системи *Sn-Те* різноманітного складу проводили на дифрактометрі *D-501 Siemens* із використанням *СuKα*-випромінювання**.** Для дослідження відбирали плівки приблизно однакової товщини (*15-20 мкм*) не менше *5* штук того самого складу. Добір фрагментів отриманих описаним шляхом плівок по їхній товщині означав, що ці фрагменти охолоджувалися приблизно з однією і тією ж швидкістю.

У силу того, що плівки, отримані при високих швидкостях охолодження, відрізнялися великою крихкістю, їх доводилося наклеювати на липку стрічку або на предметне скло безпосередньо у кристалізаторі і потім переносити на столик дифрактометра. Проведені рентгенографічні дослідження показали, що в інтервалі концентрацій від чистого олова до *50 ат. % Те* ніяких структурних ефектів, пов’язаних із застосуванням надвисоких швидкостей охолодження, не спостерігається. У цьому інтервалі концентрацій усі швидкоохолоджені сплави виявлялися двофазними: *Sn + Sn-Те*. Необхідно відзначити, що температура розплаву, із якої проводилося загартування, складала *1063-1073 К*. Основною причиною відсутності яких-небудь структурних змін у цьому інтервалі складів при використанні високих швидкостей охолодження є, на нашу думку, наявність великого температурного інтервалу між лініями ліквідусу й евтектичною горизонталлю (приблизно *673-773 К*). У зв’язку з цим, за даних умов експерименту, напевне, не вдасться досягти необхідних переохолоджень для отримання помітних за допомогою *РФА* змін структури матеріалу. В області складів від *50* до *100 ат. % Те*, яка відповідає окремій системі *Sn-Те*-*Те*, спостерігається зовсім інша картина. Результати рентгенофазного аналізу сплавів із цієї області складів схематично показані на *рис. 1.7* відповідно до рівноважної діаграми стану окремої системи *SnТе*-*Те*. На діаграмі стану точками позначені температури перегріву щодо рівноважного ліквідусу, від яких проводилося загартування відповідних розплавів.

Виявилося, що сплави, які містять *60*, *70* і *75 ат. % Те*, є двофазними: *Sn-Те+твердий розчин на основі телуру*. Порівняння дифрактограм, отриманих від сплавів, що піддавалися перекристалізації при високих швидкостях охолодження і синтезованих при зазначених умовах, показало лише розширення дифракційних максимумів у перших, що зростають у міру збільшення концентрації телуру. Очевидно, це можна пояснити тим, що у швидкоохолоджених сплавів у твердому розчині на основі телуру міститься значно більше олова, ніж у синтезованих у кварцових ампулах.

Надвисоке охолодження розплавів, що містять *80, 82, 84, 85* і *86 ат. % Те*, призводить до отримання однофазних матеріалів з одним і тим самим типом кристалічної структури. На *рис. 1.7* ця фаза позначена як *γ*-фаза. Структура метастабільної *γ*-фази ідентифікована як проста кубічна, а її параметр гратки помітно збільшується зі збільшенням вмісту телуру в зазначеному інтервалі концентрацій (*рис. 1.8, б*). Слід зазначити, що на дифрактограмах сплавів, що містять



Рис. 1.7. Фазовий склад сплавів системи *Sn-Te*, одержаних при надшвидкому (*107-108 К/с*) охолодженні розплавів (а), у співставленні з рівноважною діаграмою стану системи *SnTe-Те* (точками відзначені температури, при яких проводилося швидкісне охолодження відповідних сплавів) (б) [98].

*80, 82, 84* і *85 ат. % Те*, після перегріву до *1123 К* і наступного охолодження з високою швидкістю спостерігалось сильне розмиття перших дифракційних максимумів, характерних для утворення рентгеноаморфних фаз. На фоні розмитих максимумів спостерігалися рефлекси *γ*-фази. Така картина вказує на одержання склокристалічних матеріалів після загартування з високих температур перегріву розплавів зазначеного складу. Проте цей ефект не спостерігається у випадку загартування з більш низьких температур, зазначених на *рис. 1.7 б*. Відзначені експериментальні результати корелюють із даними роботи [104], в якій у цьому інтервалі концентрацій після вистрілювання розплавів на охолоджену поверхню зафіксоване утворення слабостійких стекол, що розкладались з виділенням дендритів нової кристалічної фази. Затвердіння при високих швидкостях охолодження заевтектичних сплавів із *90* і *95 ат. % Те* приводить до формування перенасичених твердих розчинів на основі телуру, про що свідчить наявність на рентгенограмах тільки рефлексів, що належать твердому розчину на основі гексагональної гратки телуру і плавна зміна параметрів гратки в цьому інтервалі складів (*рис. 1.8, а*). Спостережувана картина, цілком ймовірно, пов'язана з ефектом бездифузійної кристалізації [9, 10].



Рис. 1.8. Концентраційні залежності параметрів гратки метастабільної *γ*-фази (б) і твердих розчинів на основі телуру (а), отриманих при надшвидкому охолодженні розплавів системи *Sn-Te* [98].

Слід *зазначити*, що фази, які утворилися у сплавах системи *Sn-Те*   
(*γ*-фаза і пересичений твердий розчин на основі телуру), виявилися досить стійкими при кімнатній температурі.

**Розділ ІІ**

**ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТІ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕЛУРИДУ ОЛОВА**

У системі *Sn-Te* утворюється одна проміжна фаза *SnTe*. Координати точки конгруентного плавлення визначені в роботах [1, 2, 6, 7, 16, 66, 68] (*табл. 1.1*). Склад, що відповідає максимальній температурі плавлення, встановлений прецизійним термічним аналізом [7], металографічно [16], шляхом рентгеноспектрального дослідження мікровключень власних компонентів у вирощених кристалах [68]; результати робіт [7, 16, 68] добре узгоджуються (*табл. 1.1*).

Протяжність області гомогенності *SnTe* при різноманітних температурах визначена за вимірюваннями параметра гратки [7, 8, 16, 30, 32, 82, 88], мікротвердості [16, 26, 88], концентрації носіїв заряду [12, 30, 31, 33, 41], термо-е.р.с. [31, 88].

## 2.1 Система *Sn-Те* в області сполуки *SnTe*

У роботі [16] було почате дослідження системи *Sn-Те* поблизу сполуки *SnTe* методами металографічного й рентгенівського аналізів. Сплави готувалися із олова з загальним вмістом домішок менше *10-3%* і телуру марки *А-1*, очищеного подвійною вакуумною перегонкою. Сплави були приготовлені поблизу сполуки *SnTe* із вмістом від *49,5* до *51 ат. % Те* з інтервалом концентрації *0,2-0,3 ат.% Те*. Сплави готувалися в евакуйованих кварцових ампулах; після розплавлювання і ретельного перемішування ампули виймались із печі й охолоджувалися на повітрі. Потім сплави відпалювались в атмосфері аргону при *873 К* протягом *600 год*; *773 К* – *520 год*; *673 К* – *850 год* і *573 К* – *950 год*. Відпал при *973 К* проводився протягом *15 год* безпосередньо після повільного охолодження розплаву до цієї температури. Була досліджена мікроструктура відпалених сплавів. Це дослідження дало можливість визначити область гомогенності на основі телуриду олова, показану на *рис. 2.1*. Максимум плавкості на діаграмі відповідає *50,4 ат.%. Те*.

Після відпалу при *973 К* сплав стехіометричного складу містив евтектику сполуки з оловом (*рис. 2.2, а*), а однофазними були сплави, що містили надлишок проти стехіометрії телуру, а саме сплави з *50,3* і *50,5 ат.%* *Те* (*рис. 2.2, б і в*). У сплаві з *50,8 ат. % Те* була замітна евтектика сполуки з телуром (*рис. 2.2, г*). Після відпалу при *873 К*, *773 K* і *673 К* цей сплав був однофазним (*рис. 2.2, д*), а евтектика з телуром була виявлена в сплаві з вмістом *51 ат. % Те*.



Рис. 2.1. Область гомогенності за даними [7, 87] (1), [88] (2), [16] (3), [8] (4), [30] (5), [32] (6), [26] (7), [33] (8), [82] (9), [31] (10); лінії – розрахунок роботи [97].

Після відпалу при *573 К* область гомогенності на основі телуриду олова звузилася: сплав із *50,8 ат. %* *Те*, який при більш високих температурах відпалу був однофазним, мав двофазну структуру (*рис. 2.2, е*). Невеликі виділення телуру (біла фаза) спостерігалися переважно на границях зерен і вказували на розпад твердого розчину із зниженням температури.

Чутливим методом для визначення меж області гомогенності є дослідження мікротвердості. Вимірювання мікротвердості було виконано на приладі *ПМТ-3*. Результати вимірювань подані на *рис. 2.3.* Із збільшенням вмісту телуру мікротвердість росте у межах області гомогенності аж до досягнення нею граничного значення і при переході у двофазну область залишається постійною. З порівняння ізотерм, що відповідають різним температурам відпалу, очевидно, що межа області гомогенності телуриду олова незначно змінюються з температурою.

Методом прецизійного рентгенівського аналізу знайдені сталі гратки сплавів, відпалених при *973* і *673 К* (*рис. 2.4*). Була використана рентгенівська камера зворотної зйомки з плоскою касетою. Зйомка проводилася на *СиКα -*випромінюванні із золотом в якості еталону.

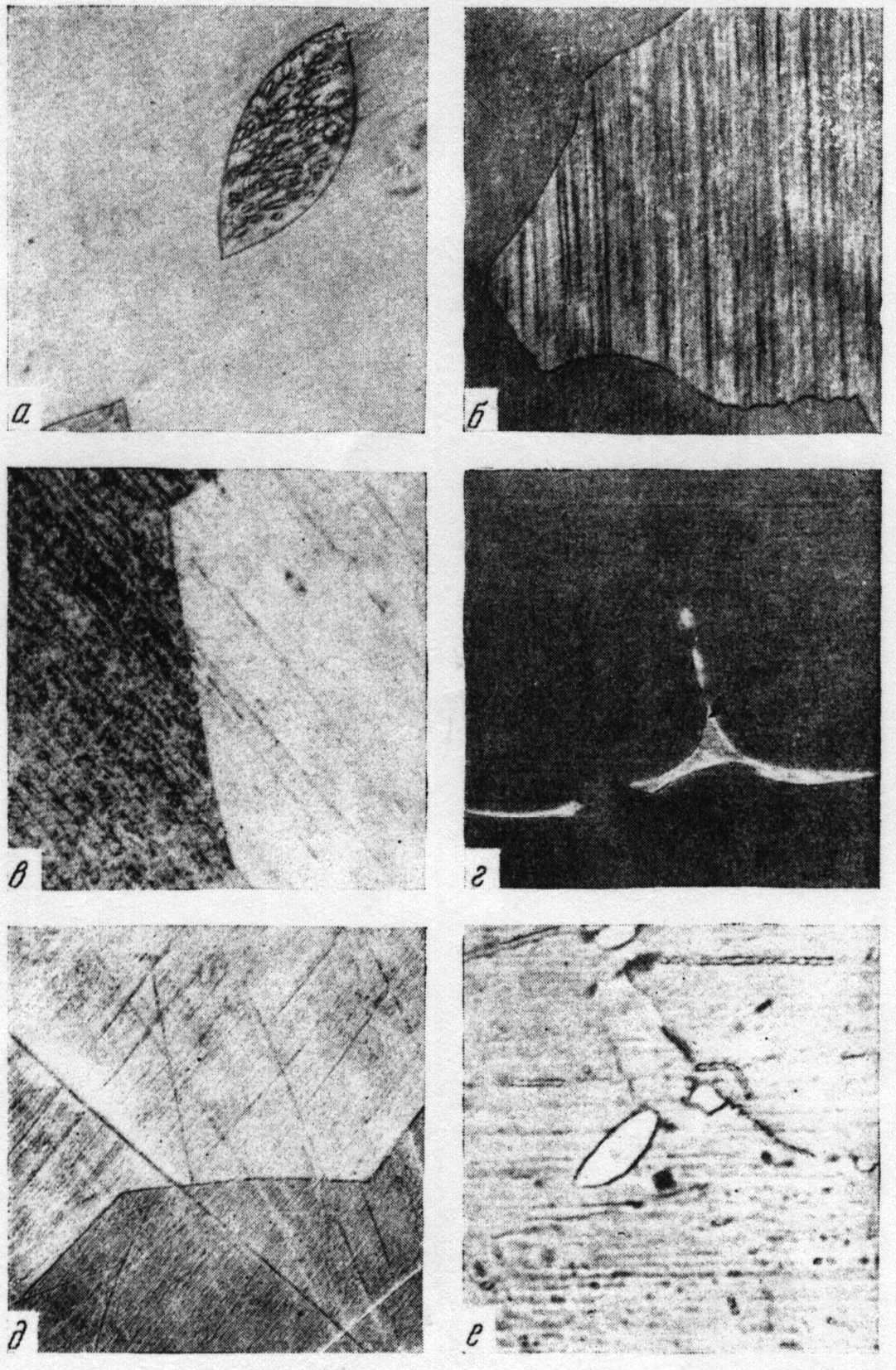


Рис. 2.2. Мікрофотографії сплавів: а – сплав *50 ат. % Те*, відпалений при *973 K*, *×135*; б – сплав *50,3 ат. % Те*, відпалений при *973 К*, *×270*; в – сплав *50,5 ат. % Те*, відпалений при *973 К*, *×270*; г – сплав *50,8 ат. % Те*, відпалений при *973 К*, *×270*; д – сплав *50,8 ат. % Те*, відпалений при *773 K*, *×400*; е – сплав *50,8 ат. % Те*, відпалений при *573 К*, ×*1000* [16].



Рис. 2.3. Залежність мікротвердості телуриду олова від складу при різних температурах [16].

З *рис. 2.5* видно, що зі збільшенням вмісту телуру стала гратки зменшується. Сплав стехіометричного складу з *50 ат. % Те* після відпалу при *973 K* має сталу гратки *6,308±0,002 Å*, а сплав з вмістом *50,8 ат. %* *Те* – *6,294±0,002 Å*. При збільшенні проти стехіометрії вмісту олова зміни сталої гратки не спостерігалося. Залежність сталої гратки від складу для сплавів після тривалого відпалу при *673 К* носить аналогічний характер: межі зміни сталої гратки лежать від *6,324* до *6,302±0,002 Å.* Верхня межа відноситься до сплаву з *0,1 ат. %* надлишку олова відносно стехіометричного складу, що знаходиться в межах точності приготування сплавів заданого складу. Нижня межа відповідає *50,9 ат. % Те*. Збільшення сталої гратки і зменшення мікротвердості із зниженням температури відпалу, очевидно, пов’язані зі зменшенням числа вакансій. Пікнометрично була виміряна густина ряду зразків і обчислено число атомів в елементарній комірці (*див. табл.* *2.1*). Всі значення експериментально визначеної густини виявилися меншим значень рентгенівcької густини.



Рис. 2.4. Залежність сталої гратки телуриду олова від складу при *Т, К*. 1 – *673 К*; 2 – *973 К* [16].

***Таблиця 2.1***

Результати експериментального і теоретичного визначення густини телуриду олова [16].

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Склад сплаву | Термічна обробка, *K* | Стала  гратки, *Å* | Рентгеніська густина, *г/см3* | Пікнометрична густина,  *г/см3* | Число атомів в елементар-ній комірці |
| *50 % Те SnTe* | *973* | *6,308±002* | *6,476* | *6,45±0,01* | *7,97* |
| *50,8 % Те Sn0,97Te* | *973* | *6,294±002* | *6,524* | *6,46±0,01* | *7,92* |
| *50 % Те SnTe* | *673* | *6,319±002* | *6,443* | *6,44±0,01* | *7,99* |
| *50,8 % Те Sn0,97Te* | *673* | *6,302±002* | *6,498* | *6,445±0,01* | *7,93* |

При збільшенні вмісту телуру число атомів в елементарній комірці зменшується, що пояснюється появою вакантних вузлів у кристалічній гратці сполуки. Число вакансій із збільшенням вмісту телуру зростає. Наявністю вакансій і зміною їхнього числа у межах області гомогенності, можна пояснити високу діркову провідність телуриду олова і збільшення концентрації носіїв із ростом вмісту телуру у сплавах. Показано, наприклад [6], що концентрація носіїв змінюється у межах області гомогенності від *2⋅1020 см-3* до *2⋅1021см-3.*

Проведені дослідження методами мікроструктурного, рентгенівського аналізу і вимірювання мікротвердості показали, що сполука *SnTe*, що вважалася сполукою постійного складу із співвідношенням компонентів *1:1*, є фазою змінного складу з дефектною структурою. Область гомогенності при *673 К* лежить у межах від *50,1±0,1 ат. % Те* до *50,9±0,1 ат. % Те*. Ця фаза має область гомогенності, що лежить на одній стороні від стехіометричного складу.

Таким чином, область гомогенності *SnTe* цілком зміщена щодо стехіометричного складу на бік надлишку телуру. Максимальна протяжність області гомогенності спостерігається при *800-900 К*: від *50,0* до *50,85 ат. % Те*. При температурах нижче *800-700 К*, за даними [20, 21], область гомогенності звужується, наближаючись при зниженні температури до складу *50,4 ат. %* *Те*. Границі області гомогенності *SnTe* розраховані в [54, 57, 81, 87] із використанням термодинамічних співвідношень для реакцій утворення власних точкових дефектів. Лініями на *рис. 2.1* зображено границі області гомогенності *SnTe* розраховані в [97].

**2.2. Концентраційні залежності фізичних властивостей   
в області гомогенності *SnTe***

У роботі [82] вивченo концентраційні залежності*Н*, *а*, ширини рентгенівських ліній (*β*), константи Холла (*Rх*), коефіцієнта термо-е.р.с. у межах області гомогенності *SnTe*.

Зразки синтезували у вакуумованих кварцових ампулах при *1320 К*, відпалювали протягом *500 год* при *820 К* і загартовували у крижаній воді. Склади синтезованих сплавів відповідали вмісту *Те 49,9-51,5 ат. %* з інтервалом *0,05 ат. %*. Хімічний аналіз вказав на відповідність складу зразків заданому з точністю але нижче *0,03 ат. %*. Всі дослідження проводили у литих зразках. Мікротвердість *Н* вимірювали на приладі *ПМТ-3* при навантаженні *50 г*. Значення *Н* для кожного зразка розраховували шляхом усереднення і статистичного опрацювання результатів *50* вимірів; розмір середньоквадратичної флуктуації *Н* не перевищував *0,5-1,0 %*, досягаючи максимальних значень в інтервалі складів *50,4-50,6 ат. % Те*. Параметр елементарної комірки *а* визначали на дифрактометрі *ДРОН-2* у випромінюванні *Со*-анода з *Fe*-фільтром по лінії (*444*) із точністю *±0,001 Å*. Ширину рентгенівських ліній *β* установлювали для рефлексів (*444*) і (*620*). *Rх* вимірювали у постійному магнітному полі при змінному струмі через зразок із точністю не нижче *±3 %*, *α*-компепсаційним методом щодо мідних електродів. Розмір середньоквадратичної флуктуації *α.* (за результатами *30* вимірів для кожного зразка) складав *0,5-1,0 %*.



Рис. 2.5. Рис. 2.6.

Рис. 2.5. Залежності мікротвердості *Н (1),* параметра елементарної комірки *α (2),* ширини рентгенівських ліній *β* *(3)* від вмісту *Те* в системі *Sn-Те* [82]*.*

Рис. 2.6. Залежності константи Холла *Rх* *(1)* і коефіцієнта термо-е.р.с. *α* (*2*) від вмісту *Те* в системі *Sn-Те* [97].

На *рис. 2.5 і 2.6* приведені графіки залежності *Н, а , β,* *Rх* і *α* від вмісту *Те* у телуриді олова.

За кривими концентраційних залежностей властивостей у відповідності з результатами мікроскопічного аналізу визначена протяжність області гомогенності *SnTе* при *820 К: 50,1-50,8 ат. % Те* [82]. При переході у гетерофазні області властивості перестають змінюватися із складом.

При складі *50,4 ат. % Те* спостерігаються особливі точки на кривих властивостей: максимум *α*, мінімум *β,* перегин на кривій *Н,* максимальне відхилення від правила Вегарда на кривій *а*, швидкість падіння *Rx* після *50,4 ат. %* різко сповільнюється (*рис. 2.5, 2.6*). Проаналізуємо отримані дані.

При введенні надстехіометричного *Те* в кристалічній гратці *SnTe* можливі такі типи структурного розупорядкування: 1) атоми *Те* добудовують аніонну підгратку, визначаючи появу вакантних вузлів у катіонній підгратці; 2) атоми *Те* впроваджуються у тетраедричні міжвузловиння; але цей процес малоймовірний, оскільки призведе до значної деформації гратки; 3) атоми *Те* займають позиції атомів *Sn* (*АД*), створюючи вакансії в аніонній підгратці або частково заповнюють наявні катіонні вакансії. Енергія утворення аніонних вакансій звичайно перевищує енергію утворення катіонних вакансій [82]. Тому поява *АД* може стати достатньо ймовірною, коли в катіонній підгратці вже є незаповнені вузли. З припущенням про утворення *АД* не узгоджується зменшення *а* в межах всієї *ОГ SnTe* (після *50,4 ат. % Те* швидкість падіння *а* навіть незначно збільшується).

З огляду на сказане, будемо виходити з припущення, що основним елементом точкової дефектної структури *SnTe* є катіонні вакансії.

Аналіз можливих варіантів упорядкованого розташування нестехіометричних вакансій *Sn* у катіонній підгратці при різноманітній їх концентрації (залежній від ступеня відхилення від стехіометрії *SnTe*) показав, що у межах області гомогенності теоретично допустимі такі види упорядкування [88]:

1. Розташування вакансій у вузлах примітивної елементарної комірки з *а\* = 4а0* (*а0*– параметр елементарної комірки *SnTe* із статистичним розподілом вакансій), при цьому середня відстань між вакансіями *d* відповідає *d = a\* = 4a0*. Цей варіант упорядкування може спостерігатися при концентрації *50,1 ат*. % *Те* (*Sn0,996Te*) на межі області гомогенності із боку *Sn*.

2. Розташування вакансій у вузлах гранецентрованої кубічної (*ГЦК*) гратки з *a\* = 4a0* і *d = 2,8a0* може спостерігатися при відхиленні від стехіометрії, що відповідає максимуму на кривій плавлення (*Sn0,984Te*).

3. Розташування вакансій у вузлах примітивної елементарної комірки з *а\* = 2а0* і *d = 2а0* може спостерігатися при складі *50,8 ат. % Те* (*Sn0,996Te*), тобто на межі області гомогенності із боку *Те*.

Мікротвердість залежить як від міцності хімічних зв’язків між атомами, так і від дефектної структури кристала. Введення точкових дефектів при незмінних силах зв’язку викликає ріст мікротвердості внаслідок росту порушень кристалічної гратки, що гальмують рух дислокації. Тому збільшення відхилення від стехіометрії і пов'язане з цим збільшенням концентрації вакансій повинно викликати монотонний ріст *Н.* Слід, проте, врахувати, що при збільшенні концентрації дефектів збільшується можливість їх взаємодії, що стимулює такі процеси, як комплексоутворення і упорядкування. Немонотонний характер концентраційних залежностей властивостей дозволяє припустити, що *ОГ SnTe* містить у собі дві області складів (*50,1-50,4 і 50,6-50,8 ат. % Те*) з різною концентрацією вакансій і різним характером їх розподілу по гратці і проміжну область (*50,4 - 50,6 ат. % Те*). Максимальні значення середньоквадратичних флуктуацій *Н* і ріст *β* у   
перехідній області вказують на збільшення ступеня неоднорідності структури, обумовленої, очевидно, співіснуванням у кристалі областей із різноманітною концентрацією вакансій.

Нескладний розрахунок показує, що середня відстань між вакансіями на межах області гомогенності *SnTe* (*50,1* і *50,8 ат. % Те*) складає *4а* і *2а* відповідно (*а* – параметр елементарної комірки *SnTe*). При цьому з великою можливістю можуть здійснюватися процеси упорядкування вакансій. Можливо, що детальне рентгеноструктурне дослідження після тривалого низькотемпературного відпалу дозволить виявити упорядковану фазу в інтервалі концентрацій *50,6-50,8 ат. % Те*.

Основні причини, що викликають фізичне розширення рентгенівських ліній, – флуктуації міжплощинних відстаней за рахунок мікронапруг або неоднорідності зразка і малий розмір областей когерентного розсіювання. У аналізованому випадку джерелами мікронапруг у кристалі можуть бути неоднорідні об'ємні зміни, що мають місце при загартуванні, а також деформації, яким піддаються зразки при одержанні з них порошків для рентгенівського аналізу. Зазначені фактори можуть призвести і до роздрібнення областей когерентного розсіювання. Очікується, що якісна зміна дефектної структури при збільшенні концентрації надстехіометричного *Те* призведе до немонотонної залежності від складу механічних характеристик кристала (модуля Юнга, пластичності, коефіцієнта стиску і т.д.), що у свою чергу визначить особливі точки на кривій *β* (мінімум при *50,4 ат. % Те* і перегин при *50,6 ат. % Те*).

Відомо також, що ступінь лікваційної неоднорідності твердих розчинів тим вищий, чим ширший температурний інтервал кристалізації сплавів [82], що у системі *Sn-Те* практично дорівнює нулю при *50,4 ат. % Те* і збільшується при відхиленні від вказаного складу в обидві сторони. Таким чином, мінімум на кривій при *50,4 ат. % Те* може бути зв’язаний як з мінімальними мікронапругами кристала, так і з найменшою лікваційною неоднорідністю при вказаному складі. Для з’ясовування питання про те, який із факторів є основним, потрібні додаткові дослідження.

Відзначимо, що положення особливих точок на кривих плавкості, концентраційних залежностях структурно-чутливих (*Н*, *а*, *β*) і електронних властивостей (*Rх*, *α*) збігається. Це вказує на безсумнівний зв’язок eлектронної і граткової підсистем кристала.

**2.3. Розрахунок границь області гомогенності   
телуриду олова**

У роботі [57] теоретично оцінюється положення границь областей існування твердих фаз на основі сполуки *SnTe* у двокомнонентній системі *Sn-Te*. В основу розрахунку покладено підхід, який полягає у визначенні меж областей гомогенності як різниці граничних концентрацій термодинамічно рівноважних вакансій різнойменних компонентів сполуки, розрахованої для широкого інтервалу температур.

Гетерогенні рівноваги в системі Sn-Te можуть бути описані наступним чином. Рівновага тверде тіло – рідина описується рівнянням:

 (2.1)

де *SnSn*, *TeTe*, i *VSn*, *VTe* – атоми і вакансії олова і телуру у відповідних підгратках кристалічної гратки телуриду олова. Цей вираз представляється у вигляді суми таких квазіхімічних реакцій:

 (2.2)

 (2.3)

константи рівноваги яких дорівнюють

 (2.4)

. (2.5)

Тут  і  – концентрації вакансій олова і телуру; *[SnSn]* і *[ТeTe]*, *[VSn]* і *[VTe]* – кількість атомів і вакансій олова і телуру у відповідних підгратках кристала *SnTe*, *aSn* і *aTe* – активності олова і телуру в рівноважній рідкій фазі.

Праві множники у виразах (2.4) і (2.5) можна вважати рівними одиниці (оскільки *[VSn]<<[SnSn]* і *[VTе]<<[ТeTe]*), тому концентрація вакансій олова і телуру буде дорівнювати

 (2.6)

 (2.7)

При вираженні констант рівноваги через відповідні термодинамічні функції рівняння для граничної концентрації вакансій телуру і олова мають вигляд:

 (2.8)

 (2.9)

де  – зміна ентальпії й ентропії при утворенні відповідних вакансій.

Величина граничного відхилення сполуки від стехіометрії *δ*, що характеризує положення межі області гомогенності, визначається виразами

, (2.10)

де  і  – атомні долі *Sn* і *Тe* у твердій фазі.

Таким чином, для розрахунку величини *δ* необхідно знати термодинамічні функції утворення вакансій різнойменних компонентів сполуки і значення активностей компонентів у рівноважній рідкій фазі. Визначення ентальпій і ентропій утворення вакансій *Sn* і *Те* у телуриді олова проводилося на основі виразів (2.8)-(2.10) з урахуванням експериментальних даних робіт [97] і у припущенні переважаючого утворення у кристалічній гратці сполуки одиничних вакансій компонентів. Для скорочення кількості невідомих використовували співвідношення, що випливають з (2.1)-(2.3)

 (2.11)

де  – стандартна ентальпія утворення сполуки,  – ентальпія утворення парних вакансій (*VSn+VTe*). Ентальпія утворення телуриду олова, розрахована для *1000 К* (середня температура розглянутого температурного інтервалу) складала – *87,2 кДж/моль*. Значення  вважали рівним ентальпії атомізації сполуки, розраховували на основі відомих термодинамічних даних за ентальпіями сублімації *Sn* і *Те* [6]. = *472,6 кДж/моль.*

Активності компонентів у рідкій фазі розраховували на основі моделі регулярних розчинів; при цьому енергії змішування компонентів визначалися на основі виразів, що описуються у наближенні регулярних розчинів лінії ліквідусу у правій і лівій вітках діаграм стану відповідних бінарних систем.



Рис. 2.7. Температурна залежність концентрації вакансій: олова(1) і телуру(2) у телуриді олова [57].

Рівняння, що зв’язують експериментально визначену величину відхилення сполуки від стехіометрії із термодинамічними функціями утворення вакансій, розв’язували методом ітерації на *ЕОМ.* Отримані наступні значення ентальпії і ентропії утворення вакансій у телуриді олова (на *1 ⋅моль*):



Використання отриманих значень термодинамічних величин у рівняннях (2.8), (2.9) дозволило розрахувати граничну концентрацію вакансій компонент, що знаходяться у рівновазі з рідкою фазою двокомпонентної системи. Температурна залежність концентрації вакансій компонентів в телуриді олова показана на *рис. 2.8*.



Рис. 2.8. Розраховані границі області гомогенності телуриду олова: 1 – ліквідус, 2 – солідус [57].

**2.4. Кристалічна структура телуриду олова**

Телурид олова має кристалічну гратку типу *NaCl* (пр. гр. *Fm3*m). Параметр гратки *SnT*e у межах області гомогенності спадає зі збільшенням концентрації *Т*е. У роботах [32, 88] запропоновані рівняння для залежності параметра гратки від складу *SnTe*:

, [88], (2.12)

, [32]. (2.13)

де *а* – параметр гратки в *Å*, *х* – атомний процент телуру. У [27] виявлене невелике позитивне відхилення від закону Вегарда з максимумом для складів *50,4 - 50,5 ат. % Те*, яке автори пов’язують з упорядкуванням вакансій олова.

При тисках *1,7-1,8 ГПа* в *SnTe* при кімнатній температурі спостерігається фазовий перехід з утворенням ромбічної гратки типу *GeS* (пр. гр. *Рпта*) [15, 21, 28, 39]. У [15] побудована *р-Т*-фазова діаграма *SnTe* до тиску *4 ГПа*, виявлена потрійна точка при *р = 1,2±0,1 ГПа* і *Т = 1117±4 К*, у якій співіснують фаза низького тиску, фаза високого тиску і розплав.

При низьких температурах кубічна гратка *SnTe* має фазовий перехід другого роду, що підтверджено ділатометрично [22], виміром питомих теплоємностей і опорів [55], нейтронографічно [49] і вивченням ефекту Мессбауера [75]. Температура переходу залежить від концентрації носіїв заряду [49, 52] і змінюється за даними різних авторів, від *20* до *160 К*. Спостережуваний низькотемпературний фазовий перехід викликаний взаємним зсувом гранецентрованих підграток структури *NaCl* у напрямку (*111*), що призводить до трансформації кубічної гратки *SnT*e у ромбоедричну [22, 49] або у ромбічну [52]. Автор роботи [75] спостерігав у *SnT*e три фазових переходи, які інтерпретував як перетворення кубічної гратки в тетрагональу (*~ 160 К*), тетрагональної у ромбоедричну (*~ 90 К*) і ромбоедричної у ромбічну (*~ 22 К*).

**2.5. Концентрація заряджених точкових дефектів   
телуриду олова в області гомогенності**

Телурид олова – напівпровідникова сполука, що завжди володіє *р*-типом провідності [12, 32, 41]. За результатами вивчення концентраційної залежності параметра гратки [7, 32, 88] і порівняння пікнометричної і рентгенівської густини [8, 16] зроблений висновок про те, що переважаючими дефектами є вакансії олова. Ступінь іонізації вакансій олова дорівнює двом [10, 54], що випливає з порівняння даних по температурній залежності парціального тиску телуру на лінії трифазної рівноваги [10] із координатами лінії солідуса, визначеними з вимірювання концентрації носіїв заряду на відпалених і загартованих кристалах [7, 12].

Зв’язок концентрації носіїв заряду при *77 К* з коефіцієнтом Холла визначається для *SnTe* рівнянням:

, (2.14)

де *р* – концентрація носіїв заряду при *77 К*, *е* – заряд електрона, *RX* – коефіцієнт Холла, *0,63* – фактор Холла [12, 32, 54]. Перерахунок концентрації носіїв заряду в атомну частку надстехіометричного телуру може бути проведений за формулою

, (2.15)

де *М* – молекулярна маса телуриду олова, *Z* – ступінь іонізації атомних дефектів, *ρ = 6,445±0,01 г/см3* – густина *SnTe* при *298 К* [7, 16]. *N* – число Авогадро.

У роботі [30] за даними холлівських вимірювань побудована залежність концентрації вільних носіїв заряду від складу (*рис. 2.9*). Двофазним областям відповідають лінії постійного значення



Рис. 2.9. Залежність концентрації дірок у SnTe від вмісту телуру [30].

концентрацій. З *рис. 2.9* визначені межі області гомогенності . Результати розрахунку області гомогенності (в *ат. % Те*) наведені для порівняння разом з даними рентгенівських досліджень:

Рентгенівські дані *50,00-50,80*

Холлівські вимірювання *50,03-50,86*

У  з надлишком *Те* основним типом точкових дефектів є вакансії в підгратці металу. Із зіставлення складу сполуки з концентрацією вільних носіїв заряду випливає, що в аналізованій області гомогенності кожна вакансія у підгратці металу дає дві дірки у зону провідності.

Як випливає з експериментальних даних, метод вимірювання ефекту Холла на порядок чутливіший рентгенографічного методу при визначенні області гомогенності.

У роботі [26] проведене досить детальне дослідження електропровідності стехіометричних зразків телуриду олова аж до температури плавлення.

Отримані дані подані на *рис. 2.10*. Електропровідність всіх досліджуваних зразків при нагріванні різко падала. Однак незадовго до температури плавлення електропровідність практично перестає залежати від температури і навіть намічається її ріст. Спостережувана картина, на думку авторів, пов’язана з проявом власної провідності. Можна припустити, що поява власної провідності стає можливою у результаті часткового зняття виродження за рахунок зменшення відхилення від стехіометрії.



Рис. 2.10. Температурна залежність електропровідності телуриду олова. Вміст телуру *ат. %*: 1 – 50,0; 2 – 50,1; 3 – 50,5; 4 – 51,0 [26].

Для експериментальної перевірки цієї гіпотези застосовано метод вимірювання мікротвердості зразків різного складу, загартованих після тривалого відпалу при високих температурах [19]. Приготовлено серії сплавів з вмістом *49,5; 49.7; 41,9; 50,0; 50,1; 50,2; 50,3; 50,5; 50,7* і *51,0 ат. % Те* у *Sn-Те*. Вихідними матеріалами для приготування сплавів служили олово марки *ОВЧ 000* (з вмістом домішок *~5⋅10-4 %*) і телур *ТА-1*, що після дворазової перегонки у вакуумі був спектрально чистим. Сплави готували у евакуйованих до *10-2**Па* і запаяних кварцових ампулах. Литі сплави піддавалися гомогенізуючому відпалу у запаяних кварцових ампулах при *973 К* на протязі *30 год*, після чого робили виміри мікротвердості на приладі *ПМТ-3* при навантаженні *50 г.* Час навантаження, витримки під навантаженням і зняття навантаження – по *10* *с.* Мікротвердість вимірювали на нетравлених свіжовідполірованих шліфах. На кожен зразок наносили по *100* відбитків і потім будували частотні криві, подані на *рис. 2.11*.



Рис. 2.11. Частотні криві кристалів телуриду олова. Склади (*ат. % Те*): 1 – *49,7*; 2 – *49,9*; 3 – *50,0*; 4 – *50,2*; 5 – *50,1*; 6 – *50,3*; 7 – *50,5*; 8 – *50,7*; 9 – *51,0* [26].

За істинну мікротвердість приймали значення, що відповідають максимумам на частотних кривих. Максимальна похибка у визначенні мікротвердості складала *±5* МПа*.* По цих значеннях були побудовані концентраційні залежності мікротвердості, представлені на *рис. 2.12* (*криві 2, 5).* У межах двофазних областей *Sn+SnTe* мікротвердість кристалів твердого розчину на основі телуриду олова залишається постійною. При подальшому підвищенні вмісту телуру мікротвердість досить різко зростає за лінійним законом (область гомогенності при зазначеному методі дослідження визначається з точністю до *0,05 ат. % Те*). Інтервал концентрації, у межах якого мікротвердість росте, за даними мікроструктурного аналізу відповідає області гомогенності телуриду олова.

Частина зразків, досліджуваних при зазначених температурах була піддана відпалу в вакуумі *10-2Па* при *823* і *973 К* протягом *50 год.* Після відпалу зразки загартовувалися у воді, а потім на них проводилися виміри мікротвердості. Так само, як і в попередніх випадках, на кожен зразок наносили *100* відбитків, а потім будували частотні криві. Значення мікротвердості, що відповідають максимумам на частотних кривих, приймали за істинні, і по них будували концентраційні залежності мікротвердості, подані на *рис. 2.12*. З цих даних випливає, що відпал при більш високій температурі



Рис. 2.12. Концентраційна залежність мікротвердості кристалів телуриду олова: 1 – *923*; 2 – *973*; 3 – *1033* *К* [26].

призводить до зниження, а при більш низькій – до підвищення мікротвердості кристалів телуриду олова. Мікротвердість однофазних сплавів залишилася практично незмінною, тобто криві концентраційної залежності мікротвердості у межах області гомогенності на основі аналізованих сполук є стабільними, і їх положення не змінюється у залежності від температур відпалу у зазначених межах. З приведених на *рис. 2.12* графіків випливає, що при *1033 К* величина відхилення від стехіометрії телуриду олова є менша *0,1 ат. %* *Те*. Отримані експериментальні результати приводять до однозначного висновку, що при підвищенні температури після визначеної границі, відхилення від стехіометрії зменшується.

Лінійний характер концентраційної залежності мікротвердості в межах області гомогенності телуриду олова дозволяє екстраполювати її до перетину з ординатами, які відповідають стехіометричному складу сполуки, і таким чином, визначити їх мікротвердість при відсутності відхилень від стехіометрії. Мікротвердість телуриду олова стехіометричного складу дорівнює *440 МПа.*

**Розділ ІІІ**

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА ТЕЛУРИДУ ОЛОВА**

**3.1. Термодинамічні властивості твердої фази**

Авторами [46] запропонований метод визначення інтегральної теплоти утворення твердого сплаву телуриду олова як різницю між виміряними теплотами розчинення сплаву і відповідної кількості суміші чистих компонентів у рідкому *Sn*, що вимірювали при використанні блоку, показаного на *рис. 3.1*. Він являє собою циліндр 1 із нержавіючої сталі з двома отворами. У один отвір поміщають

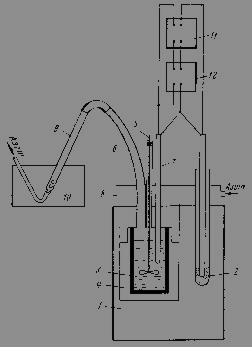


Рис. 3.1. Схема блоку установки кількісного термографічного аналізу для вивчення розчинення металічних зразків у олові: 1 – циліндричний блок із нержавіючої сталі; 2 – еталонний осередок; 3 – ванна розчинення; 4 – сталевий кожух; 5 – мішалка; 6 – трубка для введення зразків; 7 – кварцовий чохол термопари; 8 – кришка газового затвора; 9 – рукав додавання; 10 – термостат; 11 – прилад *Ф–116/2*; 12 – потенціометр *КВТ* [46].

еталонний осередок 2*,* а в другий – корундову або графітову ванну розчинення 3*,* вкладену в сталевий кожух 4*,* верхню частину якого можна знімати. Еталоном є *Al2O3*. У кришці кожуха зроблені три отвори для вводу мішалки 5, трубки для введення зразків 6 і кварцового чохла термопари 7. Циліндр 1 накривають кришкою, що виконує роль газового затвору 8*.* Зверху і знизу блок теплоізолюють шамотовими пробками.

Досліди проводять в атмосфері інертного газу, для чого у систему подається очищений від кисню, парів води і масел азот, безпосередньо до ванни розчинення, через трубку для введення зразків 6 і під кришку газового затвору 8. Зразки кулеподібної форми термостатують у рукаві додавання 9, приєднаному до трубки 6. Сигнал від диференціальної хромель-алюмелевої термопари, один кінець якої поміщений у ванну розчинення, а інший – в еталон, подається на вхід фотокомпенсаційного мікровольт-мікроамперметра *Ф-116/2*, що працює по напрузі на межі виміру приладу *0,15* *мВ,* і, знятий із дротового опору *85* *Ом,* записується на автоматичному потенціометрі *КВТ*.

Олово марки ч.д.а. плавлять у тиглі під аргоном і механічно видаляють окисну плівку, що утворюється на поверхні розплаву. Такого очищення виявляється достатньо для вивчення процесів розчинення менш активних, ніж олово, металів. Потім ванну 3, що містить *70* *г* чистого олова, укладають в кожух 4 і вставляють у циліндр 1*,* який накривають кришкою 8*.* Систему теплоізолюють, продувають азотом і включають пічку. Підтримують швидкість нагрівання *2,5* *К/хв.* За *10* *хв.* до досягнення температури розчинення подачу газу до ванни розчинення припиняють, і азот надходить тільки під кришку газового затвору *8.* При повороті рукава 9у вертикальне положення зразок вільно падає у ванну розчинення.

При цьому гарантується занурення металу що розчиняється нижче рівня поверхні рідкого олова.

Теплоти розчинення визначали при *700 К*. Зразки кидали у ванну від *298 К*. Час розчинення *1-3 хв.* Концентрація отриманого розчину не перевищувала *1,5 %.* Апаратуру калібрували по *Sn* і *W*. Результати калібрування перевіряли по теплоті розчинення *Ag*. На підставі вивчення розчинності *In* у рідкому *Sn* при *700 К* під азотом і аргоном у графітовому, корундовому і карбонітридному тиглях встановлено, що характер захисної атмосфери (азот і аргон) і матеріал тигля не впливають на одержувані результати.



Рис. 3.2. Ентальпія (*-ΔН*) розчинення *Те* у сплавах при *700 К* [46].

Дані по ентальпії розчинення *Те* в *Sn* при *700 К* [46]:

*хТе, ат.% ΔНвим, Дж/моль*

*0,452 -30168±607,55*

*0,45 -32807,7±649,45*

*0,489 -30545,1±607,55*

*0,49 -30168±607,55*

*0,647 -60755±1236,05*

*0,455 -30587±611,74*

*0,555 -38548±770,96*

Різке зростання теплоти розчинення у вузькому інтервалі концентрацій обумовлене появою в системі твердої фази *SnTe*. При *700 К*, як очевидно з *рис. 3.2*, це має місце при вмісті *Те* у розчинах   
*Sn-Те* вище *0,5 ат. %*. Для однофазної області середнє значення теплоти розчинення *Те* в *Sn* складає *-30545,1 ± 607,55* *Дж/моль*.

**3.2. Термодинамічні властивості твердого телуриду олова**

Ентальпія утворення твердого телуриду олова визначена калориметрично в роботах [17, 19, 24, 25, 37, 46, 51], а також роз­рахована з результатів вивчення тиску пари [13, 85] і даних, отриманих методом е.р.с. [3, 40, 60]. Автори [85], комбінуючи дані по величинах хімічного потенціалу *Те* [10, 85] і *Sn* [66] на границі і всередині області гомогенності, обчислили в інтервалі *298-1079 К*стандартні ентальпії і ентропії утворення твердого *SnTe* із різноманітним відхиленням від стехіометрії. Для температур *> 775 К* в [85] запропоноване таке рівняння для енергії Гіббса утворення *SnTe* із рідких елементів: *ΔfG0(T) = -37809 - 42,216Т + 8,5635ТlnТ-2,53×10-3Т2* (*Дж/моль*). У *табл. 3.1* подані експериментальні дані для функцій утворення *SnTe*, а також значення, рекомендовані в оглядах [11, 47] і отримані в процесі узгодження термодинамічних даних [74, 76, 87] і роботи [97]. Результати добре узгоджуються між собою.

***Таблиця 3.1***

Стандартні ентальпії  і ентропія (*298 К*) при утворенні твердого *SnTe* [97].

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *Te,*  *ат.%* | *Т,К* | *-ΔfΗ0(Т),*  *кДж/моль* | *-ΔfΗ0(298),*  *кДж/моль* | *-ΔfS0(298),*  *кДж/моль* | Дже­рело | Примітка |
| *50* | *606* | *33,974±0,84* | *30,669±1,0* | *0* | [3] | I |
| *50* | *–* | *–* | *30,543±2,72* | *–* | [87] | II |
| *50* | *273* | *31,903* | *30,767* | *–* | [17] | III |
| *50* | *750* | *44,245±0,75* | *–* | *–* | [17] | III |
| *50* | *775* | *42,51±0,75* | *28,912* | *–* | [24] | III |
| *50* | *273* | *30,334±0,21* | *30,447* | *–* | [19] | III |
| *50* | *623* | *33,807±0,3* | *–* | *–* | [25] | III |
| *50* | *–* | *–* | *30,753±0,42* | *-0,209±0,85* | [40] | I |
| *50* | *737* | *42,34±0,24* | *28,924* | *–* | [37] | III |
| *50* | *–* | *–* | *32,091±0,63* | *–* | [46] | III |
| *50* | *535* | *33,472±0,84* | *29,915±0,84* | *1,36* | [51] | III |
| *50* | *>930* | *38,464* | *–* | *–* | [60] | I |
| *50,8* | *1000* | *43,772* | *29,26±0,28* | *2,132±0,32* | [85] | IV |
| *50,6* | *1000* | *43,932* | *29,42±0,24* | *2,020±0,27* | [85] | IV |
| *50,4* | *1000* | *44,087* | *29,575±0,24* | *1,866±0,27* | [85] | IV |
| *50* | *535* | *34,109* | *29,915* | *–* | [76] | VI |
| *50* | *775* | *43,436* | *–* | *–* | [76] | VI |
| *50* | *–* | *–* | *29,365* | *1,4255* | [86] | VI |
| *50* | *–* | *–* | *30,962±1,05* | *0* | [47] | V |
| *50* | *>723* | *42,910* | *–* | *–* | [87] | IV, VI |
| *50* | *–* | *–* | *29,706±0,63* | *0* | [11] | V |
| *50* | *>723* | *42,549* | *–* | *–* | [74, 83] | V |
| *50,8* | *1000* | *41,619* | *28,978* | *0,198* | [97] | VII |

*Продовження таблиці 3.1.*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *50,6* | *1000* | *41,965* | *29,070* | *0,235* | [97] | VII |
| *50,4* | *1000* | *42,160* | *29,310* | *0,167* | [97] | VII |
| *50,2* | *1000* | *42,295* | *29,221* | *0,229* | [97] | VII |

Примітка. І – метод електрохімічних комірок; ІІ – масспектрометрія;   
ІІІ – калориметрія; IV – тиск пари; V – рекомендовано; VІ – розрахунок; VІІ – дані роботи [97].

Високотемпературні складові ентальпї *Н(Т)-Н(298 К*) визначені в роботах [20, 39, 45, 59] від *298 К* до температури плавлення. З цих даних розраховані ентропії *S(Т)-S(298 К)* і теплоємності твердого *SnTe*. У [39] ентальпії визначені також і для рідкої фази до *1203 К*. На відміну від результатів [45], у роботах [1, 39] спостерігали різкий ріст величини ентальпії поблизу температури плавлення *SnTe*, що автори зв’язують з утворенням точкових дефектів при вакансійному механізмі плавлення сполуки.

Парціальна енергія Гіббса телуру у твердому *SnTe* визначена при *806-1070 К* [10] шляхом вимірювання парціального тиску пари телуру над зразками з фіксованим відхиленням від стехіометрії у діапазоні *50,4-50,8 ат. % Те*.

Вклад точкових дефектів у надлишкову ентальпію, теплоємність і ентропію *SnТе* визначено у роботі [39].

Ентальпія *SnТе*від кімнатної температури до температури плавлення, добре апроксимується виразом:

 (3.1)

Останній доданок описує збільшення ентальпії за рахунок утворення точкових дефектів. Додатковий внесок у теплоємність і ентропію, обумовлений утворенням точкових дефектів, описується рівняннями

, (3.2)

. (3.3)



Рис. 3.3. Температурні залежності ентальпії і теплоємності телуриду олова: 1 – експериментальні дані по ентальпії; 2 – обчислені значення теплоємності. Тпл = 1083 К [39].

З формул (3.2) видно, що концентрація вакансій в області передплавлення настільки зростає, що викликає різко виражений експоненціальний ріст теплоємності. Внесок дефектів у надлишкову ентальпію *SnTe* відносно невеликий (*рис. 3.3*). Експоненціальний ріст термодинамічних функцій *SnTe* в області передплавлення зв’язаний, очевидно з тим, що механізм плавлення цієї сполуки в основному носить вакансійний характер.

**3.3. Тиск пари телуриду олова**

Тиск пари телуриду олова вивчався в роботах [5, 9, 10, 13]. Переважаючим видом молекул, що знаходиться у рівновазі з твердим телуридом олова, є газоподібні молекули *SnTe*. Вміст у парі молекул *Tе, Te2, SnTe2* і *Sn2Te2* є невеликим [13].

Для синтезу сполук були використані олово марки *ОВЧ* і телур чистотою не нижче *99,99 %*. Сполуки готували сплавленням розрахованих кількостей компонентів в евакуйованих запаяних кварцових ампулах, внутрішні стінки яких попередньо графітизували. Після синтезу зразки переганяли у вакуумі *1,33⋅10-3Па* при *873-923 К*. Зразки були проаналізовані, і показана їх відповідність відносно стехіометричних формул.

Тиск пари вимірювали методом Кнудсена. Прилад (*рис. 3.4*) був виготовлений із кварцу і складався з циліндричного реактора 1 із

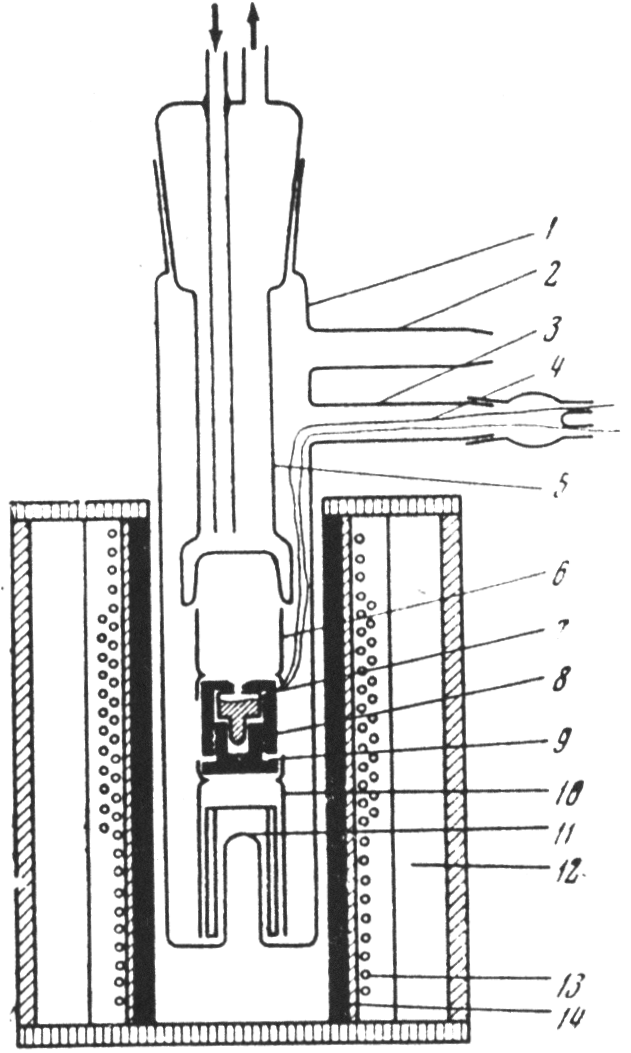


Рис. 3.4. Прилад для вимірювання тиску пари: 1 – кварцовий реактор; 2 – патрубок для приєднання до вакуумної системи; 3 – патрубок для вводу термопар; 4 – термопара; 5 – конденсатор; 6 – кварцова трубка, що направляє потік пари; 7 – ефузійна кварцова ампула; 8 – графітовий блок; 9 – притискний гвинт; 10 – тримач графітового блока; 11 –центруча трубка; 12 – пічка; 13 – електричні обмотки; 14 – стальний блок [28].

патрубками 2, 3 для приєднання до вакуумної системи і для вводу термопар і конденсатора 5, що охолоджується водою із шліфом. У нижній частині реактора на центруючій трубці 11 встановлений тримач 10 графітового блока 8 із ефузійною камерою 7. Між графітовим блоком і конденсатором розміщена кварцова трубка 6, яка направляє потік пари і забезпечує повне осадження речовини, що випаровується, на конденсаторі. В роботі [25] використовували камери з відношенням *σеф/S* від *1:400* до *1:3000*. Рухома піч *12* із двома обмотками і масивним сталевим блоком, а також графітовий блок гарантували зону постійної (у межах *± 0,5 К*) температури по об’єму ефузійної камери. Температуру камери вимірюють каліброваною в робочих умовах хромель-алюмелевою термопарою, щільний контакт гарячого спаю який досягався із ефузійною камерою за допомогою гвинта *9*. Живлення печі стабілізованим струмом дозволяло підтримувати температуру з точністю *± 1 К*.

Нагрівання ефузійної камери до температури досліду здійснювали в атмосфері аргону високої чистоти. Для зручності роботи рухливу піч заздалегідь нагрівали і насували на прилад. Час відкачування приладу до робочого вакууму (*1,33⋅10-3-1,33⋅10-4**Па*) не перевищував *40 с.* Після закінчення досліду прилад знову заповнювали аргоном і піч опускали. Конденсат змивали *40* *мл* гарячого розведеного *1:1* розчину царської горілки. Розчин випаровували до *5-10* *мл* по об’єму, переносили кількісно в мірну колбу, розбавляли дистильованою водою до мітки і аналізували полярографічно на свинець і телур [13]. Для контролю і правильності виконання аналізу камеру з речовиною зважували до і після серії дослідів для даного зразка.

***Таблиця 3.2***

Результати вимірутиску насиченоїпари телуриду олова і розрахунку*ΔФ\*\**і*ΔФ\** [28].

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *Т, К* | *τ, с* | *m⋅10-3 г* | *σеф⋅10-3, см* | *-lg(p,Па)* | *ΔФ\*\*,*  *кДж/моль* | *ΔН2980,*  *кДж/моль* | *ΔФ\*,*  *Дж/моль* | *ΔН00,*  *кДж/моль* |
| *879* | *12000* | *7,65* | *1,91* | *0,159* | *154,32* | *217,04* | *160,77* | *222,91* |
| *894* | *11100* | *7,20* | *1,43* | *0,296* | *154,15* | *218,72* | *160,10* | *223,75* |
| *900* | *11340* | *10,6* | *1,43* | *0,456* | *154,07* | *217,04* | *159,97* | *222,49* |
| *911* | *8520* | *10,3* | *1,43* | *0,570* | *153,90* | *217,88* | *159,72* | *222,91* |
| *913* | *12000* | *19,2* | *19,1* | *0,567* | *153,90* | *218,30* | *159,72* | *223,33* |
| *924* | *8880* | *19,8* | *1,91* | *0,713* | *153,73* | *218,30* | *159,39* | *223,33* |
| *931* | *8160* | *19,5* | *1,91* | *0,745* | *153,65* | *218,72* | *159,35* | *224,58* |
| *940* | *6540* | *20,3* | *1,91* | *0,851* | *153,56* | *219,14* | *159,22* | *224,58* |
| *962* | *7200* | *39,2* | *1,91* | *1,110* | *153,23* | *219,14* | *158,76* | *224,58* |
| *938* | *4500* | *26,3* | *1,91* | *1,142* | *153,14* | *219,98* | *158,63* | *225,42* |

*ΔН2980=218,30±0,84 ΔН00=227,94±0,84*

З використанням методу найменших квадратів отримані рівняння залежності логарифма тиску від оберненої температури:

 (3.4)

*(882-972 К) ΔНТ = 181,85 ± 3,77 кДж/моль*

Літературні дані про склад і тиск пари телуриду олова [1-3] не є багаточисельними і відносяться в основному до температур нижчих точки плавлення. Тому виникає інтерес дослідження складу і тиску пари як над твердим, так і над розплавленим телуридом олова.

У роботі [28] досліджували телурид олова, близький до стехіометричного складу. Матеріал був отриманий сплавленням компонентів, взятих у стехіометричному співвідношенні, у вакуумованій кварцовій ампулі. Отримана сполука піддавалася гомогенізуючому відпалу. Дослідження проводили за допомогою масспектрометра *МИ-1305*, обладнаного спеціальною приставкою-випарником, яка дозволяла отримувати і вводити в іонне джерело масспектрометра пару твердих і рідких тіл. Приставка-випарник і методика експерименту описані в [4]. Вимірювання проводили в інтервалі температур *670-866 К*. Телурид олова випаровувався із кварцових ампул.

В масспектрі як твердого, так і розплавленого телуриду олова були виявлені іони *SnTe+* і невелика кількість іонів *Sn+* і *Te+.* Іони *Sn+* і *Te+*, ймовірніше за все, утворюються при дисоціативній іонізації молекул телуриду олова при електронному бомбардуванні в іонному джерелі масспектрометра. Енергія іонізуючих електронів у середньому була рівною *40 еВ,* а енергія дисоціації молекул телуриду олова рівна *~ 3,5 еВ.* Тому процес руйнування молекул телуриду олова при електронному бомбардуванні є досить ймовірним. Термічна дисоціація телуриду олова, за даними [5], є досить незначна.

У роботі [27] експериментально отримані залежності *lg(I+T) = f(1/T)* в області твердого і рідкого телуриду олова, які показані на *рис. 3.5*. Рівняння, що описують експериментальні дані, були розраховані методом найменших квадратів. Добуток іонного струму на температуру пропорційний тиску пари. Тому нахил отриманих прямих рівний нахилу прямих, які відображають залежності *lg(I+T) = f(1/T)*. Для того, щоб знайти вигляд рівнянь *lgр = f(1/T)*, тиск пари телуриду олова було визначено у декількох точках всередині досліджуваного інтервалу температур методом Кнудсена незалежно від масспектрометра. Параметри комірки Кнудсена: діаметр *8 мм*, висота *10 мм*, діаметр отвору *0,437 мм*, товщина діафрагми *0,375 мм*.



Рис. 3.5. Залежності *lg(I+T) = f(1/T)* (1) і *lgр = f(1/T)* (2) для телуриду олова [27].

Комбінуючи отримані значення тиску пари і величини нахилу прямих *lg(I+T) = f(1/T)*, у роботі [27] склали рівняння залежності тиску пари телуриду олова від температури. Такий прийом дозволив знайти вигляд рівнянь *lgр)=f(1/T)*, не використовуючи значень перерізу іонізації молекул телуриду олова, яке розраховується з досить значними похибками.

Тиск пари визначали для температур *943, 970, 998, 1023, 1073, 1100, 1126* і *1139 К*. Отримані дані приведені на *рис. 3.5*. Рівняння мають наступний вигляд:

для сублімації телуриду олова

*lg(p, 133,3 Па) = 9,338 - 11273/T;* (3.5)

для випаровування телуриду олова (*1063 - 1139 К*)

*lg(p, 133,3 Па) = 7,754 - 9581,7/T;* (3.6)

Із рівнянь (3.5), (3.6) були розраховані теплоти і ентропії випаровування і сублімації телуриду олова [27]:



Була також розрахована теплота плавлення телуриду олова [1]:

*ΔНm = 32,47±15,13 кДж/моль*.

***Таблиця 3.3***

Коефіцієнти рівняння *lg(p, Па) = -A±ΔA/T+B±ΔB* рівноваги *SSnTe+V* [95]

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Фаза | *A±ΔA* | *B±ΔB* |
| 1 | *SnTe* | *11210±260* | *12,68±0,15* |
| 2 | *Те2* | *15450±480* | *14,49±0,50* |
| 3 | *SnTe2* | *152250±580* | *14,23±0,80* |
| 4 | *Sn2Te3* | *11700±860* | *10,52±0,90* |
| 5 | *Sn3Te3* | *7940±1630* | *4,74±1,00* |
| 6 | *Рзаг* | *11250±165* | *12,73±0,17* |

***Таблиця 3.4***

Коефіцієнти рівняння *lg(К, Па) = -A±ΔA/T+B±ΔB* у системі олово-телур [27].

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Реакція | *A±ΔA* | *B±ΔB* | *ΔН0298, кДж/моль* | Літе-ра-тура |
| *SnTeS= SnTeV* | *11211±258* | *12,68±0,15* | *53,6±0,4* | [8] |
| *Sn2Te2V= 2SnTeV* | *10015±347* | *14,14±0,36* | *46,9±1,4* | [9] |
| *SnTe2V= SnTeV+1/2Te2V* | *3694±216* | *8,22±0,12* | *17,6±0,1* | [9] |
| *SnTeS= SnTeS+1/2Te2V* | *7724±239* | *9,75±0,25* | *34,3±0,1* | [9] |
| *SnTeS= 1/2SnS+1/2SnTe2V* | *7626,7±292* | *9,62±0,82* | *34,8±0,3* | [7] |

Телурид олова сублімує інконгруентно. Так як пара складається в основному із молекул *SnTe* і кількість олова, що виділяється при сублімації невелика (менше *0,3 %* по масі при сублімації *95 %* зразка), то сублімацію можна розглядати як квазіконгруентну. Температурну залежність парціальних тисків і констант рівноваг реакцій, що описують сублімацію, представлено в табл. *3.3* і *3.4*.

**3.4. Квазіхімія власних атомних дефектів   
у кристалах телуриду олова**

На даний час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів, які визначають відхилення від стехіометрії в телуриді олова [105].

У зв`язку з тим, що релаксація навколо вузла, що звільняється, має великий енергетичний ефект, вакансії в *SnTe* утворюються досить легко [105]. Про це свідчать і експериментальні результати вивчення концентраційної залежності параметра гратки і порівняння пікнометричної і рентгенівської густини [95]. Природно припустити, що переважаючим в даному матеріалі є дефектоутворення за Шотткі.

Числовий розрахунок енергетичного спектра вакансій металу і халькогену виконаний у [106] показав, що для сполук *АIVВVI* вакансії металу є двократними акцепторами, а вакансії халькогену – двократними донорами. Про міжвузловий атом олова в *SnTe* є суперечливі дані, а міжвузловий *Te*, скоріше, електронейтральний. В [107] переважаючим атомними в телуриді олова вважають однократно іонізовані пари Френзеля в катіонній підгратці. За даними мессбауерівської спектроскопії частина атомів олова може бути в чотирьохвалентному стані *Sn4+* [108]. Вилучення таких атомів з кристалічної гратки може призвести до утворення  чотирикратно іонізованих вакансій олова.

Стехіометричний склад телуриду олова можна змінювати, задавши парціальний тиск складових компонентів (*олово, телур*) над твердою фазою чи температуру у методі двотемпературного відпалу. Рівновагу „кристал – пара” при цьому можна описати за допомогою системи рівнянь квазіхімічних реакцій наведених у *табл. 3.5* [109, 110] Тут *К = К0ехр(-ΔН/kТ)* – константи рівноваги, де *К0* і *ΔН –* величини, які не залежать від температури;  – парціальний тиск пари телуру; *е-* – електрони; *h+* – дірки; *п* і *р –* концентрації електронів і дірок відповідно, *«V» –* пара.

Реакція (І) описує утворення нейтральних вакансій за механізмом Шотткі, а (II) – нейтральних вакансій олова при взаємодії з парою халькогену; (III)-(IV) – реакції іонізації утворених вакансій; (V) – реакція збудження власної провідності. Рівняння (VI) – загальна умова електронейтральності кристала. За умови, що при відпалі кристалів

***Таблиця 3.5***

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова [109, 110].

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| №  п/п | Рівняння  реакції | Константа рівноваги | *К0,*  *(см-3, Па)* | *ΔН, еВ* |
| I |  |  | *1,1⋅1048\** | *2,38\** |
| II |  |  | *4,0⋅1017\** | *-0,38\** |
| III |  |  | *1,21⋅1016⋅T3/2* | *0,01* |
| IIIа |  |  | *1,46⋅1032⋅T3* | *0,02* |
| IV |  |  | *1,21⋅1016⋅T3/2* | *0,01* |
| IVа |  |  | *1,46⋅1032⋅T3* | *0,02* |
| IVб |  |  | *2,14⋅1064⋅T6* | *0,04* |
| V |  |  | *3,66⋅1031⋅T3* | *0,18* |
| VI |  | |  | |
| VIа |  | |  | |
| VIб |  | |  | |
| VIв |  | |  | |
| VIг |  | |  | |

\*– ефективні значення.

телуриду олова утворюються однозарядні дефекти за Шотткі  концентрація дірок згідно рівнянь (I)-(VI) через константи рівноваги і парціальний тиск пари телуру буде рівна:

 (3.7)

Спростивши, остаточно будемо мати:

 (3.8)

Рівняння (I)-(V) та (3.8) дають можливість також визначити холлівську концентрацію дірок *рХ,* електронів *п,* однократно іонізованих вакансій олова  і телуру *:*

 (3.9)

 (3.10)

У випадку переважання у кристалах *SnTe* двократно іонізованих дефектів за Шотткі (вакансій олова і телуру ) концентрацію дірок знайдемо розв'язуючи рівняння електронейтральності (VIa *табл. 3.5).* При цьому одержимо рівняння четвертого степеня:

 (3.11)

Тут

 (3.12)

Вирази для двократно іонізованих вакансій олова  і телуру  будуть мати вигляд:

 (3.13)

 (3.14)

У випадку одночасного існування у кристалах *SnTe* одно- і двократно іонізованих вакансій олова *,*  і телуру *,*  концентрація дірок згідно рівняння електронейтральності (VIб, *табл. 3.5)* також описується рівнянням четвертого степеня (3.11), коефіцієнти якого мають вигляд:

 (3.15)

Холлівська концентрація дірок *рХ,* концентрація електронів *n*, вакансій олова *,*  і телуру *,*  при цьому буде також визначатися рівняннями (3.9)-(3.10), (3.13)-(3.14).

Якщо припустити, що при відпалі кристалів телуриду олова утворюються двозарядні дефекти за Шотткі і чотиризарядні вакансії олова , то рівняння електронейтральності набере вигляду VІв (*табл. 3.5*)*.* Його розв’язок дає рівняння шостого степеня:

*Ар6+Вр5-Cp3-Dp2+Fp=0.* (3.16)

Тут

 (3.17)

Вираз для концентрацій вакансій олова  буде мати вигляд:

 (3.18)

У випадку одночасного існування у кристалах *SnTe* одно- і двократно іонізованих вакансій олова *,*  і телуру *,* та чотиризарядних вакансії олова  концентрацію дірок знайдемо розв'язуючи рівняння електронейтральності VIг (*табл. 3.5).* При цьому отримаємо рівняння шостого степеня (3.16), коефіцієнти якого будуть мати вигляд:

 (319)

Результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури відпалу і парціального тиску пари телуру наведено на *рис. 3.6-3.8.* З *рис. 3.6* 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. При цьому найближче до експериментальних точок проходить розрахункова крива для моделі одночасного існування одно-  і двозарядних  дефектів за Шотткі і чотиризарядних вакансій олова *.*

При відпалі телуриду олова в умовах, коли матеріал насичується металом чи халькогеном, концентрація дірок визначається границями області гомогенності (*рис. 3.6 – крива 6*)*.*

Розрахунок концентрації дефектів показав, що у кристалах *SnTe* вакансії телуру ,  утворюються у незначних кількостях *(рис. 3.7 – криві 6, 7)* і концентрація носіїв струму визначається, в основному, вакансіями олова. Причому, концентрація однократно заряджених вакансій олова  із збільшенням температури відпалу при сталому парціальному тиску пари телуру спадає, а вакансій більшого ступеня іонізації і  зростає і при температурах близьких до температури плавлення значення концентрацій всіх типів



Рис. 3.6. Залежності холлівської концентрації дірок *рХ* від температури відпалу *ТВ* при парціальному тиску пари телуру *=10 Па* для різних зарядових станів дефектів: 1 – ; 2 –; 3 –  і ; 4 –  і ; 5 –  і  та ; 6 – границі області гомогенності; 7 – експеримент.



Рис. 3.7. Залежності концентрації дірок *р* (1), вакансій олова  – (2),  – (3),  – (4), електронів *n* (5) та вакансій телуру  – (6),  – (7) від температури відпалу *ТВ* при парціальному тиску парителуру *= 100 Па.*



Рис. 3.8. Залежності концентрації дірок *р* – (1), вакансій олова  –(2),  – (3),  – (4), електронів *n* – (5) та вакансій телуру  – (6),  – (7) від парціального тиску пари телуру  при температурі відпалу:

а) – *ТВ = 1000 К,* б) – *ТВ= 600 К.*

дефектів вирівнюється. При низьких температурах відпалу переважають однократно заряджені вакансії олова (*рис. 3.7 – криві 2, 3, 4*)*.*

Підвищення парціального тиску пари телуру  при незмінній температурі відпалу призводить до зростання концентрації дірок (*рис. 3.8*)*.* При цьому зростає концентрація одно- і двократно  іонізованих вакансій олова, а концентрація чотирикратно іонізованих вакансій спадає.

**Розділ ІV**

**ЗОННА СТРУКТУРА ТЕЛУРИДУ ОЛОВА**

Телурид олова володіє такими специфічними електричними властивостями, як аномальна концентраційна залежність коефіцієнта термо-е.р.с., швидкий ріст сталої Холла з температурою тощо [111, 112]. Про властивості *SnTe* отримано велику кількість експериментальної інформації [111-133], але всі результати давали багато розрізненої, не зв’язаної інформації про електронну структуру цього матеріалу. Нижче подано аналіз особливостей структури енергетичних зон та пов’язаних з ними явищ переносу.

**4.1. Поверхня Фермі *SnTe***

Властивості носіїв, які дають внесок у механізми розсіювання визначаються поверхнями постійної енергії у ***k***-просторі, утвореними кубічно-симетрично розміщеними еліпсоїдами обертання з осями, паралельними *<100>,* *<111>* чи *<110>* напрямками. Модель поверхні Фермі для вироджених зразків *SnTe* *р-*типу провідності, яка також була передбачена детальними розрахунками зон, зображена на *рис. 4.1*. Вона складається з чотирьох *<111> -*орієнтованих еліпсоїдів обертання з центрами у *т*. *L* зони Бріллюена. З кожного кінця кожного еліпсоїда виростають три *<100>-*орієнтовані відростки. Їх роль стає більш важливою по мірі збільшення *р,* зменшення температури чи при ізотропічному стисненні кристала.

Вибір цієї моделі опирається на результатах спостережень, які показують, що точки *L* формують кути куба, який має грані, паралельні напрямкам *<111>,* центри країв зон перетинаються по осі *<100>,* а енергії носіїв поблизу цих перетинів є такими ж, як і в околі *т*. *L*. Таким чином, кожна долина при збільшенні її розмірів повинна деформуватись по формі від своєї початкової *<111>* еліпсоїдальної форми, виходячи за межі вздовж напрямку *<100>* в сторону областей самої високої енергії (на *рис. 4.1* наведено приклад, у якому додаткові максимуми валентної зони заповнені носіями вздовж осей *<110>.* Додаткові максимуми, орієнтовані таким чином спостерігались у вимірюваннях де-Гааза-ван-Альфена [113, 116, 119]).

Внесок долин по *<100>* зростає, коли зменшується температура або кристал ізотермічно стискується, оскільки ці операції зближують значення енергії основних та додаткових максимумів валентної зони.



Рис. 4.1. Модель поверхні Фермі *p-SnTe* [113].

Для того, щоб обчислити магнетоопір згідно розглядуваної моделі, запропоновано, що поверхня Фермі може бути апроксимована комбінацією *<111>* та *<100>* еліпсоїдів, причому відносний внесок останніх зростає із збільшенням концентрації носіїв *р* [113, 116]*.* Взаємний перпендикуляр секцій до осі симетрії кожної долини по *<111>* змінюється по формі з потрійною обертальною симетрією, і при перекриванні площини секції переміщується від поверхні зони усередину. У кінцевому рахунку, три опуклості, здається, поширюються в кожен кінець кожної долини.

Експериментальні вимірювання ефекту де-Гааза-ван-Альфена для зразків *SnTe* з *p = 6* і *8·1020 cм-3* виявили поверхню Фермі, яка є витягнутою та орієнтованою вздовж *<100>* [113]. Ці області були виявлені раніше, але їхня форма й орієнтація не були до того часу дослідженими. Спостережувана орієнтація *<100>* спочатку здавалася неправдоподібною, оскільки розрахунки зонної структури передбачали розташування допоміжних максимумів валентної зони по осі *<110>.* Ці результати привели до моделі, показаної на *рис. 4.1*. Модель представлена в стилізованій формі, що підкреслює особливості, необхідні для того, щоб пояснити дані по області слабкого магнетоопору. Вона складається з набору чотирьох сильно перекручених долин, зосереджених на максимумах валентної зони (*L*), а також, з набору 12 витягнутих поверхонь еліпсоїдів, в напрямку допоміжних максимумів валентної зони (**).

Пояснення даних області слабкого магнетоопору базується на характері районів головної валентної зони (*L*). Допоміжні області були включені в *рис. 4.1*, щоб показати, як *<100>-*орієнтовані еліпсоїди можуть з’являтися по осі *<110>* зони Бріллюена. Крім того, їхня присутність акцентує увагу на важливій ролі допоміжних максимумів валентної зони (**): вони відповідають за дуже чутливу залежність допоміжних максимумів головної валентної зони (*L*) від *p* і *T*.

Аргументи у підтримку появи специфічної форми головної зони провідності (*L*), показаної на *рис. 4.1*, наступні. Внутрішні кінці з восьми напівеліпсоїдів *<111>-*еліпсоїдів обертання багатодолинної моделі формують кути куба з гранями, що є паралельними напрямку *<100>* зони Бріллюена. Краї кожної долини зв'язують її з трьома найближчими сусідами. Середини граней куба перетинають осі *<110>* зони біля максимуму валентної зони (). Через ці мости високої енергії у валентній зоні, основні *<111>-*орієнтовані долини дуже швидко спотворюються, оскільки вони збільшуються в розмірі, "простягаючись" у напрямку *<100>* до їх трьох найближчих сусідів. Кожну викривлену поверхню Фермі можна замінити комбінацією окремо *<111>* - і *<100>* - орієнтованих еліпсоїдів обертання відповідних розмірів. У слабкому магнітному полі, це пояснення є розумним наближенням до дійсної поверхні, оскільки область, по якій дві моделі відрізняються одна від одної, складає тільки маленьку частку від загальної області поверхні Фермі. Слід зазначити, що потрійне викривлення кругової спільної секції важко знайти ефектами у сильному полі, які її вимірюють на поверхні Фермі, тому що мінімальний і максимальний радіуси розташовані один навпроти одного. Так, кутове відхилення діаметра пересічної області сильно зменшене. Допоміжні області валентної зони (**) як витягнуті еліпсоїди описані тут дуже просто з тієї причини, що це – найпростіша форма, сумісна з малою експериментальною інформацією. Це слід відмітити, оскільки поява допоміжних областей має на увазі, що точки валентної зони (**) – відносні максимуми у валентній зоні. Це – не цілком сформоване положення; вони могли бути і точками сідла. У цьому випадку, ніякі допоміжні області не з’явилися б при будь-яких *p*. Замість цього, петлі у коефіцієнті Холла та у даних по рухливості реалізувалися б, коли *<100>* області головних долин спочатку торкались одна одну по *<110>* осі зони. Ця альтернатива також вела б до появи нової взаємної області перекриття в ефекті Шубникова-де-Гааза чи де-Гааза-ван-Альфена. Складність цієї інтерпретації полягає в тому, що густина носіїв, необхідна для цих областей, була б значно вищою за спостережувану *p.*

Використовуючи формалізм Ферейри [111], обчислено деформаційні потенціали у точці *L* для ізотропних напружень та трьох неосьових напрямків напружень *[001], [111]* та *[11]*. Відомо, що ізотропні напруження та напруження вздовж *[111]* у напрямку *L* не призводять до розщеплень енергетичних рівнів. Однак, ромбоедричні *[11]* та тетрагональні напруження *[001]* ведуть до розщеплення подвійно вироджених рівнів . *Табл. 4.1.* дає значення деформаційних потенціалів для рівнів подвійної групи, що утворюються у комплексі валентна зона – зона провідності вздовж *L*.

***Таблиця 4.1***

Деформаційні потенціали (у *еВ*) для змішаних спін-орбітальних рівнів подвійної групи, що утворюються комплексом валентна зона – зона провідності у *т*. *L* [111].

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Спін-орбітальне змішання рівня подвійної групи |  |  |  |  |  |  |
|  | *-4,52* | *3,72* | *-3,25* | *-1,51* | *7,84* | *-4,12* |
|  | *-4,57* | *3,50* | *-3,20* | *-1,64* | *7,54* | *-4,04* |
|  | *-15,33* | *-0,21* | *-8,04* | *-6,08* | *7,35* | *-7,56* |
|  | *-6,65* | *3,10* | *-3,65* | *-1,96* | *7,98* | *-4,88* |
|  | *-4,62* | *2,28* | *-3,31* | *-1,54* | *5,73* | *-3,45* |
|  | *-4,91* | *1,62* | *-3,54* | *-1,86* | *4,89* | *-3,27* |

**4.2. Структура енергетичних зон *p-SnTe***

Зонну структуру *SnTe* пояснюють, в основному, двома моделями: модель двох валентних зон, одна з яких характеризується більшою густиною станів, розділених енергетичною щілиною  [111-114, 117], екстремуми зон розміщені вздовж напрямків *<110>* та напівметалічною зонною схемою, яка включає у себе перекриття валентної зони та зони провідності [113]. Встановлено [111, 115], що симетрія зони провідності та валентної зони *SnTe* обернена до симетрії халькогенідів свинцю; так, валентна зона має  симетрію, тоді як зона провідності – . Також всі розрахунки, за виключенням розрахунків Берніка та Клеймана обмежуються лише точкою *L* зони Бріллюена. Згідно [111], мінімум зони для *SnTe* не знаходиться у *т.* *L*, а має форму сідла в околі цієї точки. Структуру сідла, зображену на *рис. 4.2*, можна



Рис. 4.2. Краї валентної зони та зони провідності у *т. L*. Суцільні лінії показують зони у повздовжньому напрямку *[111]*, а пунктирні – у поперечному напрямку (на поверхні зони Бріллюена) [111].

пояснити наступним чином. У простій збуреній моделі зони у *т*. *L*, при умові, що зони не взаємодіють одна з одною, вони мали б перетинатися на місці викривлень сідла. Однак, оскільки зони є відображенням одна одної, то у цих точках формуються щілини. Це означає, що симетрія зонної структури *SnTe* в області сідла (включаючи і *т*. *L*) повністю обернена до такої ж структури у *PbTe*, а зовні симетрія *PbTe* і *SnTe* така сама. Цей факт наводить на висновок про температурну залежність ширини забороненої зони у *SnTe*.

Двозонна модель валентної зони *SnTe* була запропонована Олгайєром [113] для пояснення температурної залежності коефіцієнта Холла. Багато подальших експериментальних результатів підтверджують справедливість цієї моделі [112, 116]. Поведінка коефіцієнта Холла, коли утворюється пік при *700 К* була пояснена як двозонний ефект, що включає у себе міжзонну взаємодію [111].

Розрахунок енергетичних зон для *SnTe* показує, що у випадку валентної зони мають місце два максимуми: один у напрямку *L*, інший – у напрямку *Σ.* Однак, врахування ***k-p***взаємодії дає більш складну картину, а саме, валентна зона дуже різко піднімається по енергії у поперечному напрямку. Тобто, валентна зона у напрямку *L* має форму сідла. Два дійсні максимуми з кожної сторони на поверхні зони Бріллюена дуже близькі до *т*. *L*.

Поверхня постійної енергії валентної зони у *т*. *L*, при нехтуванні непараболічністю буде гіперболоїдом обертання у напрямку *[111]*. Зона провідності у *т*. *L* має схожу форму, але обернену. На *рис. 4.2* зображено закон дисперсії в околі *т*. *L* для повздовжнього та поперечного напрямків. Бйорк та Рідл одержали високе значення коефіцієнта оптичного поглинання для *SnTe* у діапазоні *0,35-0,42 еВ* з одним викривленням у додатному напрямку цієї області (на відміну від викривлення у протилежному напрямі для *PbTe*, який має схожу зонну структуру), яке пояснили складною формою валентної зони.

Одержані результати добре узгоджується з експериментами [111], які вказують на поведінку напрямку енергетичної щілини біля *0,3 еВ* при *4,2 К* та *0,2 еВ* при *300 К*. Розрахунки дають значення *0,67 еВ* для  (*рис. 4.2*). Це значення добре узгоджується з експериментом, роблячи величину щілини нечутливою до значення константи потенціалу, а отже, не повністю надійною експериментальною величиною.

Подальші експериментальні дослідження проводились по визначенню залежності термоелектричних коефіцієнтів та відношення *RT/R77* від концентрації носіїв. Дуже різкий ріст термоелектричної потужності  має місце при тій самій концентрації носіїв, що і утворення петлі на кривій *RT/R77*. Це може бути ознакою переходу рівня Фермі з однієї зони в іншу, а отже, розривом у густині станів. Схожа поведінка спостерігається на основі існування однієї непараболічної зони. Однак, відсутність такої поведінки у халькогенідів свинцю n-типу, які мають схожу форму валентної зони та зони провідності у *т*. *L*, робить наведене припущення неправдоподібним.

Теоретичний розрахунок зонної структури (*рис. 4.3*) показує очевидність другого максимуму валентної зони у напрямку *[110],* який можна пояснити двозонною моделлю другої зони; через відсутність ***k-p*** взаємодії для цього максимуму не можна проводити детальний аналіз. Тцю та ін. ідентифікували другу зону, як таку, що знаходиться нижче валентної зони у *т*. *L* на *0,34 еВ* [114]. Однак, це не узгоджується з розрахунками зонної структури, які дають зміщення нижньої границі у



Рис. 4.3. Енергетичні зони *SnTe* у напрямках *[111], [010]* і *[110]* [111]*.*

*т*. *L* на *0,84 еВ*. Більше того, їхня зонна симетрія не узгоджується ні з одним теоретичним розрахунком для *SnTe* чи халькогенідів свинцю. Результати непараболічних наближень показують, що навіть у двозонній моделі не можна просто так нехтувати непараболічними ефектами у околі *т*. *L*, особливо великі поправки слід враховувати у зміні напрямку та максимуму, який має місце у цьому напрямку.

Вимірювання ефекту Шубнікова-де-Гааза вказують на складну природу першої валентної зони через велике число спостережуваних перетинів і тим самим, мабуть, підтверджують існування другої валентної зони.

Складна валентна зона, висока концентрація носіїв *(~ 1020см-3),* висока діелектрична проникність *(1200 ± 200)* можуть відповідати за появу надпровідності у *SnTe* згідно теорії надпровідності Коена для випадку вироджених багатодолинних напівпровідників. Існування великого числа долин (*20* долин, якщо враховувати максимум, який дається по *Σ*) повинно збільшувати стан надпровідності, забезпечуючи велике число станів рівня Фермі для міждолинного розсіювання носіїв, тим більше, що такі переходи, як наслідок значної зміни імпульсу, є менш екранованими, ніж міждолинні процеси. Більше того, температура переходу збільшується із зростанням концентрації носіїв, що ще раз підтверджує вищезгадані висновки.

Для узгодження теоретичних розрахунків з експериментальними значеннями коефіцієнта термо-е.р.с., Коломоєць та Кайданов [112] запропонували вважати як першу, так і другу зону параболічними. Алтаке нехтування непараболічністю не привело до доброго узгодження. Даймон [127] зміг отримати кількісне узгодження на основі чіткої залежності електропровідності від енергії Фермі в області, де рівень Фермі знаходиться близько до краю другої валентної зони. Механізми, запропоновані Даймоном та Коломойцем допускають від’ємні значення α в області мінімуму енергетичної зони. З врахуванням непружнього розсіювання α змінює свій знак при температурі Дебая, коли рівень Фермі лежить в околі краю другої валентної зони. Ця зміна відбувається внаслідок підсилення ефекту непараболічності першої валентної зони при високих енергіях.

Істотна різниця між енергетичними зонами *SnTe* та халькогенідів свинцю виражається переміною місцями рівнів  та , які відповідають зоні провідності та валентній зоні. По-перше, ці зони мають тенденцію перетинатися одна з одною далеко від *т*. *L*. Однак, у зв’язку з вимогами симетрії, таке перетинання заборонене, і запобігання такого перетину веде до появи двох максимумів за межами *L*. По-друге, деформаційний потенціал щілини між цими двома зонами має протилежний знак по відношенню до деформаційного потенціалу халькогенідів свинцю. Теоретично на це вказує той факт, що деформаційний потенціал між цими зонами (провідності – валентна) у *т*. *L* для *SnTe* рівний *-8,68 еВ*, на відміну від халькогенідів свинцю, для яких він змінюється в інтервалі від *11,55* до *17,24 еВ*. Через це, у випадку *SnTe* обчислене значення деформаційного потенціалу буде відрізнятися від справжнього для мінімальної щілини . Інверсія зон вперше була передбачена Діммоком та ін. на основі даних по люмінесценції при *12К*, оптичного поглинання при *300 К* для   
*PbxSn1-xTe* та тунелювання у *SnTe* при *4,2* та *300 К*. Подальші експериментальні дані надали Діксон та Біс [121], як результати вимірювання опору та коефіцієнта Холла для сполук *PbxSn1-xTe*, як функції від температури. Вони отримали розриви для кривих опору з температурою, які узгоджуються з температурними передбаченнями для перетину зон, як функції складу.

Груба оцінка показує, що інверсія зон має місце, якщо розглядати перехід від *PbTe* до *SnTe* головним чином через релятивістські ефекти. Розрахунки зонної структури Слетером та ін. показали, що від *s*-стану свинцю надається *29%* заряду валентній зоні , а від *р*-стану – *58 %* заряду для зони провідності . З протабульованих значень релятивістських зсувів енергій валентних станів атомів свинцю та олова можна оцінити зсуви вверх стану  на *0,80 еВ* та стану  на *0,42 еВ* при заміні свинцю на олово у *PbTe*. Ці результати для *SnTe* дають щілину *= - 0,19 еВ* (для порівняння *Е0= +0,19 еВ* для *PbTe*), що не відійшло далеко від виміряного експериментально значення –*0,3 еВ*.

**4.3. Розрахунок зонних параметрів телуриду олова**

Для розрахунку зонної енергетичної структури використовують різні методи: метод ортогоналізованих плоских хвиль (*ОПХ*) для різних точок зони Бріллюена в поєднанні з наближеним інтегруванням цих зв’язаних точок Херманом [111, 115] (у цьому методі безпосередньо використовувалась релятивістська хвильова функція у шести точках зони та була проведена ідентифікація теоретично дозволених переходів із оптичними даними), метод приєднаних плоских хвиль (*ППХ*) Рабіі [111], метод локального емпіричного псевдопотенціалу, запропонований Ліном, Тюнгом та Коеном [122, 123] (вони одержали уявну частину частотної залежності діелектричної функції), метод емпіричного псевдо-потенціалу Берніка та Клеймана [115]. Мелвін та Хандрі провели релятивістський розрахунок методом *ППХ* [111, 115]. Їхні розрахунки включають у себе такі важливі релятивістські ефекти, як змінну масу та рівні Дарвіна, але використовують спін-орбітальну взаємодію, яка врахована на основі теорії виродженого збурення Бойєра та Клейна.

У проведених розрахунках є багато спільного, але є і суттєві розбіжності. Розглянемо їх детальніше.

**4.3.1. Метод приєднаних плоских хвиль**. У роботі Сохраба Рабіі [111] розраховано енергетичні рівні та хвильові функції для *12* точок зони Бріллюена, що дає змогу одержати дуже важливі деталі зонної картини. Хвильові функції використовуються для розрахунку матричних елементів оператора імпульсу та напружень, ефективних мас, *g*-факторів та деформаційних потенціалів у *т*. *L* зони Бріллюена.

Метод приєднаних плоских хвиль (*ППХ*) прекрасно зарекомендував себе при подібних дослідженнях халькогенідів свинцю, які мають таку ж кристалічну структуру (гранецентровану кубічну типу *NaCl*), як і кристали *SnTe*. Такі дослідження у поєднанні з використанням комп’ютерних технологій проведені у роботі [111]. У цьому методі незбурені доданки, які включають лише потенціальну та кінетичну енергії беруться з двома збуреннями, такими, як “релятивістське збурення”, яке враховує змінну ефективну масу (чи масу-швидкість) Дарвіна та гамільтоніан спін-орбітальної взаємодії. Через чисельні обмеження, хвильова функція релятивістського збурення у випадку халькогенідів свинцю була обмежена *10* *ППХ*. Для точок високої симетрії ця кількість хвиль є цілком достатньою для одержанняправильної якісної картини зонної структури. Але використання такої кількості хвильових функцій не дає чіткого кількісного опису і приводить до неправильного максимуму валентної зони у напрямку *[111].* Тому проводились розрахунки для *20* *ППХ*. Це призвело до зникнення недійсного максимуму та зміщення на *0,5 еВ* вверх у напрямку *Δ*. Хвильові функції використовуються для розрахунку матричних елементів моменту імпульсу та деформаційних потенціалів у *т*. *L*. Матричні елементи оператора імпульсу далі використовуються у   
***k-p*** збуренні для одержання ефективних мас та *g*-факторів в *т*. *L*. Непараболічна модель Коена застосовується для розрахунку валентної зони та зони провідності у *т*. *L* та для одержання нових значень ефективних мас. Експерименти з ефекту Холла, термо-е.р.с., оптичних властивостей, вимірювань з ефекту Шубнікова-де-Гааза та надпровідності привели до створення моделей електронних процесів у *SnTe*. Ці моделі обговорюються у даній роботі з позицій симетрії, різного екстремуму зони та її обчислених параметрів.

***Таблиця 4.2***

Числові значення деяких констант, що використовуються у розрахунку зонної структури методом *ППХ* [111].

|  |  |
| --- | --- |
| Стала гратки, *а, Å* | *11,9016* |
| Радіус сфери для атома *Sn, Å* | *2,9484* |
| Радіус сфери для атома *Te, Å* | *3,0024* |
| Константа потенціалу за межами сфери, *Vc*, *еВ* | *-13,81216* |

Використовується кристалічний потенціал, що має тип структури, схожий на структуру з вкоріненим оловом, який включає в себе вільні електрони обміну Слетера. Враховується внесок другої найближчої зверху зони. *Табл.* *4.2* дає числові значення деяких констант, включених в обчислення. Енергетичні зони розраховуються у трьох найважливіших напрямках *[111], [010]* та *[110].* Енергетичні рівні в *т*. *L*, які відповідають валентній зоні та зоні провідності, мають симетрії  та , відповідно, що є оберненим до халькогенідів свинцю. Однак, цього недостатньо для пояснення максимуму валентної зони у напрямку *[110],* який знаходиться на *0,3 еВ* вище вказаного рівня. Навіть, якщо таким чином визначається ненапрямлена зона, зсув можливий при сильній чутливості рівня  до малих змін константи потенціалу в області поза сферою (надалі вона буде вказана, як *Vc*), тоді максимум  дійсно буденад . Більше того, як пізніше ми побачимо, ***k-p*** збурення показує, що дійсний максимум розміщений не у *т*. *L*, а дуже близько до неї на поверхні зони Бріллюена у напрямку, перпендикулярному до *[111].* Можливі два “видовжені” максимуми для кожного із існуючих значень *Vc* над рівнем . Можливо, слід звернути увагу на те, що екстремум в *[110]* може вийти за межі фіксованої точки. Однак, за відсутністю конкретних доказів цього та з огляду строгих експериментальних фактів існування другої валентної зони, слід продовжити дослідження у цьому напрямку далі. Енергетичні зони, одержані методом *ППХ* показано на *рис. 4.3*.

***Таблиця 4.3***

Представлення густини станів трьох рівнів у зоні Бріллюена [111].

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Область плоских хвиль | *l=0* | | *l=1* | | *l=2* | | *l=3* | |
| *Sn* | *Te* | *Sn* | *Te* | *Sn* | *Te* | *Sn* | *Te* |
|  | *0,280* | *0,388* | *0,000* | *0,000* | *0,263* | *0,038* | *0,000* | *0,000* | *0,031* |
|  | *0,515* | *0,000* | *0,169* | *0,226* | *0,000* | *0,000* | *0,072* | *0,018* | *0,000* |
|  | *0,342* | *0,185* | *0,019* | *0,174* | *0,196* | *0,019* | *0,046* | *0,006* | *0,014* |

Для того, щоб дослідити константу потенціалу *Vc* в енергетичних рівнях *т*. *L*, ці рівні обчислюють для чотирьох різних значень цього параметра (*рис. 4.4*). Якщо покласти  у напрямку досліджуваного рівня, решта рівні змістяться разом таким чином, щоб величина щілини зберігалася. Напрямлений рух, по великій мірі є просто відображенням зміни згаданої точки, якою є *Vc*. Однак, рівень  рухається вниз і це призводить до зміни не лише у розмірах щілини, але також і до переміни місцями рівнів  та  між собою. Чутливість  до зміни *Vc* визначається по своїй природі залежністю від густини станів. *Табл. 4.3* дає представлення густини станів для трьох розглядуваних точок. Майже *52 %* заряду рівня  знаходиться в області постійного потенціалу, отже положення його буде сильно змінюватись із зміною *Vc.* У рівні  відсутні будь-які помітні внески зміни *s*-типу.



Рис. 4.4. Положення енергетичних рівнів у *т. L* із зміною константи потенціалу за межами *ППХ* сфери [111].

Значення для *Vc= - 13,81216 еВ* було одержано через усереднений кристалічний потенціал в області поза сферою. Будь-які зміни у його значенні будуть піднімати  над . Так що залишається відкритим питання про щілину в *L*, чи між  та *L*. Розрахунок значень енергії для різних точок зони Бріллюена з врахуванням релятивістських поправок наведено у [111].

# 

**4.3.2. Метод емпіричного псевдопотенціалу**. Використовуючи метод псевдопотенціалу Ліна та Клейнмана, Бернік та Клейнман провели розрахунки напрямлених енергетичних зон *PbTe*, *PbSe* і *PbS*, ефективних мас та *g*-факторів [115], які добре узгоджуються з експериментом. Далі методом підгонки екстраполювали параметри псевдопотенціалу для *SnTe* і одержали енергетичні зони, ефективні маси та *g*-фактори телуриду олова. Ефективні маси було знайдено в околі точки *(1/2,1/2,1/2)* зони Бріллюена.

На відміну від телуриду олова, для солей свинцю *PbS*, *PbSe* і *PbTe* існує велика кількість експериментальних даних. Ширина енергетичної щілини, ефективні маси та *g*-фактори були визначені по магнетооптичних дослідженнях, ефекту Шубникова-де-Гааза, експериментами по Раманівському обертанню, фотоемісії, циклотронному резонансу та тунелюванню [115]. Оптичні та електрооптичні дослідження дають інформацію щодо енергетичних зон у всій зоні Бріллюена. Відомо, що енергетична щілина *SnTe* рівна приблизно *0,2992 еВ* [115], а поверхня Фермі *р-*типу складається з чотирьох *(111)* витягнутих поверхонь і симетрія краю зони провідності обернена відносно симетрії солей свинцю. Це випливає із досліджень щілин у твердих розчинах *PbхSn1-хTe*, знаку їх температурної залежності, протилежного, який спостерігається в халькогенідах свинцю, релятивістських енергетичних зонах, розрахованих для солей свинцю та *SnTe*. Тюнг та Коен [122,123] провели розрахунок псевдопотенціалу для *PbTe* і *SnTe*, вибираючи такі їхні параметри, щоб одержати гарну узгодженість з частотною залежністю діелектричної функції. Лін і Клейман вибирали розрахункові параметри псевдопотенціалу солей свинцю таким чином, щоб одержати правильні значення енергії в інших точках зони Бріллюена, які б добре узгоджувались з піками для оптичних даних та з експериментальними значеннями ефективних мас. Через те, що є набагато більші енергетичні щілини, ніж піки згідно оптичних даних, ця процедура – не унікальна. Дійсно, деякі з піків можуть бути утворені внесками від різних ділянок зони Бріллюена. Тому обчислення Ліна та Клейнмана були повторені, але з вибором інших параметрів для одержання правильних енергетичних щілин при узгодженні з експериментальними значеннями ефективних мас, але ігноруванням оптичних щілин.

Кристалічний потенціал, утворений суперпозицією атомних псевдопотенціалів, кожний з який складається з локальної частини

, 

  (4.1)

та нелокального потенціалу, наданого *s*-електронами

 (4.2)

плюс спін-орбітальна частина

. (4.3)

Тут  – найбільш віддалений від центра стан атома з кутовими квантовими числами імпульсу *j, L,* *m*, , одержаних з атомних остовів спін-орбітального розщеплення;  – енергія найбільш віддаленого стану з .  та атомні остови спін-орбітального розщеплення взяті Германом та Скілманом.  – апроксимовані Слетером аналітичні функції;  та  визначені з функції Слетера звичайним спрощенням. У розрахунках є чотири підгоночні параметри: *Z* і  для аніонів та катіонів плюс два параметри . Для зменшення числа параметрів, береться  для кожного атома. Це дає спін-орбітальне розщеплення рівня  *PbTe* для точного узгодження з попередніми розрахунками Германа, а також буде справедливим узгодження з розщепленням валентної зони і зони провідності  для всіх кристалів.

Енергетичні зони солей свинцю та *SnTe*, як функції *181* плоскої хвилі та діагоналізовані результуючі секулярні визначники обчислено з врахуванням параметрів псевдопотенціалу, заданих у *табл. 4.4*. На *рис 4.5* зображено енергетичні рівні поблизу енергетичної щілини в точці *L* зони Бріллюена. Енергетичні щілини, ефективні маси та *g*-фактори, розраховані згідно формул Мітчела і Уолліса [115] наведені у *табл. 4.5.* Енергетичні щілини та ефективні маси, що використовувалися при визначенні параметрів псевдопотенціалу, g-факторів, ще раз підтверджують правильність результатів. Згідно *рис. 4.5* слід відмітити, що стани  є оберненими до таких самих у *PbTe* чи *PbS* і *PbSe*. Повторно обчислювались поперечні ефективні маси для *PbTe*, що підтвердило, правильність припущення про енергетичні зони у *т*. *L*, а отже і вказаного методу. Чудове узгодження, отримане між розрахунковими даними та експериментом – не випадковість. Після підбору ефективних мас енергетичні рівні в *L* визначені безумовно правильно (вважаючи правильним врахування спін-орбітальної взаємодії). Хоча можна було підігнати ефективні маси,



Рис. 4.5. Енергетичні рівні поблизу *т.* *L*, розраховані методом емпіричного потенціалу (енергія в *еВ*) [115].

роблячи помилково компенсацію спін-орбітальних рівнів та енергетичних рівнів, але добра узгодженість *g*-факторів з експериментом спростовує це. Немає експериментальних даних для порівняння енергетичних зон у інших точках зони Бріллюена. Наведений метод нелокального псевдопотенціалу дає кращу екстраполяцію енергетичних зон по всій зоні Бріллюена, ніж метод локального псевдопотенціалу, запропонований Коеном.

Той факт, що метод псевдопотенціалу дає гарну узгодженість з експериментом для всіх солей свинцю, використовуючи одинакові параметри псевдопотенціалу для них, приводить до висновку, що параметри *Те*, отримані для *PbTe*, можна використовувати у *SnTe*. Слід зауважити, що оскільки розходження між значеннями *Z* у *Se* та *Те* були дуже малі, можна взяти *ZSn= ZPb*, залишаючи тільки один параметр  для підгонки експериментальних даних стосовно *SnTe*, (величини та знаку щілини у *т*. *L*). Це задовольнили тим, що , як виявилося,   
мало таку ж величину, як , тому що природно очікувати майже таке саме *s*-зміщення двох атомів того ж самого ряду періодичної системи. У *табл. 4.5* всі ефективні маси – позитивні; це значить, що енергетичні зони розміщені точно у *т*. *L*, а не в околі *т*. *L*, як це припускали раніше.

***Таблиця 4.4***

Постійна гратки і параметри псевдопотенціалу *SnTe* та, для порівняння, солей свинцю [115].

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *PbS* | *PbSe* | *PbTe* | *SnTe* |
|  | *0,493* | *0,493* | *0,193* | *0,466* |
|  | *0,169* | *0,264* | *0,421* | *0,412* |
|  | *3,228* | *3,228* | *3,228* | *3,170* |
|  | *4,168* | *4,608* | *3,597* | *3,597* |
|  | *11,197* | *11,575* | *12,212* | *11,958* |
|  | *2,816* | *2,816* | *2,816* | *2,816* |
|  | *3,272* | *3,123* | *3,107* | *3,107* |
|  | *0,129* | *0,129* | *0,129* | *0,169* |
|  | *0,430* | *0,370* | *0,195* | *0,195* |
|  | *1,2* | *1,2* | *1,2* | *1,2* |

***Таблиця 4.5***

Ефективні маси, *g-*фактори та енергетична щілина *SnTe* [115].

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| *SnTe* | *0,424* | *0,107* | *42,3* | *18,3* | *0,388* | *0,530* | *56,2* | *20,9* | *0,258* |

Через зміну симетрії країв валентної зони та зони провідності щодо солей свинцю, формули для ефективних мас у випадку *SnTe* містять елементи обох знаків. Це вказує на те, що маси у *SnTe* будуть мати більшу величину ніж маси у *PbTe*, але залишають їхній знак невизначеним. Слід звернути увагу на те, що енергетична щілина у *0,2584 еВ*, яку використовували тут, на *0,0408 еВ* менша за величину щілини, виміряну тунелюванням. Уже це є достатньою умовою для зміни знаку поперечної маси зони провідності. Якщо величина щілини, виміряна тунелюванням є правильною, то як функція температури, ефективна маса  є позитивною при *150 К* та негативною при *4 К*. З іншої сторони, відношення  досить велике, щоб мала зміна у величині щілини змінювала знак маси. Єдиним вірним шляхом у зміні знаку є той, що полягає у заміні рівнів  та , подібно до *PbS* і*PbSe* швидше, ніж у *PbTe*. Мало того, що  повинен бути нижче , але він повинен бути настільки нижче, щоб, коефіцієнти при  у рівні , були малими. Те, що це неможливо, не слід пояснювати схожістю до солей свинцю. Тобто, можна вважати, що ефективна маса зони провідності складна і фактично може змінювати знак з температурою.

Цікаво звернути увагу на те, що є край валентної зони у *SnTe*, розташований по *(110)* осі *Σ* на *0,223 eВ* нижче рівня  і відповідно, край *Σ* у *PbTe* на *0,130 eВ* нижче рівня . Другий край зони приблизно відповідає *0,3 eВ* і на *0,17 eВ* нижчий першого краю валентної зони.

**4.3.3. *K-p* збурення***.* ***K-p*** збурення використовується для рівнів  та , які відповідають валентній зоні та зоні провідності, для розрахунку залежності *E(k),* і таким чином для отримання значень ефективних мас та *g-*факторів. Подальші формалізми Латтінгера та Коена, Роса та ін. [111] дають матричний елемент ефективного гамільтоніана у присутності магнітного поля:

 (4.4)

де

 (4.5)

*Рис. 4.6* показує енергетичні рівні, одержані через ***k-p*** розрахунок. Лише рівні *1-4* та позначені літерами *c* i *v* включені у сумування через *μ* у виразі (4.5), оскільки енергія розщеплення окремих рівнів через комплекс зона провідності – валентна зона є порядку *5,44 еВ* чи вища. Однак, через спін-орбітальне змішування, всі ці рівні утворюються через комбінацію кожного іншого і повинні бути взятими для розгляду.

Розрахункові матричні елементи оператора імпульсу у системі атомних одиниць Слетера даються у роботі [111]. Результуючі матричні елементи ефективного гамільтоніану у присутності сильного магнітного



Рис. 4.6. Енергетичні рівні, одержані через ***k-p****-*розрахунок [111]*.*

поля для рівнів  та  мають вигляд:

 (4.6)

 (4.7)

 (4.8)

 (4.9)

де .

Для випадку строгої взаємодії між рівнями  та  була використана непараболічна модель Коена:

, (4.10)

, (4.11)

, (4.12)

, (4.13)

. (4.14)

Вирази для енергії зони провідності та валентної зони мають вигляд:

 (4.15),

де *+* та *−* відповідають індексам *c* та *v*, відповідно.

Якщо записану функцію, включену в дужки { }, вставити у вираз (4.15), одержимо результуюче співвідношення:

 , (4.16)

де  та . Ефективні маси можна одержати для *т.* *k = 0*, використовуючи співвідношення (4.16). *Таб. 4.6* дає порівняння параболічних та непараболічних ефективних мас вздовж *L* з g-факторами. Можна побачити, що непараболічні ефекти істотні для повздовжньої ефективної маси, тоді як у поперечному напрямку ними практично нехтують.

***Таблиця 4.6***

Ефективні маси та *g-*факториу *т. L* зони Бріллюена, розраховані у [111].

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Параболічна модель | | Непараболічна модель | |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  | *-2,381* | *0,071* | *-0,513* | *0,075* | *7,50* | *5,62* |
|  | *0,427* | *-0,043* | *0,258* | *-0,044* | *4,07* | *7,33* |

Похідні  рівні нулю у *k = 0*. Аналізуючи другі частинні похідні можна побачити, що за виключенням  усі решта ефективні маси зростають (якщо розглядати у напрямку зростання вздовж *L*). Поверхня енергії, на відміну від поверхні хвильового вектора в околі точки *L* має форму сідла (*рис. 4.2, пунктирні лінії*). Викривлення у поперечному напрямку дуже круте, тому з іншої сторони зони Бріллюена у напрямі *L* будуть мати два максимуми. Аналогічна ситуація і для зони провідності. Отже, енергетичну константу для *SnTe* визначити значно складніше, ніж для халькогенідів свинцю.

Відомо, що для *PbTe* екстремуми зони провідності та валентної зони напрямлені по *(111)*. Враховуючи подібність у симетрії кристалів *PbTe* та *SnTe* (гранецентрована кубічна структура), Діммок та Райт запропонували прийняти за основу у телуриді олова структуру солей свинцю в околі *т*. *L* зони Бріллюена (*рис. 4.7*). Стрілки у двох напрямках вказують на можливість ***k-p*** зв’язку у поперечному та повздовжньому напрямках. Така схема немає місця у солях свинцю. Лін та Клейнман, наприклад, вказують, що правильніше слід брати , ніж . Цей факт вони пояснюють спін-орбітальною взаємодією у представленні плоских хвиль.

Тцю, Говард та Есакі [114] використали разом із схемою Діммока та Райта [124] чотиризонну модель. Порівняння теоретичних та експериментальних результатів підтвердило доцільність застосування у розрахунках вибраної моделі та показало малу чутливість отриманого закону дисперсії при врахуванні взаємодії із більш віддаленими зонами, зокрема, із зоною , яку позначено на *рис. 4.7* пунктирною лінією. Величина енергетичної щілини є значно більшою у порівнянні з  та . В результаті, секулярне рівняння *4×4* у ***k-p*** представленні зводиться до визначника, який включає у себе дві валентні зони та одну зону провідності:

, (4.17)

де . Позначення  та  відповідають повздовжній та поперечній масам першої та другої валентної зон. Більше того, вираз (4.17) зводиться до визначника *2×2*, який включає у себе взаємодію основної зони провідності та валентної зони разом з наближеною параболічною другою валентною зоною, якщо виконується умова , де  – повздовжній імпульс Фермі, а  – наближена повздовжня маса основної зони провідності.



Рис. 4.7. Схематичне представлення енергетичних зон у *т. L* для *SnTe*. Поперечні та повздовжні матричні елементи позначено через *Pt* та *Pl*, відповідно [114].

Оскільки, експериментальні результати не вказують на зміну знаку коефіцієнта термо-е.р.с., телурид олова має лише *р-*тип провідності, тому закон дисперсії одержано для двох валентних зон:

, (4.18)

, (4.19)

де

 (4.20)

**Розділ V**

**КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТЕЛУРИДУ ОЛОВА**

Для отримання більш однозначної картини зонної структури та механізмів розсіювання носіїв проводився аналіз питомої електропровідності *σ*, коефіцієнта термо-е.р.с. *α*, коефіцієнта теплопровідності χ, постійної Холла *R*, поперечного *Q* та повздовжнього ефектів Нернста-Еттінгсгаузена, які є досить чутливими до характеру механізмів розсіювання [112, 127-133]. Дослідження температурних та концентраційних залежностей цих ефектів дозволяє не лише встановити принципову зонну схему, але і дає додаткові рівняння для встановлення зонних параметрів.

Результати вимірювання вказаних вище коефіцієнтів *α, σ, R,* *Q* та відносної зміни термо-е.р.с. у магнітному полі [112] показано на *рис. (5.1-5.7)*. Телурид олова володіє високими значеннями коефіцієнта термо-е.р.с. та електропровідності при малих значеннях граткової теплопровідності, що дозволяє віднести його до матеріалів термоелектричної групи. Ці властивості обумовлюють велику величину неізотермічних складових гальвано- та термомагнітних ефектів.



Рис. 5.1. Концентраційна залежність безрозмірного коефіцієнта термо-е.р.с. (*q* – заряд електрона, *k0* – стала Больцмана) *SnTe.* Криві відповідають температурам:1 *– 100 К,* 2 *– 160 К,* 3 *– 240 К,* 4 *– 300 К,* 5 *– 440 К* [112].

Як видно з рис. 5.1, коефіцієнт термо-е.р.с. спадає із зростанням концентрації при  (*рис. 5.1*); при концентраціях, вищих , *α* починає зростати із збільшенням концентрації, утворюючи максимум (*αmax~ 0,5 мкВ/К* при *150 К*) і знову спадає. Іззбільшенням температури максимум переходить у сторону більш високих концентрацій. Швидкість росту коефіцієнта термо-е.р.с. з температурою не узгоджується з простою однозонною моделлю: при найвищих та найнижчих значеннях концентрації α монотонно зростає із збільшенням температури (*рис. 5.2*); у середній же області концентрацій крива *α(Т)* має яскраво виражений мінімум (при ). Цьому ж значенню концентрації відповідає максимальна швидкість зростання постійної Холла *R* з температурою (*рис. 5.3*), а криві холлівської рухливості мають мінімум (*рис. 5.5*).



Рис. 5.2. Температурна залежність коефіцієнта термо-е.р.с. *SnTe* (цифри біля кривих вказують на номер зразка згідно *табл. 5.1* [112]).

***Таблиця 5.1***

Маркування і значення концентрації носіїв струму зразків SnTe згідно [112].

|  |  |
| --- | --- |
| *№* зразка | *р, 10-20 см-3* |
| *459* | *0,34* |
| *148* | *0,57* |
| *426* | *0,735* |
| *138* | *1,42* |
| *184* | *2,2* |
| *416* | *2,4* |



Рис. 5.3. Температурна залежність сталої Холла (цифри біля кривих вказують на номер зразка згідно *табл. 5.1* [112]).



Рис. 5.4. Залежність сталої Холла *SnTe* від концентрації носіїв струму при різних температурах (1 – *200 К*, 2 – *300 К*, 3 – *400 К*, 4 – *500 К*)



Рис. 5.5. Концентраційна залежність холлівської рухливості *SnTe*   
(1 *– 120 К,* 2 *– 160 К,* 3 *– 300 К*) [112]*.*



Рис. 5.6. Концентраційна залежність безрозмірного коефіцієнта Нернста-Еттінгсгаузена *SnTe* (1 – *100 К*, 2 – *160 К*, 3 – *240 К*, 4 – *300 К*, 5 – *440 К*) [112]*.*



Рис. 5.7. Відносна зміна коефіцієнта термо-е.р.с. *SnTe* у магнітному полі (1 – *140 К*, 2 – *345 К*) [112].

Безрозмірний коефіцієнт Нернста-Еттінгсгаузена  у всій досліджуваній концентраційній та температурній області – від’ємний (*рис. 5.6*). Концентраційна залежність його теж має характерний мінімум при . Абсолютні значення цього коефіцієнта дуже великі: майже у *4* рази вищі максимального значення у випадку стандартної зони.

Відносна зміна коефіцієнта термо-е.р.с. у магнітному полі (*рис. 5.7*) при низьких концентраціях має величину, яка вілповідає однозонній моделі, але в області концентрацій  різко зростає, приймаючи при низьких температурах аномально високе значення ().

Наведені факти протирічать напівметалічній моделі зонної структури:

* до найвищих значень концентрацій надлишкового олова не зафіксовано зміни знаку коефіцієнта термо-е.р.с.; більше того, *α* зростає із пониженням концентрації, що відбувається у напівпровідниках;
* поперечний ефект Нернста-Еттінгсгаузена не спостерігає присутності носіїв іншого знаку аж до *500 К* (від’ємний знак для всіх зразків).

Але так само наведені дані не дають доброго узгодження і з моделлю двох валентних зон, розділених енергетичною щілиною (малі значення *α* у мінімумі призводять до надто великого значення величини енергетичної щілини  і також немає узгодження з поперечним ефектом Нернста-Еттінгсгаузена). Найкраще пояснення отриманих даних проводиться, якщо двозонну модель *SnTe* доповнити міжзонним розсіюванням. У цьому випадку, при наближенні рівня хімічного потенціалу до краю зони важких дірок час релаксації легких дірок *τ1* сильно може зменшуватися у малому інтервалі енергій (), що призводить до різкої зміни всіх чутливих до зміни коефіцієнтів, *τ(ε)* коефіцієнтів, у тому числі і до аномально великого значення ефекту Нернста-Еттінгсгаузена. Різке падіння *τ1(ε)* поблизу краю другої зони веде також до зменшення середньої енергії легких дірок, а отже, може зменшити і навіть, змінити знак термо-е.р.с. у зоні легких дірок. Повна термо-е.р.с. визначається співвідношенням електропровідності та термо-е.р.с. у зонах легких та важких дірок, причому, в останній мала рухливість у значній мірі компенсується малим виродженням. Від’ємний вклад першої зони (зони легких дірок) майже дорівнює додатному вкладу другої, і результуюча термо-е.р.с. повинна бути близькою до нуля, відносна зміна термо-е.р.с. же повинна бути дуже великою, що і спостерігалося [112]. Також, через наявність міжзонного розсіювання малі значення коефіцієнта термо-е.р.с. не обов’язково пов’язані із дуже сильним виродженням легких дірок; швидкий ріст *R* можна пояснити перерозподілом дірок між зонами із різною рухливістю.

На *рис. 5.8* показано порівняння теоретично розрахованих значень безрозмірного коефіцієнта Нернста-Еттінгсгаузена з експериментальними даними. Теоретичні розрахунки проведено без врахування і з врахуванням міжзонного розсіювання у наближенні часу релаксації. Для першої валентної зони

, при 

, при . (5.1)



Рис. 5.8. Порівняння теоретичних та експериментальних значень коефіцієнта поперечного ефекту Ернста-Еттінгсгаузена (а) і коефіцієнта термо-е.р.с. (б). 1 – експериментальні дані; 2 – теоретичні криві для двозонної моделі без врахування міжзонного розсіювання; 3 – те ж саме при врахуванні міжзонного розсіювання [112].

Для другої зони

. (5.2)

Тут  і *W11* – ефективна маса та імовірність переходу носіїв із одного стану в інший, пропорційна квадрату матричного елемента у першій зоні,  і *W22*– відповідні параметри другої зони, *W12=W21* – відповідні параметри другої зони, *ε* – енергія дірок, відрахована від краю першої зони.

Вирази для кінетичних коефіцієнтів мають вигляд:

 (5.3)

, (5.4)

, (5.5)

, (5.6)

де

.

,

де , , ,  – рівноважна функція розподілу носіїв, , .

, .

Проведений аналіз дає можливість зробити висновки, що двозонна модель при наявності міжзонного розсіювання досить добре пояснює аномальну поведінку розглянутих кінетичних коефіцієнтів у *SnTe*. Деяку розбіжність між теорією та експериментом можна пояснити наближеністю зонної структури. Зокрема, можна очікувати, що у першій зоні при розглядуваних концентраціях має місце помітна непараболічність, врахування якої приведе до пониження розрахункових значень *α*,  при низьких концентраціях (зліва від мінімуму) та до зростання значень *α* (справа від мінімуму). Наявність мінімумів на кривій *α(Т)* (*рис. 5.2*)*,* які не слідують із теорії, можна пояснити наступним чином. Якщо екстремуми двох зон знаходяться у віддалених точках ***k***-простору, то міжзонне розсіювання відбувається на короткохвильових фононах, у той час як внутрізонне розсіювання відбувається на довгохвильових. Область температур, де на експериментальних кривих спостерігається мінімум, близька до температури Дебая (*140 К*), тому можливо, що по цій причині відбувається деяке зменшення коефіцієнта термо-е.р.с. Не виключено, що мінімум пов’язаний з температурною залежністю енергетичної щілини між зони.

У роботі [21] проведено аналіз співвідношень імовірностей міжзонних переходів. Показано, що *W12/W11* та *W12/W22* ростуть із ростом рівня Фермі. Причому, перше співвідношення зростає швидше, ніж друге. Цей спосіб зміни відповідає підвищеній ролі міжзонного розсіювання. Значення *W11/W22=1,38* близькі до отриманих у роботі [111].

На *рис. 5.9* показано температурну залежність коефіцієнта термо-е.р.с. для кристалів *SnTe* при різних концентраціях носіїв струму [129]. Подібні розрахунки проведені у роботі [112]. Як видно з кривих на *рис. 5.9*, *α > 0* для концентрацій, вищих за  і зростає з температурою у досліджуваному інтервалі. Поведінка кривих на графіках вказує на наявність непружнього механізму розсіювання. Цей механізм схожий до розсіювання носіїв на оптичних фононах. Розрахункові значення коефіцієнта термо-е.р.с. з використанням моделі Кейна

, (5.7)

де

, (5.8)

, . (5.9)



Рис. 5.9. Залежність термо-е.р.с. *SnTe* від температури.   
1 – *р = 7,4⋅1020 см-3*, 2 – *р = 1,8⋅1020 см-3*, 3 – *р = 3,2⋅1020 см-3*, 4 – *р = 3,6⋅1020 см-3*, 5 – *р = 2,0⋅1020 см-3* [129].

Приведені розрахунки та їх порівняння з експериментальними даними свідчать про необхідність врахування міжзонного розсіювання носіїв та суттєву роль розсіювання на оптичних фононах у інтервалі температур *100-420 К*.

**Розділ VI**

**ТОНКІ ПЛІВКИ ТЕЛУРИДУ ОЛОВА.   
МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ. СТРУКТУРА**

Невисока температура плавлення телуриду олова, а також незначний його розклад при випаровуванні, сприяє успішному розвитку термічних вакуумних методів одержання плівок [134].

На даний час є велика кількість оригінальних статей присвячених дослідженню як методик вирощування, так і структури і фізичних властивостей тонких плівок телуриду олова [135-185]. У оглядах і монографіях синтезовано досягнення у дослідженні епітаксійних плівок сполук AIVBVI, одержаних різними методами із парової фази [134, 186-197].

**6.1. Одержання плівок телуриду олова   
термічним випаровуваням у вакуумі**

Конструкції основих типів однокоміркових випаровувальних систем наведені на *рис. 6.1* [192]*.*

При використанні однокоміркової технології, як правило, в кварцовий тигель, що підігрівають, засипають свіжевиготовлений синтезований порошок. Підкладку поміщають в тримач, який теж підігрівається і всю систему відкачують. Випаровувач і підкладка попередньо розділені заслонкою. Підкладку нагрівають до заданої температури після чого підвищують температуру випарника. Починається випарування речовини. Заслонку відкривають – іде напилення плівки. Після отримання плівки необхідної товщини заслонку знову закривають і плівка разом із підкладкою остигають у вакуумі.

На *рис. 6.1, б* показано технічно більш оснащену випаровувальну комірку. Її конструктивні особливості передбачають переміщення підкладки в зону конденсації, а також виведення її в потрібний момент.

Методика розроблена в [191] *рис. 6.1, в* значно удосконалює однокоміркову технологію і дає можливість отримати плівки високої якості. Її основою є ковпачковий вакуумний пристрій. Він виготовлений із нержавіючої сталі, кварцу, позолоченого теплового екрану і танталового нагрівача. Підведення кварцової труби до підкладки забезпечує напрямлений рух пари, зменшує її забрудненість, а також забезпечує чистоту в системі. Шторка дозволяє досягти кінцевої температури системи до початку конденсації матеріалу. Комбінація масивного випарника, нагрівника, підкладки, тепловідбивачів і   
регульоване підведення енергії сприяють проведенню напилення при стаціонарному тепловому режимі.



Рис. 6.1. Конструкції основних типів однокоміркових випаровувальних систем [189] (а), [190] (б), [191] (в): 1 – електричні вводи, 2 – нагрівник підкладки, 3 – підкладка, 4 – термопара, 5 – заслонка, 6 – нагрівник випаровувальної комірки, 7 – випарник, 8 – матеріал, що випаровується, 9 – труба із кварцу, 10 – додаткове джерело халькогену.

**6.2. Вирощування плівок з парової фази   
методом гарячої стінки**

Метод гарячої стінки забезпечує одержання епітаксійних плівок, які не поступаються, а в ряді випадків перевищують за електричними властивостями монокристали. Тому не дивно, що цей метод широко використовується на практиці [193-197].

Складовими частинами установки для здійснення методу гарячої стінки, є кварцова трубка в нижній частині якої розташовані резервуари основного і додаткового джерел, чотири нагрівачі з незалежним підігрівом (нагрівачі випарних комірок, стінок камери і підкладок, тримач підкладок), радіаційний екран, заслінка (*рис. 6.2*). Резервуар основного джерела виготовляли потоншуванням основної трубки при використанні в якості вихідної наважки синтезованого матеріалу. Якщо наважкою служила механічна суміш компонентів то резервуар у виді квазізамкнутого об’єму виготовлявся окремо і приварювався до основної камери. Резервуари додаткових джерел виготовляли у виді одного або двох тиглів, що сполучали з резервуаром основного джерела. Довжина кварцових трубок додаткових джерел вибиралася таким чином, щоб зводити до мінімуму вплив теплового поля основного реактора.

У якості нагрівачів випарників і стінок камери використовувалися трубчасті нагрівачі, виготовлені з листового танталу. Перевага цих нагрівачів, у порівнянні з дротовими полягає у збільшенні випромінюючої поверхні і відносної довговічності. Струмопідводами служили стрічки ніхрому. Нагрівач підкладки виготовлявся у вигляді масивного диску з електрохімічної міді, над яким кріпився стрічковий нагрівач із танталу. Передача тепла від нагрівача диску підтримувала стабілізацію температури підкладок на всіх етапах осадження матеріалу. Нагрівачі потужністю *80 Вт* забезпечували робочі температури в діапазоні *ТП = (300-800)±1 К.* Потужність і робочі температури інших застосовуваних нагрівачів складали відповідно:

* реактора основного джерела – *150 Вт і ТВ = (300-  
   1000)±1 К*;
* додаткових джерел – *50 Вт і ТД = (300-700)±0,5 К*;
* стінок камери – *200 Вт і ТС = (380-1200)±1 К*.



Рис. 6.2*.* Схема (*а*) і розподіл температури (*б*) випаровувальної камери для одержання епітаксійних плівок методом гарячої стінки [197]:

1 – нагрівачі основного (9), додаткового (8) джерел і труби камери (10); 5 – радіаційний екран; 4 – нагрівач підкладок; 3 – заслінка; 7 – плита.

Температури основного і додаткового джерел, стінок камери і підкладок контролювали хромель-копелевими термопарами.

Початок осадження пари на підкладку або його закінчення контролювалося за допомогою механічної заслінки, розміщеної в просторі між нагрівачем і випарною камерою. Для запобігання осадження пари матеріалу що випаровується на шляху підходу до підкладки, необхідне дотримання більш високої температури стінок камери, ніж температури підкладок.

**6.3. Структура епітаксійних плівок телуриду олова вирощених  
з парової фази**

Технологічні фактори у методі гарячої стінки – температура осадження (підкладки) *ТП*, температура випаровування *ТВ*, температура стінок камери *ТС*, парціальний тиск телуру  – у значній мірі визначають як структурну досконалість плівок, так і величну відхилення від стехіометричного складу у границях області гомогенності, тобто тип і концентрацію власних дефектів і їх електричні параметри Підкладками служили сколи монокристалів: (*111*) *ВаF2*, і (*0001*) слюди мусковіт. У якості наважок використовувалися синтезований телурид олова з концентрацією дірок ~ *2⋅1020 см-3*.

Підвищення температури осадження у межах *ТП = 400-670 К* веде до значного росту областей когерентного розсіювання (*ОКР*) (*рис.* *6.3, а*) і величини блоків мозаїчної структури (*рис. 6.4 а*). Кристалографічна розорієнтація субструктурних елементів при цьому зменшується (*рис. 6.3 б; 6.4 в*).



Рис. 6.3. Залежність областей когерентного розсіювання *ОКР* у напрямку нормалі до поверхні *L1*(*a*), мозаїчності *α*(*δ*) і неоднорідної мікродеформації *ε*(*b*) епітаксійних плівок *SnTe* (метод гарячої стінки, підкладки *(111) BaF2, ТВ = 810 К, ТС = 850 К*) [178].

Неоднорідна мікродеформація *ε* більш складним чином залежить від *ТП* (*рис. 6.3 в*). Так, спочатку підвищенням температури підкладок *ТП =  400-600 К* зафіксовано її суттєве зменшення (*рис. 6.3, в*). Подальше підвищення *ТП* сприяє тенденції до її росту (*рис. 6.3, в*).



Рис. 6.4. Залежність середніх лінійних розмірів зерен *b*(*α*) і максимальних міжблочних розорієнтацій *αmax*(*δ*) в епітаксійних плівках *SnTe* (метод гарячої стінки, підкладки *(111) BaF2, ТВ = 810 К, ТС = 850 К*) [178].

Спостережувані залежності субструктурних залежностей плівок *L1, α, b* від температури осадження *ТП* (*рис. 6.3; 6.4*), пов’язані із зростанням відношення швидкості епітаксійного зародження до швидкості неорієнтованого росту. При цьому значне зменшення пересичення пари в області розміщення підкладок обумовлює інтенсивне гальмування процесів утворення зародків.

Немонотонний характер функціональної залежності *ε = f(ТП)* (*рис. 6.3, в*) обумовлений, мабуть тим, що при *ТП< 600 К* значення нерівноважного конденсату пов’язане із недостатньою рухливістю адсорбованих частинок на підкладці. У той же час при високих температурах все більшу роль відіграє пластична деформація внаслідок дії термічних напруг. Виникнення останніх пов’язане із охолодженням конденсату від температур росту (*ТП*) до кімнатних і різницею лінійних коефіцієнтів термічного розширення матеріалів підкладки і конденсату.

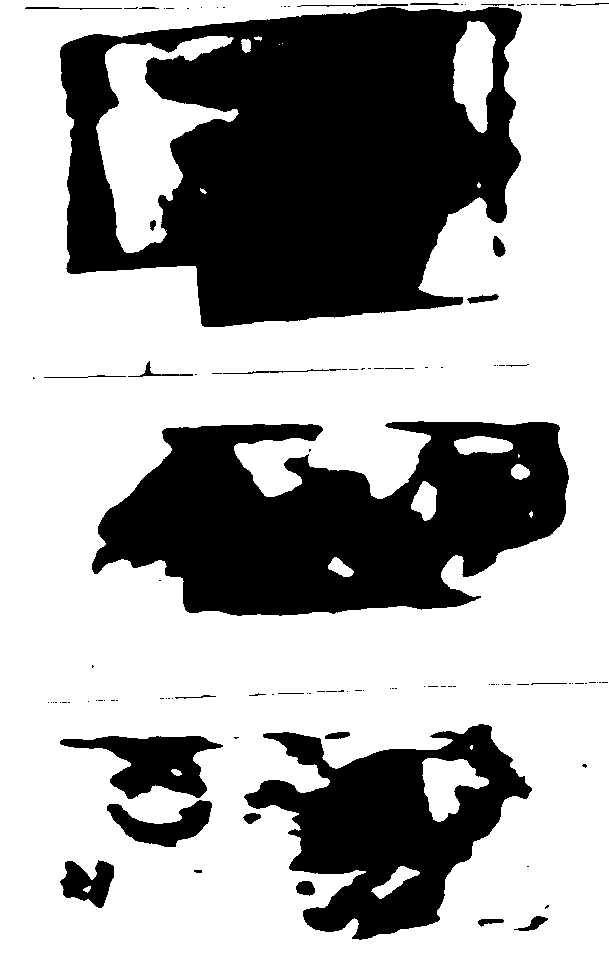


Рис. 6.5. Скануючі топограми гетероепітаксійних плівок *SnTe* на *(111) BaF2* при температурі осадження *ТП К: а – 420; б – 520; в – 570 К.* (метод гарячої стінки, *ТП= 810 К, ТС = 850 К*. Відбивання *(222)*, двокристальна мікрорентгенотопографія) [178].

Виходячи із характеру експериментально виявлених залежностей параметрів субструктури епітаксійних плівок *SnTe* від температури конденсації, а також результатів топографічних досліджень (*рис. 6.5*), вирисовується наступна картина утворення мозаїчної структури. У процесі конденсації пари елементарні орієнтовані зародки (їх поверхнева густина визначається станом поверхні підкладки і технологічними факторами осадження) утворюють на поверхні підкладки переважаючі місця росту. У процесі розростання субзерна межують між собою і у результаті між ними утворюються міжзеренні границі. Крім того, внаслідок невідповідності лінійних термічних коефіцієнтів розширення підкладки і конденсату (*γSnTe = 17,6⋅10-6К-1,  = 18,4⋅10-6К, Δγ/γ = -4,35 %*) має місце додаткове “роздріблення” елементів субструктури і збільшення їх розорієнтації при охолодженні цього "сендвіча".

Таким чином мозаїчну структуру епітаксійних плівок *SnTe* складають елементи трьох масштабів: субзерна першого порядку величини, що співрозмірні із моноблоками підкладки; субзерна третього порядку величини; області когерентного розсіювання. Перші підтверджують про наслідування конденсатом блочної структури підкладки. Утворення ж більш дисперсних субструктурних елементів є результатом конденсаційних і післяконденсаційних процесів, зумовлені “зшиванням” зародків і пластичною деформацією плівок при їх охолодженні від температур осадження до кімнатної.

Покращення структурної досконалості плівок із підвищенням температури осадження (*рис. 6.3; 6.4*) підтверджує і деяке зростання величини холлівської рухливості. Зауважимо, що параметр гратки при цьому зростає (*рис. 6**.6*).



Рис. 6.6. Залежність параметра гратки (*а*) епітаксійних плівок *SnTe* від температури осадження (*ТП*) (метод гарячої стінки, підкладки – *(111)* *BaF2, ТВ = 810 К, ТС = 850 К*) [178].

Підвищення температури випаровування наважки сполуки *ТВ= 700-900 К* при збереженні сталої температури осадження (*ТП= 610 К*) зумовлює зменшення сталої гратки (*рис. 6.7*). Останнє пов’язане із зростанням парціального тиску пари  із підвищенням температури. Це, зокрема, слідує із аналізу *Р-Т* проекції *Р-Т-х-*діаграми стану бінарної системи *Sn-Te* в області існування телуриду олова. Тому і підвищення температури випаровування *ТВ* веде до збагачення пари більш леткою компонентою – телуром і, відповідно, до зміщення складу плівок телуриду олова у область гомогенності на боці халькогену. Це і є причиною зменшення сталої гратки сполуки *SnTe* і зростання концентрації дірок (*рис. 6.7*).



Рис. 6.7. Залежність параметра гратки *а* (1), мозаїчності α (2), плівок *SnTe* від температури випаровування: (метод гарячої стінки, підкладки – *(111) BaF2, ТП = 610 К, ТС = 850 К*) [178].

**6.4. Вплив термічного відпалу на реальну структуру   
епітаксійних плівок телуриду олова**

Епітаксійні плівки *SnTe* являли собою мозаїчні кристали з орієнтацією площинами октаедра *(111)* або куба *(100)* паралельно *(111)* до фтористого барію з блоками мозаїки *b = 2⋅10-2…10-4 мкм*, мозаїчністю *α = 3...20/* відповідно. При витримці таких зразків на повітрі спостерігається деяке зменшення параметра гратки. Наступний відпал плівок у вакуумі при *710 К* протягом *1 год*. значно збільшує період кристалічної гратки, змінює півширину дифракційних кривих, обумовлених зменшенням мікродеформацій *ε* і ростом областей когерентного розсіювання в площині плівки *L2* (*рис. 6.8*).

Витримка на повітрі при кімнатній температурі відпалених у вакуумі плівок обумовлює деяке зменшення періоду гратки і покращення субструктурних параметрів *L2, ε* (*рис. 6.8*)*. ОКР* в напрямку, перпендикулярному площині зразка *L1* і мозаїчність α в межах похибки експерименту не змінюються. Наступні відпали у вакуумі плівок і витримка їх на повітрі призводять до таких же самих змін структурних характеристик (*рис. 6.8*). Проте, відносна зміна



Рис. 6.8. Залежність структурних параметрів епітаксійних плівок *SnTe* з орієнтацією *(111) ⎢⎢(111) BaF2* від часу витримки на повітрі при *300 К* після відпалу у вакуумі:

1 – параметр кристалічної гратки; 2 – область когерентного розсіювання у площині плівок; 3 – мікродеформація (стрілками вказаний відпал плівок у вакуумі) [165].



Рис. 6.9. Залежність структурних параметрів епітаксійних плівок *SnTe* з орієнтацією *(100) || (111) BaF2* від температури відпалу на повітрі:

1 – параметр кристалічної гратки; 2 – мікродеформація; 3 – область когерентного розсіювання в площині плівки; 4 – мозаїчність [165].

***Таблиця 6.1***

Основні субструктурні параметри епітаксійних плівок *SnTe* і їх відносна зміна при відпалі у вакуумі [165].

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Орієнтації плівок | Вихідні значення | | | Відносні зміни | | | | | |
| І відпал | | | ІІ відпал | | |
| Параметр гратки, Å | Область когерентного  розсіювання, мкм | Неоднорідна  мікродеформація 104 | Параметр гратки, % | Область когерентного  розсіювання, % | Неоднорідна  мікродеформація % | Параметр гратки, % | Область когерентного  розсіювання, % | Неоднорідна  мікродеформація % |
| *SnTe, (111)* | *6,324* | *1,10* | *3,34* | *+0,025* | *+120,9* | *-14,97* | *+0,005* | *+12,9* | *-4,17* |
| *SnTe, (100)* | *6,305* | *0,12* | *1,71* | *+0,259* | *+25,0* | *-11,11* | *+0,063* | *+17,65* | *-10,34* |

визначуваних параметрів значно менша, ніж у першому випадку (*табл. 6.1*).

При відпалі у вакуумі і витримці на повітрі зразки з орієнтацією *(100) || (111) BaF2* мають більш істотну зміну параметра кристалічної гратки, ніж з орієнтацією площиною октаедpa *(111)* паралельно поверхні підкладок, які характеризуються більш досконалою структурою (*рис. 6.9*). Термовідпал епітаксійних плівок на повітрі при *Т0= 470...870 К* обумовлює зменшення параметра кристалічної решітки (*рис. 6.9*). Субструктурні характеристики при цьому погіршуються; області когерентного розсіювання зменшуються, мікродеформація і мозаїчність збільшуються (*рис. 6.9*). Ці дані підтверджують і рентгенотопографічні дослідження. Так, якщо вихідні зразки моноблочні, то відпал плівок на повітрі при *Т0> 600 К* сприяє подрібнюванню блоків мозаїки. Отримані результати пояснюються особливостями *Т-х*-діаграм *SnTe*, процесами взаємодії телуриду олова з киснем і сублімацією телуру. Отже, відпал плівок у вакуумі при температурах, що перевищують температуру осадження, приводить до часткової сублімації надстехіометричного телуру і адсорбованого кисню, що і обумовлює ріст параметра кристалічної гратки. Витримка зразків на повітрі сприяє насиченню їх киснем, розчиненню його у гратці телуриду олова, внаслідок чого зменшується параметр кристалічної гратки (*рис. 6.8, 6.9*).

Кінетика субструктурних змін в досліджуваних зразках істотно залежить від температури і тривалості термообробки. При низьких температурах відпалу (*Т0< 500 К*) не спостерігається, в межах експериментальної похибки, зміна субструктурних параметрів (*рис. 6.10 – крива 1*). Підвищення температури витримки сприяє

**

Рис. 6.10. Залежність розмірів блоків мозаїки (*а*) і максимальних міжблочних розорієнтацій (*b*) у плівках телуриду олова на BaF2 від часу експонування на повітрі при температурах *Т0, К: 1 – 470, 2 – 560, 3 –750, 4 – 850* [159]*.*

інтенсифікації структурних перетворень у відпалюваних плівках. Так, для прикладу, пятнадцятигодинне експонування зразків призводить до значного укрупнення окремих субзерен *b = 220 і b = 250 мкм* для температур *560 і 730 К* відповідно (*рис. 6.10, а – криві 2, 3*). При цьому кристалографічні орієнтації субзерен покращуються на протязі перших *20 год*. від початку відпалу для *Т0= 560 К* і 8 год. – для *Т0= 730 К* (*рис. 6.10, б – криві 2, 3*). Наступне підвищення *Т0* викликає незначне збільшення міжблочних орієнтацій. З підвищенням температури відпалу (*Т0> 770 К*) ізотерми субструктурних характеристик мають більш складний вид. На кривій *b = f(t)* є максимум при *t = 4 год.* (*рис. 6.10, а – крива 4*), а на залежності *αmax= f(t)* виявлено два екстремуми – мінімум при *t = 0,5 год.* і максимум при *t = 4 год.* (*рис. 6.10, б – крива 4*) *для Т0= 850 К.*

Отримані експериментальні результати можна пояснити рекристалізаційними процесами. Структурні зміни, що відбуваються при цьому в досліджуваних об’єктах сприяють зменшенню повної енергії системи "підкладка-плівка".

Якщо на початку рекристалізації сформовані блоки ростуть більш менш рівномірно (*рис. 6.11, б*). то при вторинній рекристалізації швидкість росту окремих субзерен домінує (*рис. 6.11, в*). Це пояснюється їх більш низькою енергією у порівнянні з основною матрицею плівкового матеріалу. Аналіз експериментальних даних (*рис. 6.10, 6.11*) дозволяє констатувати, що значний вклад процесів вторинної рекристалізації в субструктуру плівок спостерігається після *12-*, *8-* і *0,5-годинного* відпалу при температурах *560, 730 і 850 К* відповідно. Зсув мінімуму на кривій *αmax = f(t)* в сторону менших часів при підвищенні *Т0* (*рис. 6.10, б*) свідчить, що процеси рекристалізації при цьому значно прискорюються.

**

Рис. 6.11. Топограми епітаксійних плівок телуриду олова: вихідного (а), відпалених при *730 К* на протязі *7 год.* (*б*) *і 15 год.* (*в*)*.* Відбивання *(222)*  [159]*.*

Характер зміни розмірів блоків з часом експонування зразків при *Т0 = 850 К* (*рис. 6.10, а – крива 4*) обумовлений утворенням оксидної фази, яка "поглинає" матеріал вихідної матриці.



Рис. 6.12. Залежність неоднорідної мікродеформації у плівках телуриду олова від часу відпалу на повітрі при температурах *Т0, К: 1 – 670, 2 – 770, 3 – 820* [159]*.*

Величина неоднорідної мікродеформації *ε* у відпалюваних зразках залежить складним чином від часу і температури експонування їх на повітрі (*рис. 6.12*). Так при *Т0 = 670 К*, яка не призводить до зміни фазового складу конденсату, ε зменшується від *1,0⋅10-3* до *0,5⋅10-3* за перші *20 год*. відпалу. Подальша витримка зразків при вказаній температурі не призводить до істотних змін неоднорідної мікродеформації (*рис. 6.12*). З підвищенням *Т0* на функціональних залежностях *ε = f(t)* існують максимуми, що співпадають із двофазністю конденсату (*рис. 6.12*). Після екстремальних значень ε зменшується з часом відпалу із наступною стабілізацією.

Отримані результати пояснюються тим, що утворені у матриці вихідного матеріалу острівки оксидної фази постійно розростаються по поверхні плівки з часом ізотермічного відпалу. Взаємодія кристалітів вихідного і окисленого матеріалів, для яких кристалічні гратки належать до різних сингоній з різними постійними граток призводить до їх напруженого стану.

Проведення дослідження реальної структури конденсатів при їх термообробці дозволяє вибрати оптимальні режими відпалу зразків з метою покращення їх структурних якостей, а також визначити температурно-часові інтервали структурної стабільності епітаксійних плівок.

**6.5. Структура плівок телуриду олова, підданих   
радіаційному опроміненню**

Вихідні зразки являли собою мозаїку із монокристалічних блоків розмірами *0,3…9 мм* і кутовою розорієнтацією *4…8′,* орієнтованих площиною *(111)* паралельно поверхні підкладки – сколи *(111) BaF2*. Дозові залежності структурних параметрів епітаксійних плівок істотно залежать від їх товщини. Для плівок товщиною *2…6 мкм* (тонкі плівки)



Рис. 6.13. Залежність розширення *βθ-2θ, βω* дифракційних кривих *θ-2θ*  – (*а*), *ω* – (*б*) скануванні при реєстрації двох порядків відбивання (*(111)* – *1, (222) – 2*), областей когерентного розсіювання *L1* (*в – 2*) *і L1* (*г – 1*)*,* неоднорідності міжплощинних відстаней *ε* (*в – 1*), кутової розорієнтації *α* (*г – 2*), густини дислокацій утворюючих субграниць *ρL* (*д – 2*), і всередині блоків *ρε* (*д – 1*), параметра елементарної комірки *а* (*е – 2*) і мікротвердості *Н* (*е – 1*) епітаксійних плівок телуриду олова товщиною *2 мкм* від дози опромінення альфа-частинками [172].

характерне зменшення або ж слабкий ріст значень ширин  дифракційних кривих обох порядків відбивання *(111)* і *(222)* при *θ-2θ* і *ω-*скануванні із збільшенням дози опромінення (*рис. 6.13, а, б*).   
Ширини дифракційних кривих товстих (*7…10 мкм*) плівок з дозою тільки збільшуються (*рис. 6.14, а, б*). Це і обумовлює деяку якісну різницю у дозових залежностях інших структурних параметрів тонких (*рис. 6.13, в, г, д, е*) і товстих (*рис. 6.14, в, г, д, е*) плівках. Так, якщо у першому



Рис. 6.14. Залежність розширення *βθ-2θ, βω* дифракційних кривих *θ-2θ*  – (*а*), *ω* – (*б*) скануванні при реєстрації двох порядків відбивання (*(111)* – *1, (222) – 2*), областей когерентного розсіювання *L1* (*в – 2) і L1* (*г – 1*)*,* неоднорідності міжплощинних відстаней *ε* (*в – 1*), кутової розорієнтації α  (г – 2), густини дислокацій утворюючих субграниць *ρL* (*д – 2*), і всередині блоків *ρε* (*д – 1*), параметра елементарної комірки *а* (*е – 2*) і мікротвердості *Н* (*е – 1*) епітаксійних плівок телуриду олова товщиною 10 мкм від дози опромінення альфа-частинками [171].

випадку неоднорідність міжплощинних відстаней *ε* зменшується (*рис. 6.13, в, крива 1*), то в другому – збільшується (*рис. 6.14, крива 2*). З цим корелює і зміна густини дислокацій всередині блоків *ρL*, яка для тонких плівок має тенденцію до зменшення з дозовою (*рис. 6.13, д, крива 1*), а для товстих – збільшується (*рис. 6.14, д, крива 2*).   
Відзначимо також, що якщо для тонких плівок густина дислокацій на границях блоків *ρL* порівнянна з густиною *ρС* всередині блоків (*рис. 6.13, д*), то для товстих вона перевищує *ρС* на цілих два порядки (*рис. 6.14, д*). Дозові залежності інших субструктурних параметрів тонких і товстих плівок співпадають: кутова розорієнтація α монотонно зростає (*рис. 6.13, г, 3.14, г – криві 2*); області когерентного розсіювання *L* зменшуються (*рис. 6.13, в – крива 2; 6.14, в – крива 1; рис. 6.13, г; 6.14, г – криві 1*); параметр елементарної комірки а не змінюється (*рис. 6.13, е; 6.14, е – криві 2*); мікротвердість *Н* зменшується по експоненціальному закону (*рис. 6.13, е; 6.14, е – криві 1*).

Отримані експериментальні результати пояснюються конкуруючим впливом при опроміненні процесів релаксації нерівноважності і накопичення радіаційних дефектів. Вихідні зразки, за рахунок великої густини дефектів (*рис. 6.13, д; 3.14, д*) і відхилень від стехіометрії (*1020…1021 см-3*) є структурно недосконалими. Опромінення ж тонких плівок відповідає малим дозам радіаційної обробки, поскільки довжина пробігу альфа-частинок (*7…9 мкм*) більша товщини плівок. Тому в тонких плівках переважають релаксаційні процеси і на дозових залежностях спостерігається структурне упорядкування: зменшення значень ширин дифракційних кривих (*рис. 6.13, а – крива 2; б – крива 1*), величин мікронапруг (*рис. 6.13, в – крива 1*). Для товстих плівок увесь потік альфа-частинок гальмується у матеріалі, що відповідає великим дозам опромінення. Тому починають переважати процеси накопичення радіаційних дефектів, які приводять до розупорядкування і спостережуваному погіршенню структурних параметрів товстих епітаксійних плівок: збільшуються ширини дифракційних кривих відбивання (*рис. 6.14, а, б*), мікронапруги кристалічної гратки (*рис. 6.14, в – крива 2*), кутової розорієнтації (*рис. 6.14, г – крива 2*), густини дислокації (*рис. 6.14, д*), а також зменшуються області когерентного розсіювання (*рис. 6.14, в – крива 1; рис. 6.14, г – крива 1*). Слід відмітити, що спостережуване експериментальне погіршення параметрів *L1, L2, α, ρL* тонких плівок з дозою опромінення (*рис. 6.13*) зв’язане з ізотропністю радіаційного джерела опромінення і розмиттям похилої початкової ділянки гауссівської кривої радіаційних дефектів, характерної для плоскопаралельного пучка частинок.

Представлені експериментальні результати не дають конкретної відповіді на механізм заліковування і накопичення дефектів. Однак можна достатньо визначено припустити, що в спостережуваному радіаційно-стимульованому упорядкуванні тонких плівок (*рис. 6.13*) головну роль відіграє розпад і гомогенізація крупномасштабних накопичень зв’язаних дефектів на границях блоків. Накопичення великих густин радіаційних дефектів у товстих плівках обумовлене утворенням пар Френкеля типу "вакансія – міжвузловий атом" як у катіонній так і аніонній підгратках.

Перебування радіаційноопромінених зразків на повітрі при нормальних умовах обумовлює відновлення їх структурних характеристик (*рис. 6.15 – праві частини*). Так, ширини дифракційних кривих при *θ-2θ* – скануванні і відповідно *ОКР* (*L1*), мікронапруга ε



Рис. 6.15. Залежність розширення *βθ-2θ, βω* дифракційних кривих *θ-2θ*  – (*а*), *ω* – (*б*) скануванні при реєстрації двох порядків відбивання ((111) – *1*, *(222) – 2*), постійної гратки *а* (*в – 1*), мікротвердості *Н* (*в – 2*), областей когерентного розсіювання *L1* (*г – 1*) *і L1* (*д – 1*)*,* неоднорідності міжплощинних відстаней *ε* (*г – 1*), кутової розорієнтації *α*  (*д – 2*), густини дислокацій на границях *ρL* (*е – 1*), і всередині блоків *ρε* (*е – 2*) плівок *SnTe* від дози *Ф* опромінення *α*-частинок і часу *τ* наступної витримки на повітрі [171].

відповідають своїм початковим значенням вже за перші *0,2·104 год*. відпалу. Наступній їх відпал до *1,9·104 год*. не приводить до істотних змін. Ширини дифракційних кривих при ω-скануванні для радіаційноопромінених плівок на початковому етапі перебування на повітрі продовжують зростати. Тільки достатньо великий їх час відпалу (*1,4·104 год*.) призводить до звуження дифракційних кривих. При цьому розміри *ОКР* в площині плівки *L2* з часом витримки на повітрі не відновлюють своїх початкових значень, а продовжують зменшуватись. Така поведінка може бути зв’язана з дією атмосферного кисню, який взаємодіє переважно з оловом, що призводить до погіршення деяких параметрів субструктури (*L2*) (*рис. 6.15*). Після утворення окисного шару на поверхні плівки, подальша активна участь кисню затруднена. При цьому субструктурні параметри покращуються: *ОКР* (*L1*) мають тенденцію до збільшення (*рис. 6.15, д – крива 1*), а мозаїчність істотно зменшується (*рис. 6.15, д – крива 2*).

**Розділ VII**

**АТОМНА ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА І ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТЕЛУРИДУ ОЛОВА**

**7.1 Вплив технологічних факторів у методі гарячої стінки   
на електричні параметри плівок SnTe**

При дослідженні епітаксійних плівок телуриду олова встановлено діркову провідність матеріалу для всіх використовуваних температурних режимів вирощування (*рис. 7.1; 7.2*). Це повязано із повним зміщенням на *Т-х-*діаграмі *Sn-Te* області гомогенності в сторону телуру. Із збільшенням температури осадження зменшується концентрація дірок (*рис. 7.1*).



Рис. 7.1. Залежність концентрації *р* (1) і рухливості *μ* (2) носіїв заряду плівок телуриду олова від температури осадження *ТП* (метод – гарячої стінки, температура випаровування *ТВ= 810 К*, температура стінок *ТС= 840 К*, підкладки – сколи *(111) BaF2*) [165].

Епітаксійні плівки, одержані при оптимальних температурах осадження (*ТП= 570 К*) мають мінімальне значення концентрації дірок (*~ 2⋅1020 см-3*) і характеризуються значними рухливостями носіїв заряду (*0,1⋅103 м2В-1с-1* при *300 К*). Підвищення температури осадження призводить до початкового зростання холлівської рухливості (*рис. 7.1 – крива 2*). Слід відмітити, що таке зростання рухливості повязане із покращенням структурної досконалості зразків. Деяке зменшення холлівської рухливості носіїв при *ТП> 570 K* (*рис. 7.1 – крива 2*) важко пояснити концентраційною залежністю. Найбільш імовірною причиною спостережуваного зменшення значення рухливості є погіршення структурної досконалості тонких плівок внаслідок переважання процесів ревипаровування.

Підвищення температури випаровування наважки *ТВ= 710-898 К* при постійній температурі осадження *ТП= 610 К* призводить до збільшення концентрації дірок (*рис. 7.2 – крива 1*). Це звязано із збільшенням парціального тиску пари телуру  при підвищенні температури згідно *Р-Т*-проекції діаграми стану системи *Sn-Te* поблизу телуриду олова. Тому з підвищенням температури випаровування *ТВ* відбувається збагачення пари легколетючою складовою (телуром) і відповідно зміщення складу плівок телуриду олова в сторону халькогену. Деяке зменшення холлівської рухливості дірок з підвищенням температури випаровування обумовлене, в основному, збільшенням концентрації носіїв заряду (*рис. 7.2 – крива 2*).

Тиск олова при використовуваних температурах випаровування *SnTe* дуже малий (* Па*). Тому у процесах осадження плівок *SnTe* металічна компонента суттєвої ролі відігравати не буде. На формування атомної дефектної структури плівок впливатиме телур, який є у парі поряд із молекулами телуриду олова та їх димерами. Крім того власні дефекти у телуриді олова зумовлюють тільки *р-*тип провідності.



Рис. 7.2. Залежність концентрації *р (1)* і рухливості *μ (2)* носіїв заряду плівок телуриду олова від температури випаровування ТВ (метод *–* гаряча стінка, температура осадження *ТП= 610 К,* підкладки– сколи (*111*) *BaF2*) [165].

# 7.2 Квазіхімічний опис дефектоутворення у плівках телуриду олова при вирощуванні з парової фази

Утворення власних атомних дефектів у плівках телуриду олова при їх вирощуванні з парової фази методом гарячої стінки можна описати системою квазіхімічні реакції наведених у *табл.* *7.1.*

Тут  – константа рівноваги реакції, де *К0* – передехпоненційний множник, що мало залежать від температури, – ентальпія реакції; * –* парціальний тиск пари телуру; ** – електрон; ** – дірка; *n* i *p* – концентрації електронів і дірок відповідно, *"S"* – тверде тіло, *"V"* – пара.

Реакція (*I*) описує утворення нейтральних вакансій за Шотткі, (*II*) – проникнення атомів телуру з парової фази у плівку з утворенням нейтральної ** металічної вакансії, (*III*)-(*IV***) –** іонізацію утворених дефектів. Реакція (*V*) описує збудження власної провідності. Реакція (*VI*) описує сублімацію твердого телуриду олова із розкладом на компоненти. (*VII*) – рівняння повної електронейтральності. Слід відмітити, що реакції (*I*)-(*V*) проходять на підкладці і їх константи рівноваги є функціями температури підкладки *ТП*, а реакція (*VI*) відбувається у випарнику і її константа рівноваги є функцією температури випаровування *ТВ*.

Система рівнянь (*I*)-(*VII*) (*табл. 7.1*) дозволяє розрахувати концентрацію носіїв струму і дефектів, якщо відомі значення констант рівноваги реакцій *Ka, Kb, Ki, КS, , .* Припустимо, що при вирощуванні плівок телуриду олова утворюються однозарядні дефекти за Шотткі (*-*). Знайдемо концентрацію дірок розв’язуючи систему рівнянь (I)-(VII). Для цього в рівняння електронейтральності (VII) підставляємо вирази для концентрації дефектів через константи рівноваги. Одержимо:

*.* (7.1)

Спростивши, остаточно будемо мати:

*.* (7.2)

***Таблиця 7.1***

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у плівках телуриду олова вирощених з парової фази методом гарячої стінки.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Рівняння реакції | Константа рівноваги | К0, (см-3, Па) | ΔН, еВ |
| *I* |  |  | *1,1⋅1048\** | *2,38\** |
| *II* |  |  | *4,0⋅1017\** | *-0,38\** |
| *II* |  |  | *1,21⋅1016⋅T3/2* | *0,01* |
| *IIIа* |  |  | *1,46⋅1032⋅T3* | *0,02* |
| *IV* |  |  | *1,21⋅1016⋅T3/2* | *0,01* |
| *IVа* |  |  | *1,46⋅1032⋅T3* | *0,02* |
| *IVб* |  |  | *2,14⋅1064⋅T6* | *0,04* |
| *V* |  |  | *3,66⋅1031⋅T3* | *0,18* |
| *VI* |  |  | *1,75⋅107* | *1,53* |
| *VII* |  | |  | |
| *VIIа* |  | |  | |
| *VIIб* |  | |  | |
| *VIIв* |  | |  | |
| VIIг |  | |  | |

* – ефективні значення [95].

Рівняння (*I*)*-*(*VI*) та (7*.2*) дають можливість також визначити холлівську концентрацію дірок pХ, електронів n, вакансій олова  і телуру :

;  (7.3)

; . (7.4)

У випадку переважання у плівках *SnTe* двократно іонізованих дефектів за Шотткі (вакансій олова ** і телуру ) концентрацію дірок знайдемо розв’язуючи рівняння електронейтральності (*VIIа*). При цьому одержимо рівняння четвертого степеня:

 (7.5)

Тут

 (7.6)

Вирази для вакансій олова  і телуру  будуть мати вигляд:

 (7.7)

 (7.8)

У випадку одночасного існування у плівках *SnTe* одно- і двократно іонізованих вакансій олова ,  і телуру ,  концентрацію дірок знайдемо розв’язуючи рівняння електронейтральності (*VIIб*). При цьому також отримаємо рівняння четвертого степеня (7.5) коефіцієнти якого будуть мати вигляд:

(7.9)

Холлівська концентрація дірок pХ, концентрація електронів n, вакансій олова ,  і телуру ,  при цьому буде також визначатися рівняннями (7.3)-(7.4), (7.7)-(7.8).

Якщо припустити, що при вирощуванні плівок телуриду олова утворюються двозарядні дефекти за Шотткі (-) і чотиризарядні вакансії олова , то рівняння електронейральності набере вигляду *VIIв*. Його розв'язок дає рівняння шостого степеня:

 (7.10)

Тут

 (7.11)

Вираз для вакансій олова  буде мати вигляд:

 (7.12)

У випадку одночасного існування у плівках *SnTe* одно- і двократно іонізованих вакансій олова ,  і телуру ,  та чотиризарядних вакансії олова  концентрацію дірок знайдемо розв’язуючи рівняння електронейтральності (VIIг). При цьому отримаємо рівняння шостого степеня (7.10) коефіцієнти якого будуть мати вигляд:

 (7.13)

Деякі результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури підкладки *ТП*, температури випаровування *ТВ* і парціального тиску пари телуру  у випадку двократно іонізованих дефектів за Шотткі наведено на рис. 7.3-7.8.

З графіків видно, що з підвищенням температури підкладки *ТП*, при постійній температурі випаровування *ТВ* концентрація дірок зменшується, що якісно узгоджується з експериментом (*рис. 7.5*). Проте, розрахунок концентрації дефектів показав, що у плівках *SnTe* вакансії телуру  утворюються у незначних кількостях (на графіках не показано) і концентрація носіїв струму визначається в основному концентрацією вакансій олова .

Підвищення температури випаровування *ТВ* при незмінній температурі підкладки *ТП* призводить до зростання концентрації дірок (*рис. 7.6*). Концентрації вакансій телуру  і електронів n при цьому спадає, а концентрації вакансій олова  зростає.

Зміна парціального тиску пари телуру  додаткового джерела телуру при постійній температурі підкладки *ТП* і температурі випаровування *ТВ* при малих значеннях тиску телуру (<*10-3 Па*) не впливає на концентрацію носіїв струму і дефектів (*рис. 7.6-7.8*). Дальніше ж збільшення парціального тиску пари телуру  призводить до зростання концентрації дірок p та вакансій олова  і спадання концентрації електронів n та вакансій телуру . Причому, область, де концентрації носіїв струму і дефектів не залежать від парціального тиску пари телуру  додаткового джерела телуру розширюється із збільшенням температури випаровування *ТВ* (*рис. 7.7-7.10*). Це пояснюється тим, що при низьких тисках телуру  додаткового джерела тиск телуру в системі визначається температурою випаровування ТВ (рівняння *VI*, *табл. 7.1*)



Рис. 7.5. Залежності концентрації дірок *p* (1), електронів *n* (3), та вакансій олова  (2) від температури випаровування *ТВ* при температурі підкладки *ТП = 600 К*.



Рис. 7.6. Залежності концентрації дірок *p* (1), електронів *n* (3), та вакансій олова  (2) від температури підкладки *ТП*  при температурі випаровування *ТВ =800 К*.



Рис. 7.7. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (3), та вакансій олова  (2) від парціального тиску пари телуру  додаткового джерела телуру при температурі випаровування *ТВ = 800 К* і температурі підкладки *ТП =400 К.*



Рис. 7.8. Залежності концентрації дірок *p* (1), електронів *n* (3), та вакансій олова  (2) від парціального тиску пари телуру  додаткового джерела телуру при температурі випаровування *ТВ = 1000 К* і температурі підкладки *ТП =400 К.*



Рис. 7.9. Залежності концентрації дірок *p* (1), електронів *n* (3), та вакансій олова  (2) від парціального тиску пари телуру  додаткового джерела телуру при температурі випаровування *ТВ = 800* К і температурі підкладки *ТП = 600 К.*



Рис. 7.10. Залежності концентрації дірок *p* (1), електронів *n* (3), та вакансій олова  (2) від парціального тиску пари телуру  додаткового джерела телуру при температурі випаровування *ТВ = 1000 К* і температурі підкладки *ТП =600 К.*

**7.3. Дефектоутворення у плівках телуриду олова під впливом радіаційного опромінення**

Радіаційне опромінення відіграє важливу роль, як технологічний процес при створенні напівпровідникових приладів. Розв’язання проблеми керування властивостями напівпровідника альфа-опроміненням неможливе без розуміння механізмів взаємодії з твердим тілом та впливу дефектної підсистеми матеріалу на його електричні властивості.

Експериментально виявлено, що альфа-частинки у плівках телуриду олова спричиняють акцепторну дію – зростання концентрації дірок у *p-SnTe* із збільшенням дози опромінення (*рис. 7.11*).



Рис. 7.11. Залежність концентрації носіїв заряду в епітаксійних плівках *p-SnTe* від дози опромінення альфа-частинками: ° – експеримент; 1, 2, 3, 4 – розрахунок для пар Френкеля [176]:

1 – , ; 2 – , ;

3 – , ; 4 – , .

Для опису процесу взаємодії альфа-частинок із дефектною підсистемою плівок зроблено такі вихідні припущення: зміна концентрації носіїв являє собою лінійну комбінацію зміни концентрації френкелівських пар у підгратках халькогену і металу; зміна різниці концентрацій дефектів у френкелівській парі не відбувається [176].

Запишемо для нескомпенсованого зразка р-типу з початковою концентрацією дірок р0 початкові значення концентрації дефектів:

[*VSn2-*]*0= р0/2,* [*Sni+*]*0= 0,* [*VTe2-*]*0= 0,* [*Tei0*]*0= 0.*  (7.14)

Врахуємо тільки процеси генерації і рекомбінації френкелівських пар, а процеси для суто окремих компонент, а саме захоплення стоками і кластеризацію вважатимемо відсутніми. Для опису зміни у часі концентрації вакансій, наприклад олова [*VSn2-*] скористаємось диференційним рівнянням:

*d*[*VSn2-*] */dt= Gϕ – μ DSn*[*VSn2-*][*Sni+*]*,* (7.15)

де *G* – коефіцієнт генерації власних дефектів, *ϕ* – густина потоку альфа-частинок, *μ* – коефіцієнт рекомбінації і *DSn* – коефіцієнт дифузії олова. Для концентрації міжвузлових атомів олова [*Sni+*] маємо

[*Sni+*] *=* [*VSn2-*]*–*[*VSn2-*]*0.*

Аналогічно для концентрації вакансій телуру [*VTe2-*]:

d[*VTe2-*]*/dt = Gϕ – μ DTe*[*VTe2-*][*Tei0*]*,*  (7.16)

і для концентрації міжвузлових атомів телуру [Tei0]:

[*Tei0*] *=* [*VTe2+*]*–*[*VTe2-*]*0.*

Розв'язком диференційних рівнянь є такі вирази:

 (7.17)

де 

і де 

Зміна концентрації вакансій халькогену описується аналогічно:

 (7.18)

де 

і де 

Зміна концентрації носіїв заряду виражається через зміну концентрації дефектів з урахуванням їх зарядового стану так:

*p = 2*[*VSn2-*]*+ 2*[*VTe2-*]*- 1*[*Sni+*]*+ 0*[*Tei0*]*.* (7.19)

Скористаємося одержаними виразами для опису концентрацій дефектів (7.17, 7.18) і носіїв заряду (7.19) для аналізу експериментальних результатів, показаних на *рис. 7.11*, а параметри генераційно-рекомбінаційної залежності подані в *табл. 7.2*.

Аналіз дозових залежностей концентрації носіїв заряду в радіаційноопромінених альфа-частинками плівках *p-SnTe* вказує на достатньо добре співпадання результатів експерименту і розрахунків для випадку утворення пар Френкеля з двозарядними вакансіями телуру акцепторного типу [*VTe2-*] і олова [*VSn2-*] (*рис. 7.11*).

При цьому збільшення інтегрального потоку опромінення альфа-частинками плівок *p-SnTe* призводить до росту концентрації дірок. Внесок дефектів двох типів (міжвузлові атоми і вакансії) у механізм рекомбінації рівноцінний. Це слідує з того, що їх коефіцієнти дифузії визначають у розумних рамках значення радіуса рекомбінації *r* (*r = μ/2π*), який наближається до чотирьох періодів сталої гратки *SnTe* (*табл. 7.2*).

На кінець, слід зауважити, що результати моделювання радіаційного дефектоутворення однозарядними вакансіями олова  і двократнозарядженими вакансіями телуру донорного типу [*VTe2+*] дають суттєву різницю між розрахунком і експериментом (*рис. 7.11*).

***Таблиця 7.2***

Електричні властивості (*p0* – початкова концентрація носіїв заряду) і параметри генераційно–рекомбінаційного механізму радіаційного дефектоутворення (*G* – коефіцієнт генерації, *μ* – коефіцієнт рекомбінації, *D*– коефіцієнт дифузії, коефіцієнт при рекомбінаційному доданку *К = μD, D0* – передекспоненціальний множник коефіцієнта дифузії, *ED* – енергія дифузії дефектів) тонких плівок *p-SnTe* при опроміненні альфа-частинками [176].

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Модель дефектів | *p0,*  *см-3* | *G,*  *см-1* | *μD, cм3c-1* | *D0,*  *См-2с-1* | *E0,*  *еВ* | *μ,*  *м* |
| *Sni+- VSn2-* | *8,5⋅1019* | *8,3⋅108* | *8,9⋅10-25* | *6,64⋅10-2 (Sni)* | *1,02* | *1,86⋅10-6* |
| *Tei0- VTe2-* |  |  | *1,4⋅10-25* | *3,25⋅10-2 (VTe)* | *1,04* | *1,26⋅10-6* |
| *Sni+- VSn2-* | *8,5⋅1019* | *8,3⋅108* | *8,0⋅10-26* | *6,64⋅10-2 (Sni)* | *1,02* | *4,8⋅10-6* |
| *Tei0- VTe2+* |  |  | *4,4⋅10-25* | *3,25⋅10-2 (VTe)* | *1,04* | *4,0⋅10-6* |

**7.4. Процеси окислення плівок телуриду олова**

**в атмосфері кисню**

Можливості практичного використання тонких плівок в електроніці визначається їх термічною стійкістю до взаємодії із атмосферними газами і в першу чергу – киснем. У зв’язку із цим певний науковий і практичний інтерес мають дослідження зміни хімічного і фазового складів морфології поверхні при ізохронному і ізотермічному відпалі в атмосфері повітря.

Методом електронної оже-спектроскопії досліджено окислення епітаксійних шарів *SnTe,* осаджених із парової фази на сколи (111) кристалів фтористого барію і підданих ізохронному (на протязі 1 год.) відпалу на повітрі при *Т=300-850 К*. Оже-спектри вихідних епітаксійних плівок підданих термообробці представлені на рис. 3.18, а відносні зміни компонентів поверхні від температури відпалу на *рис.7.13*. Загальною закономірністю для всіх досліджуваних епітаксійних шарів є те, що їх вихідна поверхня завжди насичена киснем (*рис. 7.12*). Травлення як вихідних плівок, так і попередньо підданих термообробці в атмосферному кисні приводить до очищення матеріалу від кисню, в однаковій степені як і від інших домішок (*рис. 7.12*). Це підтверджує той факт, що в епітаксійних плівках адсорбція кисню проходить, в основному, на поверхні. Термообробка плівок істотно не сприяє дифузії кисню вглиб матеріалу.

**

Рис. 7.12. Оже-спектри вихідних і підданих ізохронному відпалу на повітрі при 470 К (1), 640 К (2), 840 К (3) епітаксійних плівок *SnTe* [179].

Дальше, підвищення температури відпалу плівок, для всіх випадків, обумовлює підвищення інтенсивності піків кисню в оже-спектрах (*рис. 7.12*). Це є прямим доказом росту кількості кисню на поверхні плівки. При цьому інтенсивність олова в оже-спектрах SnTe майже не змінюється (*рис. 7.13*). Це можна пояснити, тим, що олово вже на початкових етапах відпалу ефективно окислюється, утворюючи на поверхні стабільний оксид, перешкоджаючий подальшому протіканню процесу.

Методами ядерного гама-резонансу (ЯГР) підтверджено наявність оксидних фаз у плівках *SnTe* при їх відпалі у атмосферному кисні (*рис. 7.14*). Великий ізомерний зсув між *SnTe* (хімічна форма двовалентного олова – *Sn II*) і його оксидами *SnО2, SnTe3O8* (хімічна форма чотиривалентного олова – *Sn IV* при ширині ліній *ГShІІ=9,5⋅10-5* м/с і *ГShІV=120⋅10-5 м/с* (*рис. 7.14 а*) дозволяє легко ідентифікувати ЯГР-спектри і визначити вміст оксидних фаз в основній матриці.

Обробка ЯГР-спектрів відпалених зразків показала, що для температур нижче 673 К хімічна форма чотиривалентного олова в складі плівок відсутня. При *Т0= 773 і 873 К* весь зразок є окисленим



Рис. 7.13. Залежність відносних значень амплітуд оже-спектрів Sn від температури ізохронного відпалу в атмосфері кисню епітаксійних плівок *SnTe* [179].



Рис. 7.14. Залежність ЯГР-спектрів (а) і вмісту оксидів олова (б) у плівках *SnTe* від температури відпалу на повітрі [160]*.*

(*рис. 7.14, б*). Таким чином, вивчення кінетики окислення плівок при *Т0> 673 К* викликає особливий інтерес. На *рис. 7.14,*а подані типові ЯГР-спектри для серії зразків. Як бачимо, при підвищенні температури відпалу зменшується час їх повного окислення. Так, якщо при *Т0= 813 К* він складає *1 год*, то при *Т0= 773 К* – *3 год*. Результати експерименту показали, що час повного переходу *Sn* із стану *Sn II у Sn IV* залежить від температури відпалу. Так, для плівок *SnTe* товщиною *10 мкм* він дорівнює *1,5; 1,0; 0,1 год*. при *Т0= 778; 823 і 873 К* відповідно (рис. 7.15).

Аналіз кінетики утворення оксидних форм олова при вибранійтемпературі відпалу показує, що швидкість фазового перетворення матеріалу плівки росте при збільшенні часу відпалу. Так, за першу половину часу, необхідного для повного окислення плівок, утвориться тільки *0,10; 0,17 і 0,21 ат. долей* чотиривалентного олова *Sn IV* при *Т0= 723; 778; 823 і 873 К* відповідно (*рис. 7.15 а, в*)*.* Таким чином, плівки спочатку ніби чинять опір окисленню. Але як тільки в складі зразків з'являється незначна кількість *Sn IV*, подальше окислення плівок проходить швидко.Проце свідчать і металографічні дослідження поверхні епітаксійних плівок (*рис. 7.16*).



Рис. 7.15. Залежність вмісту оксидів олова (*Sn IV*) в плівках *SnTe* від часу витримки на повітрі:

температура відпалу *Т0, К*: *а, в* –⋅873 (1), 778 (2); 723 (3); 823 (4);

товщина плівок, *мкм: а* – 20; *в* – 10; *б* – 10 (2), 20 (3), 8 (4) [160].



Рис. 7.16. Мікроструктура поверхні епітаксійних плівок телуриду олова: вихідного (*а*), відпалених при *823 К* на протязі *0,3 год*. (*б*), *0,5 год*. (*в*) і *1 год*. (*г*) [160].

Спочатку маленькі острівці округлої форми оксидної фази появляються в дефектних місцях плівки (мікротріщини, пори, підвищена концентрація похилих дефектів упаковки). Потім, будучи центрами окислення, острівці нової фази швидко розростаються,   
цілком покриваючи поверхню плівки. При постійній температурі відпалу зменшення товщини сприяє росту відносного вмісту оксиду в основній матриці. Отриманий результат корелює з даними електричних вимірів плівок при відпалі, відповідно до яких шар оксиду, що утвориться на поверхні, виконує захисні функції.

**Література**

1. *Biltz W., Mecklenburg W.* Uber die Zustandsdiagrammc von Zinn mil Schwefel, Selen end Tellur // Z. Anorg. Al-gem. Chem. – 1909. – V. 64. – № 3. – Р. 226-235.
2. *Kobayashi M*. Uber die Legirungen des Tellurs mil Cadmium und Zinn // Z. Anorg. Algem. Chem. – 1911. – V. 69. – № l. – Р. 1-9.
3. *McAteer J.H., Seltz H.* Thermodynamic Properties of the Tellurides of Zinc, Cadmium, Tin, and Lead // J. Am. Chem. Soc. – 1936. – V. 58. – № 8. – Р. 2081-2084 .
4. *Hanson D., Pell-Walpole W.T*. The Effect of Small Additions of Tellurium on the Mechanical Properties of Pure Tin // J. Inst-Metals. – 1938. – V. 63. – № 2. – Р. 109-122 .
5. *Нестерова Я.М., Пашинкин А.С., Новоселова А.В.* Определение давления насыщенного пара твердых селенида и теллурида олова // Журн. неорган. химии. – 1961. – Т. 6. – № 9. – С. 2014-2018.
6. *Umeda J., Jeong M., Okada T.* Tin-Tellurium Phase Diagram in the Vicinity of Stannous Telluride SnTe // Jpn. J. Appl. Phys. – 1962. –V. 1. – № 5. – Р. 277-282.
7. *Brebrick R.F.* Deviation from Stoichiometry and Electrical Properties in SnTe // J. Phys. Chem. Solids. – 1963. – V. 24. – №1. – Р. 27-36.
8. *Глухих Л.Е., Абрикосов Н.Х.* Исследование системы Sn-Te в области соединения SnTe // Журн. неорган. химии. – 1963. – Т. 8. – № 7. – С. 1792.
9. *Hiraуаma С., Ichikawa Y., DeRoo A.M.* Vapor Pressures of Tin Selenide and Tin Telluride // J. Phys. Chem. – 1963. – V. 67. – № 5. – Р. 1039-1042.
10. *Brebrick R.F., Strauss A.J.* Partial Pressures in Equilibrium with Group IV Tellurides. II. Tin telluride // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 41. – № 1. – Р. 197-205.
11. *Hirayama C*. Thermodynamic Properties of Solid Monoxides, Monosulfides, Monoselenides, and Monotellurides of Ge, Sn, and Pb // J. Chim. Eng. Data. – 1964. – V. 9. – № 1. – Р. 65-68.
12. *Houston B.B., Allgaier R.S., Babiskin R.S.* Relationship between Real and Nominal Carrier Concentration in p-Type SnTe // Bull. Am. Phys. Soc. –1964. – V. 9. – № 1. – Р. 60.
13. *Colin R., Drowart J.* Thermodynamic Study of Tin Se-tenide and Tin Telluride Using Mass-Spectrometer // Trans. Faraday Soc. – 1964. – V. 60. – № 496. – Р. 673-683.
14. *Kаfаlas J.A., Mariana A.N.* High-Pressure Phase transition in Tin Telluridе // Science. – 1964. – V. 143. – № 3609. – Р. 952.
15. *Klement W., Cohen L.H.* Melting of Tin Telluride of High Pressure // Science. – 1966. – V. 154. – № 3753. – Р. 1176-1178.
16. *Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х.* Система Sn-Te в области соединения SnTe // Журн. неорган. химии. – 1964. Т. 9. – № 8. – С. 1879-1882.
17. *Pool M.J.* Calorimetric Investigation of Cadmium, Silver, and Tin tellurides // Trans. Met. Soc. AIME. – 1965. – V. 233. – № 9. – Р. 1711-1715.
18. *Klement W., Cohen L.H.* Melting of Tin Telluride of High Pressure // Science. – 1966. – V. 154. – № 3753. – Р. 1176-1178.
19. *Robinson P.M., Bever M.B.* On the Thermodynamic Properties of the Tellurides of Cadmium, Indium, Tin and Lead // Trans. Met. Soc. AIME. – 1966. – V. 236. – № 6. – Р. 814-817.
20. *Wohlrab М.* Die spezifishce Wanne von Ві2Те3, CdTe, PbTe und SnTe // Ann. Phys. – 1966. – V. 17. –№ 1. – Р. 89-90.
21. *Mariano A.N., Chopra K.L.* Polymorphism in Some IV-VI Compounds induced by High Pressure and Thin-Film Epitaxial Growth // Appl. Phys. Lett. – 1967. – V. 10. – № 10. – Р. 282-284.
22. *Новикова С.И., Шелимова Л.Е.* Низкотемпературный фазовый переход в теллуриде олова // ФТТ. – 1967. – Т. 9. – № 5. – С. 1336-1338.
23. *Кабалкина С.С., Серебряная Н.Р., Верещагин Л.Ф.* Фазовые переходы в соединениях IV-VI групп при высоких давлениях // ФТТ. – 1968. – Т. 10. – № 3. – С. 733-739.
24. *Poo  M.J., Spencer P.J., Guadagno J.R.* Heats of Soliu-tion of Tellurium in Liquid Tin // Trans. Met. Soc. AIME. – 1968. – V. 242. – № 7. – Р. 1481-1483.
25. *Reti A.M., Jena A.K., Bever M.B.* On the Solid Solution of Tin Telluride and Lead Telluride // Trans. Met. Soc. AIME. – 1968. – V. 242. № 3. – Р. 371-373.
26. *Глазов В.М., Глаголєва Н.Н., Махмудові Н.М.* К вопросу об отклонении от стехиометрии теллуридов германия и олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 9. – С. 1508-1512.
27. *Любимов А.П., Беспальцева И.И.* Определение давления и состава пара теллурида олова масс-спектрометрическим методом // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 7. – С. 1289-1290.
28. *Соколов В.В., Пашинкин А.С., Новоселові А.В. и др.* Давление насыщенного пара твердых теллуридов олова и свинца и селенида свинца // Изв. АН СССР. Неорган, материалы. – 1969. – Т. 5. – № 1. – С. 15-19.
29. *Абакаров С.А., Багдуев Г.Б., Дажаев П.Ш.* Растворимостьразличных элементов в теллуре // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 6. – С. 1169-1170.
30. *Милославов С.А., Таїров С.М., Ормонт Б.Ф.* Определение концентрации заряженных точечных дефектов в сплавах системы PbTe-SnTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 11. – С. 2063-2065.
31. *Таиров С.М., Шостак Н.Б., Ормонт Б.Ф.* Исследование системы Pb-Sn-Te вблизи псевдобинарного разреза // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 9. – С. 1584-1588.
32. *Brebrick R.F.* Composition Stability Limits for the Rocksalt-Strneture Phase (Pb1-уSnу)1-хTeх from Lattice Parameter Measurements // J. Phys. Chem. Solid. – 1971. – V. 32. – № 2. – Р. 551-562.
33. *Милославов С.А., Ормонт Б.Ф.* Влияние температуры закалки на концентрацию свободных носителей заряда в теллуриде олова // Изв. Ленинградского электротехн. ин-та. – 1971. – Вып. 100. – С. 70-71.
34. *Nonhrup D.A.* Thermogravimetric Investigation of the Vaporization of Lead Telluride, Tin Telluride, and Germanium Telluride // J. Phys. Chem. – 1971. – V. 75. – № 1. – Р. 118-132.
35. *Muldawer L.* The low temperature transformation in SnTe // Bull. Amer. Phys. Soc. – 1971. – V. 16. – № 1. – P. 84.
36. *Blachnik R., Kluge W.* Chemical Bonding in Melts of A(IV)B(VI) Compounds // Thermochim. Acta. – 1972. – V. 3. – № 4. – Р. 317-325.
37. *Castanet R., Claire Y., Lаffitte М.* Donnees thermo-chimiques relatives aux systemes etain-tellure et plomb-tellure // High Temp. -High Press. – 1972. – V. 4. – № 3. – Р. 343-351.
38. *Maekawa Т., Yokokawa Т., Niwa К.* Heat of Dissolution of the Group IB, IIВ, IIIВ, ІVB, and VB Melts in Fused Tellurium or Selenium // Bussei Kenkyu. – 1972. – V.17. – № 4. – Р. 282-286.
39. *Меджидов PA., Расулов С.М.* Энтальпия и теплоемкость SnTe при высоких температурах в твердом и жидком состояниях // Прикладная физика твердого тела. Махачкала, Даг. кн. изд-во. – 1972. – С. 127-133.
40. *Семенкович С.А., Мелех Б.Т., Степанова Н.Б; Серегин П.П.* Термодинамические свойства соединений в системах олово-селен и олово-теллур // Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах. Минск: Наука и техника. –1972. – С. 339-344.
41. *Savage H.T., Houston В., Burke J.R.* Fermi-Surface Studies in SnTe // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 6. – № 6. – Р. 2292-2304.
42. *Hultgren R., Desai P.O., Howkins D.T. et at*. Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. Ohio: Amer. Soc. of Metals, Metals Park. – 1973. – 605 р.
43. *Maekawa Т., Yokokawa T., Niwa K.* Enthalpies of Mixing of Binary Chalcogen 13 Metal Melts // Proc. of the Second Conf. "The Properties of Liquid Metals". – 1973. – Р. 501-505.
44. *Muldawer L.* New studies of the low temperature transformation in SnTe // J. Nonmetals. – 1973. – V. 1. – № 2. – Р. 177-182.
45. *Blachnik R., Igel R., Wallbrecht P.* Thermodynamische Eigenschaften von Zinn chalcogeniden // Z. Naturforsch. A. – 1974. – V. 29. № 8. – Р. 1198-1201.
46. *Вечер А.А., Мечковский Л.А., Скоропанов А.С.* Определение теплот образования некоторых теллуридов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10. № 12. – С. 2140-2143.
47. *Mills K.C.* Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides. L.: Butterworth & Co. – 1974. – 854 р.
48. *Harris J.S., Longo J.T., Gertner E.R., Clarke J.E.* The Pb-Sn-Te Phase Diagram and its Application to the Liquid Phase Epitaxial Growth of Pb1-xSnxTe // J. Cryst. Growth. – 1975. – V. 28. – № 3. – Р. 334-342.
49. *Іizumi М., Hamaguchi Y., Komatsubara K.F., Kato Y.* Phase Transition in SnTe with Low Carrier Concentration // J. Phys. Soc. Jpn. – 1975. – V. 38. – №2. – P. 443-449.
50. *Predel В., Piehl J., Pool M.J.* Betrag zur Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften flilssiger binaren Le-girungen des Tellurs mil Zinn, Blei und Wismut // Z. Metallkd. – 1975. – V. 66. – № 6. – P. 347-352.
51. *Shamsuddin, Misra S.* A Thermoanalytical Investigation of the Thermodynamic Properties of Tin Telluride // J. Therm. Anal. – 1975. – V. 7. № 2. – Р. 309-316.
52. *Valassiades О., Economon N.A.* On the Phase transition of SnTe // Phys. Status Solidi. A. – 1975. – V. 30. – № 1. – Р. 187-195.
53. *Thurn H., Ruska J.* Dichtemessungen an Schmelzen der binaren Systeme In-Te, Sn-Te und Ag-Te bis 1000°C // Z. Anorg. Aug. Chem. – 1976. – V. 426. – № 3. – Р. 237-246.
54. *Brebrick R.F.* Analysis of the Solidus Lines for PbTe and SnTe // J. Electron. Mater. – 1977. – V. 6. – № 6. – Р. 659-692.
55. *Hatta І., Kabayashi K.L.I.* A Mean-Field Behavior of the Specific Heat at the Phase transition of SnTe with a Low Carrier Concentration // Solid Stale Commun. –1977. – V. 22. – № 12. – Р. 775-777.
56. *LeBouteller M., Martre A.M., Farhi R.* Thermodynamic Measurements in Liquid Tin-Tellurium Alloys // Metall. Trans. B. – 1977. – V. 8. – № 2. – Р. 339-404.
57. *Акчурин P.X., Уфимцев В.Б.* Расчет границ области гомогенности теллуридов свинца и олова // Журн. физ. химии. – 1979. – Т. 53. – № 6. – С. 1441-1445.
58. *Кулюхина Е.А*. Физико-химическое исследование систем олово-селен, олово-теллур: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ. – 1978. – 18 с.
59. *Меджидов Р.А., Расулов С.М.* Вклад точечных дефектов в избыточную энтальпию, теплоемкость и энтропию SnTe и Sb2Te3 // Журн. физ. химии. – 1979. – Т. 53. – № 1. – С. 191-192.
60. *Ravindar P., Mehrotra G.M., Tare V.B*. Standard Free Energy of Formation of Tin Telluride // Metall. Trans. B. – 1979. – V. 10. – № 1. – Р. 117-118.
61. *Kurosawa S., Nakamura Y., Shimoji M.* The Electrical Conductivity and the Phase Diagram of the Molten Tin-Tellurium System // J. Less-Common. Met. – 1980. – V.70. – № 1. – Р. 119-121.
62. *Литвинов В.И., Волков В.Л., Дугаев В.К*. Концентрационная зависимость критической температуры структурного фазового перехода в узкощелевом кристалле SnTe // Физ. электроника. – 1980. – Вып. 21. – С. 13-17.
63. *Nakamura Y., Himuro S., Shimoji M.* Thermodynamic Study on Compound-Forming Molten Alloys: the Tin-Tellurium System // Ber. Bunsen-Ces Phys. Chem. – 1980. – V. 84. – № 3. – Р. 246-244.
64. *Петухов А.П., Корнев Б.Ф., Головченко В.В.* Теплоты плавления PbSe, PbTe, SnSe и SnTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16. – № 2. – С. 358-359.
65. *Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А.* Расчет термодинамических свойств сплавов по калориметрическим данным и диаграммам состояний. III. Сплавы сурьмы с теллуром // Журн. физ. химии. – 1981. – Т. 55. – № 7. – С. 1685-1691.
66. *Rakotomavo J., Baron M-C., Petot C*. Thermodynamic Propenies of Liquid Tin-Tellurium Alloys at High Temperature // Metall. Trans. В. – 1981. – V. 12. – № 3. – Р. 461-467.
67. *Santhanam S. and Chaudhuri A.K.* Transport properties of SnTe interpreted by means of a two valence band model // Mat. Res. Bull. – 1981. – V. 16. – № 8. – Р. 911-917.
68. *Дедегкаев Т.Т., Мокроусов Н.Е., Мошников В.А., Яськов Д.А.* Исследование области гомогенности твердых растворов   
    (Pb1-хSnх)1-yTeу // Деп. ВИНИТИ 21.10.82, № 5683-8.2. 19 с.
69. *Мечковский Л.А., Альфер С.А.* Энтальпии образования расплавов в системе германий-олово-свинец-теллур // Расш. тез. докл. IX Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тбилиси, 14-16 сентября. – 1982. – С. 46-48.
70. *Сидоров Ю.Г., Сабінина И.В., Васильева Л.Ф.* Ассоциация и активность компонентов в расплавах системы Pb-Sn-Te // Журн. физ. химии. – 1982. – Т. 56. – № 5. – С. 1166-1170.
71. *Хариф Я.Л., Ковтуненко П.В., Майер А.А., Аветисов И.Х*. Расчет диаграмм фазовых равновесий в системах Sn-Te и   
    Pb-Sn-Te // Журн. физ. химии. – 1982. – Т. 56. – № 9. – С. 2313-2315.
72. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Исследование термической стабильности теллуридов Ge, Sn, Pb на основе данных по кривизне ликвидуса и оценка термодинамических свойств растворов в соответствующих двойных системах // Журн. физ. химии. – 1983. – Т. 57. – № 9. – С. 2155-2162.
73. *Blachnik R., Gacher B.* Die Mischungenthalpien im System Zinn-Tellur // Z. Metallkd. – 1983. – V. 74. – № 3. – Р. 172-176.
74. *Hsieh К.-С., Wei M.S., Chang Y.A.* A Thermodynamic Analysis of the Tin-Tellurium System and Calculation of the Phase Diagram // Z. Metallkd. – 1983. – V. 74. – № 5. – Р. 330-337.
75. *Oztalli І.* How Many Phase Transitions in SnTe? // Ferroelectrics. – 1984. – V. 54. – № 1-4. – Р. 665-668.
76. *Kаttner U., Lukas H.L., Petzow G.* Optimization and Calculation of the Sn-Te System // J. Less-Common. Met. – 1985. – V. 114. – № 1. – Р. 129-144.
77. *Rogacheva E.I., Nashchekina O.N.* Hardening of SnTe by cation substitutions // Inorg. Materials. – 1995. – V. 31. – № 6. – Р. 667-670.
78. Binary Alloy Phase Diagrams. V. 1,2 // *Ed. Masalski* Th.B-Ohio: American Society for Metals, Metals Park. – 1986. – 224 р.
79. *Лаптев С.А., Рогачева Е.И*. Резонансная полоса вакансий олова и кинетические явления в SnTe // Физ. электроника. – 1986. – Вып. 32. – С. 40-45.
80. *Лаптев С.А., Рогачева Е.И*. Энергетическое состояние вакансий в SnTe // Физ. электроника. – 1986. – Вып. 32. – С. 56-61.
81. *Lin J.-C., Hgai T.L., Chang Y.A.* Thermodynamic Properties and Defect Structure of Semiconducting Compound Phase: Tin Telluride // Metall. Trans. A. – 1986. – V. 17. – № 7. – Р. 1241-1245.
82. *Рогачева Е.И., Горне Г.В., Лаптев С.А. и др*. Концентрационные зависимости свойств в области гомогенности SnTe// Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22. – № 1. – С. 41-44.
83. *Sharma R.C., Chang Y.A.* The Sn-Te (Tin-Tellurium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1986. – V. 7. – № 1. – P. 72-80, P. 103-104.
84. Brebrick R.F. Third Law Analysis of the Crystal-Liquid Vapor Equilibrium for Tellurium // High Temp. Sci. – 1988. – V. 25. – № 3. – Р. 187-197.
85. *Huang Yu., Brebrick R.F.* Partial Pressures and thermo-dynamic Properties of PbTe-SnTe Solid Solutions with 13, 20, and 100 Mole Percent SnTe // J. Electrochem. Soc. – 1988. – V. 135. – № 6. – Р. 1547-1559.
86. *Мержанов И.А., Горячева В.И., Гейдршс В.А.* Оптимизация данных по термодинамическим свойствам и фазовой диаграмме системы олово-теллур // Вестн. МГУ. Сер. Химия. – 1988. – Т. 29. – № 5. – С. 471-474.
87. *Sha Y.G., Brebrick R.F.* Explicit Incorporation of the Energy-Band Structure into and Analysis of the Defect Chemistry of PbTe and SnTe // J. Electron. Mater. – 1989. – V. 18. – № 3. – Р. 421-443.
88. *Рогачева Е.И., Горне Г.В., Жигарева Н.К., Иванова А.Б.* Область гомогенности монотеллурида олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27. – № 1. – С. 267-270.
89. *Sha Y.G., Chen K.T., Brebrick R.F.* Partial Pressures and Thermodynamic Properties of PbTe-SnTe Solid and Liquid Solutions with 50, 70 and 100 Mote Percent SnTe // J. Electrochem. Soc. – 1991. – V. 138. – № 8. – Р. 2460-2465.
90. *Rogacheva E.I., Sinelnik N.A., Nashchekina O.N., Popov V.P., Lobkovskaya T.A.* Defects of non-stoichiometry and dynamic stability of SnTe crystal lattice // Acta Physica Polonica (a). – 1993. – V. 84. – № 4. – Р. 733-736.
91. *Rogacheva E.I., Gorne G.V., Nashchekina O.N.* Deviation from stoichiometry and lattice properties of semiconducting SnTe phase // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1995. – V. 378. – Р. 107-112.
92. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. –М.: Наука. – 1967. – 175 с.
93. *Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI. –М.: Наука. – 1975. – 194 с.
94. *Зломанов В.П., Новоселова А.В.* р-Т-х-диаграммы состояния систем металл-халькоген. –М.: Наука. – 1987. – 208 с.
95. *Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галущак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д.* Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках AIVBVI. – Івано-Франківськ: Плай. – 1999. – 164 с.
96. *Шперун В.М., Фреїк Д.М., Запухляк Р.І.* Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. – Івано-Франківськ: Плай. – 2000. – 250 с.
97. *Кузнецов В.Л.* Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств в системе Sn-Te // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – № 3. – С. 261-272.
98. *Глазов В M., Поярков К.Б.* Рентгенографическое исследованиесплавов системы Sn-Te, полученых при сверхвысоких скоростях охлаждения // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1995. – Т. 31. – № 2. – С. 191-193.
99. *Мирошниченко И.С.* Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия. – 1982. – 168 с.
100. Быстрозакаленные металлы: Сб. науч. тр. / Под ред. *Кантора Б.М*. – М.: Металлургия. – 1983. – 470 с.
101. Быстрозакаленные металлические сплавы: Сб. науч. тр. / Под ред. *Штиба С., Варлимонта Г.* –М.: Металлургия. – 1989. –374 с.
102. *Глазов ВM., Ятманов Ю.В.* Рентгенографическое исследование сплавов системы AV-BVI, полученых при сверхвысоких скоростях охлаждения // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21. – № 2. – С. 225-230.
103. *Глазов В M., Акопян Р.А., Евдокимов А.В., Филлипова Г.Ю.* К методике бездиффузионной кристаллизации // Завод. лаб. – 1975. – Т. 41. – № 5. – С. 560-563.
104. *Luo H.L., Duwer P.* Metastable Amorphous Phases in Tellurium-Base Alloys // Appl. Phys. Lett. – 1963. – V. 2. – № 1. – P. 21-24.
105. *Заячук Д.М., Шендеровський В.А.* Власні дефекти та електронні процеси в А4В6 // Український фізичний журнал. – 1991. – Т. 36. – № 14. – С. 1692-1713.
106. *Волков Б.А., Панкратов О.А.* Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников AIVBVI // ЖЭТФ. – 1978. – Т. 75. – № 4. – С. 1362-1379.
107. *Зломанов В.П., Гаськов А.М.* Собственные и примесные дефекты в соединениях групы AIVBVI // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: новые методики, легирование, критерии функциональной пригодности материалов. Новосибирск. – 1984. – С. 116-133.
108. *Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Немов С.А., Серегин П.П., Ермолаев А.В., Иркаев С.М.* Электрическая активность изоэлектронной примеси германия в халькогенидах свинца // ФТП. – 1997. – Т. 31. – № 3. – С. 381-383.
109. *Прокопів В.В.* Модель квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2000. – Вип. 1. – С. 66-77.
110. *Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Борик В.В., Дроняк Я.І.* Кристалохімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2. – № 4. – С. 543-548.
111. *Rabii S*. Energy-Band Structure and Electronic Properties of SnTe // Phys. Rev *–* 1969. – V. 182. – № 3. – P. 821-828.
112. *Кайданов В.И., Черник И.А., Ефимова Б.А.* Исследование зонной структуры и механизма рассеяния носителей тока в теллуриде олова // ФТР. – 1967. – Вып. 1. – С. 869.
113. *Allgaier R.S., Houston B.* Weak-Magnetoresistance and the Valence-Band Structure of SnTe // Phys. Rev.B*. –* 1972*.* – V.5. **–** №6. – P. 2168-2197.
114. *Tsu R., Howard W.E., Esaki L.* Optical and Electrical Properties and Band Structure of GeTe and SnTe // Phys. Rev. – 1968. – V. 172. – № 3. – P. 779-788.
115. *Bernick R.L., Kleinmann L.* Energy bands, effective masses and g-factors of the lead salts and SnTe // Solid State Comm. – 1970. – V. 8. – P. 569-575.
116. *Allgaier R.S., Houston B., Restorff J.B*. Weak-field magnetoresistance symmetry in epitaxial films and bulk crystal of p-type SnTe // J. Appl. Phys. – 1978. – V. 49. – № 8. – P. 4442-4445.
117. *Brebrick R.F.* Analysis of the Solidus Lines for PbTe and SnTe // J. Electron Mater. – 1977. – V. 6. – № 6. – P. 659-692.
118. *Houston B.B., Allgaier R.S., Babiskin R.S.* Relationship between Real and Nominal Carrier Concentration in p-Type SnTe // Bull. Am. Phys. Soc. – 1964. – V. 9. – № 1. – P. 60-67.
119. *Savage H.T., Houston В., Burke J.R.* Fermi-Surface Studies in SnTе // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 6. – № 6. – P. 2292-2304.
120. *Evans C.C., Reglein T.A., Allgaier R.S.* Galvano-magnetic Properties of a Nonellipsoidal Nonparabolic Band Model // Weak-Field Magnetoresistance // Phys. Rev. B. – 1970. – V. 2. – № 4. – P. 980-986.
121. *Bis R.F., Dixon J.R*. Applicability of Vegard’s Law to the   
     PbxSn1-xTe Alloy System // J. Appl. Phys. – 1959. – V. 40. – № 4. – P. 1918-1921.
122. *Tung Y.W., Cohen M.L.* Calculation of New Temperature Dependence of the Energy Gaps in PbTe and SnTe // Phys. Rev. – 1971. – V. 3. – № 4. – Р. 823.
123. *Tung Y.W., CohenM.L.* Relativistic Band Structure and Electronic Properties of SnTe // Phys. Rev. B. – 1969. – V. 180. – № 3.
124. *Dimmock J.O. R*. Тheory for the conduction and valence bands of Pb1-xSnxTe and Pb1-xSnxSe alloys // In: Phys. Semimetals and Narrow-Gap Semicond. – 1971. –N. Y.–V. 4. –P. 319-330.
125. *Sugai S., Murase K., Katayama S.* Carrier density dependence of soft TO-phonon in SnTe by Raman scattering // Solid State Commun. – 1977. – V. 24. – № 5. – P. 407-409.
126. *Moldovanova M., Assenov R.* Peculiarities in the temperature dependence of the Hall coefficient in tin telluride // Phys. StatSol. (a). – 1985. – V. 90. – № 2. – P .743-747.
127. *Damon D.H.* Thermal conductivity of SnTe between 100oand 500oK // J. Appl. Phys. – 1966. – V. 37. – № 8. – P. 3181-3190.
128. *Bilenkii B.F., Mykolaichuk A.G., and D.M. Freik*. Struktur und optische Eigenshafen von epitaxialen SnTe-SnSe und SuS Schichten // Phys. Status Solidi. – 1968. – V. 28. – K5.
129. *Toneva A.T.* Analysis of thermoelectric power in p-type   
     Pb1-xSnxTe // Comptes rendus de l’Academie Bulgare des Sciences. – 1979. – V. 32. – № 3. – P. 293-296.
130. *Moldovanova M., Assenov R*. A new interpretation of the temperature dependence of the Hall coefficient in “Pure” and doped SnTe // Phys. Stat. Sol. (a). – 1978. – V. 48. – P. K193-K197.
131. *Toneva А., Yordanov C.P.* On the Analysis of the Thermoelectric Power of Tin Telluride at 100 K // Bulg. J. Phys. – 1980. – V. 7. – № 4. – P. 357-364.
132. *Султанова Н.Р., Насиров Я.Н., Заргарова М.И., Пирзаде М.М*. Термоэлектрические свойства твердого раствора системы SnTe-ZnTe // Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10. – № 8. – С. 1418-1420.
133. *Насиров Я.Н., Султанова Н.Р., Османов Т.Г., Зейналов А.А.* Исследование электрических свойств системы SnTe-ZnTe (GdTe, HgTe) // Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10. – № 8. – С. 1421-1425.
134. *Фреик Д.М.*, *Галущак М.А.*, *Межиловская Л.И.* Физика и технология полупроводниковых плёнок*.* – Львов: Вища школа. – 1988*. –* 152 с*.*
135. *Дутчак Я.И.*, *Миколайчук А.Г.*, *Кобак О.И.*, *Фреик Д.М.* Структура и некоторые свойства тонких плёнок халькогенидов олова //Украинский физический журнал*.* – 1968*.* – Т*.*13*.* – № 4*.* – С*.*684-685*.*
136. *Bilenkiy B.F.*, *Mikolaichuk A.G.*, *Freik D.M.* Struktur und optische Eigenshafen von epitaxialen SnTe-SnSe und SuS Schichten // Phys*.* Stat*.* Solidy*.* – 1968*.* – V*.*28*.* – № 5. – s*.* k5-k7*.*
137. *Миколайчук А.Г.*, *Дутчак Я.И.*, *Фреик Д.М.* Получение эпитаксиальных слоёв халькогенидов олова // Кристаллография*.* – 1968*.* – Т*.*13*.* – № 1*.* – С*.* 576-579*.*
138. *Фреик Д.М.* Структура и электрофизические свойства некоторых полупроводниковых соединений типа в тонких пленках // Автореферат канд. дис. – Львов. – 1968. – 24 с.
139. *Миколайчук А.Г.*, *Фреик Д.М.* Структура и электрические свойства эпитаксиальных плёнок халькогенидного олова // Физика твердого тела*.* – 1969*.* – Т*.*11*.* – № 9*.* – С*.* 2522-2525*.*
140. *Миколайчук А.Г.*, *Фреик Д.М.* Электрофизические свойства тонких плёнок халькогенидов олова // Вестник Львовского госуниверситета*.* Физика*.* – 1969*.* – № 5*.* – С*.* 60*.*
141. *Фреик Д.М., Войткив В.В.*, *Гайдучок Г.М.* Получение и структура тонких плёнок теллурида олова // Кристаллография*.* – 1971*.* – Т*.*16*.* – № 2*.*
142. *Фреик Д.М.*, *Гайдучок Г.М.*, *Войткив В.В.*, *Бродин И.И.*, *Солоничный Я.В.* Особенности электрических свойств тонких плёнок теллурида олова // Изв*.* вузов СССР*.* Физика*.* – 1972*.* – № 6*.* – С*.*137-140*.*
143. *Фреик Д.М.*, *Гайдучок Г.М.*, *Войткив В.В.*, *Бродин И.И.* Получение, структура и электрические свойства тонких плёнок теллурида олова// Физическая электроника*.* – 1972*.* – № 5*.* – С*.* 89-92*.*
144. *Фреик Д.М.*, *Галущак М.А.*, *Августинов В.Л.* Термообработка плёнок SnTe на воздухе // Изв*.* АН СССР*.* Неорган*.* материалы*.* – 1977*.* – Т*.*13*.* – № 9*.* – С*.*1709-1711*.*
145. *Фреик Д.М.*, *Шперун В.М.*, *Августинов В.Л.*, *Масляк Н.Т.*, *Солоничный Я.В.* Получение толстых совершенных плёнок теллурида олова и халькогенидов свинца методом горячей стенки // В кн.: Получение и свойства полупроводниковых соединений типа АIVВVI и АIIВVI и твёрдых растворов на их основе*.* Материалы І Всесоюзной научно-техн. конференции – М*.* – 1977*.* – С*.* 212-213*.*
146. *Фреик Д.М.*, *Миколайчик А.Г.*, *Шперун В.М.* Влияние термодинамических параметров пара на структуру и свойства плёнок теллурида олова, свинца и германия, полученных в квазиравновесных условиях // Физика твёрдого тела*.* – Киев-Донецк*.* – 1978*.* – Вып*.* 8*.* – С*.* 78-80*.*
147. *Фреик Д.М.*, *Масляк Н.Т.*, *Солоничный Я.В.*, *Грушин А.И.*, *Шперун В.М.* Получение плёнок халькогенидов металлов IV подгруппы в двойном квазизамкнутом объёме *//* Приборы и техника эксперимента*.* – 1978*.* – № 2*.* – С*.* 245-247*.*
148. *Фреик Д.М.*, *Шперун В.М.* Оптимизация условий получения плёнок в квазизамкнутом объёме для изолированного расходного воздействия // Физическая электроника*.* – 1978*.* – Вып*.* 17*.* – С*.* 93-97*.*
149. *Миколайчук А.Г.*, *Фреик Д.М.*, *Шперун В.М.* Физико-технологические основы синтеза полупроводниковых плёнок*.* – Львов: Вища школа. – 1978*.* – 111 с*.*
150. *Фреик Д.М.*, *Шперун В.М.*, *Прокопив В.В.* Физико-химические основы управления параметрами плёнок на основе АIVВVI // Изв*.*вузов СССР*.* Физика*.* – 1978*.* – № 12*.* – С*.* 128*.* (Рег*.* № 3254-78 Деп*.*)
151. *Миколайчук А.Г.*, *Фреик Д.М.*, *Шперун В.М.*, *Бродин И.И.* Синтез, структура и физические свойства плёнок халькогенидов металлов IV-B подгруппы // В кн. Кристаллохимия интерметалических соединений*.* – Львов: Вища школа. – 1978*.* – С*.* 185-186*.*
152. *Фреик Д.М.*, *Шперун В.М.*, *Масляк Н.Т.* Технологические основы синтеза плёнок халькогенидов металлов IV-B подгруппы методом газодинамического потока в двойном квазизамкнутом объёме // В кн.: Химия и технология халькогенов и халькогенидов*.* Материалы І Всесоюзного совещания*.* – Караганда*.* – 1978*.* – С*.*102-104*.*
153. *Фреик Д.М.*, *Шперун В.М.* Влияние термодинамических параметров пара на свойства плёнок соединений AIVBVI, полученных в двойном кавзизамкнутом объёме // В кн.: Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. Материалы Всесоюзной конференции*.* – М*.* – 1979*.* – С*.* 130*.*
154. *Фреик Д.М.*, *Балтрунас Д.И.*, *Солоничный Я.В.*, *Амулявичус А.П.*, *Перкатюк И.И.* Изменение состава и тонкой кристаллической структуры плёнок олова при термообработке // Литовский физический сборник*.* – 1980*.* – Т*.*20*.* – № 4*.* – С*.* 79-84*.*
155. *Фреик Д.М.*, *Шперун В.М.*, *Турчанинов Ю.Н.*, *Кланичка В.М.* Гетероэпитаксиальный рост плёнок SnTe // Электронная техника*.* Материалы*.* – 1980*.* – Вып*.*3*.* – С*.* 60-65*.*
156. *Фреик Д.М.*, *Солоничный Я.В.*, *Перкатюк И.И.*, *Шперун В.М.* Рекристаллизация слоёв теллурида олова при термоотжиге // В кн.: Текстуры и рекристализации в металах и сплавах*.* Материалы Всесоюзной конференции. – Красноярск. – 1980*.* – С. 261-262*.*
157. *Фреик Д.М.*, *Солоничный Я.В.*, *Шперун В.М.* Текстуро-образования в слоях халькогенидов олова и свинца на слюде // В кн.: Текстуры и рекристализации в металах и сплавах*.* Материалы Всесоюзной конференции. – Красноярск. – 1980*.* – С. 266.
158. *Фреик Д.М.*, *Дутчак Я.И.*, *Солоничный Я.В.*, *Перкатюк И.И.*, *Шперун В.М.* Субструктура слоёв SnTe на подложках BaF2 и слюды // Физика твёрдого тела*.* – Киев-Донецк: Виша школа. –1981*.* – С*.* 3-7*.*
159. *Фреик Д.М.*, *Солоничный Я.В.*, *Шперун В.М.*, *Перкатюк И.И.* Влияние термообработки на субструктуру слоёв теллурида олова // Физика твёрдого тела*.* – Киев-Донецк*.* – 1982*.* – Вып*.*12*.* – С*.* 24-27*.*
160. *Фреик Д.М.*, *Балтрунас Д.И.*, *Солоничный Я.В.*, *Воропай В.А.* Термическое окисление и восстановление состава слоёв теллурида олова // Физика твёрдого тела*.* – Киев-Донецк*.* – 1983*.* – Вып*.* 13*.* – С*.* 66-69*.*
161. *Baltrünas D.*, *Freik D.M.*, *Solonichnyj I.A.* Study of the Possibility of Restoration of Composition of the SnTe oxidized Epitaxial Layers by Meaunsof the NGR Spectroscopy // В кн.: Применение эффекта Мессбауэра*.* Материалы международной конференции. – Алма-Ата: Наука. – 1983*.* – С*.* 117-119*.*
162. *Фреик Д.М.*, *Солоничный Я.В.*, *Перкатюк И.И.*, *Павлюк М.Ф.*, *Межиловская Л.И.* Структура гетероэпитаксиальных слоёв теллурида олова и свинца // Электронная техника*.* Материалы*.* – 1984*. –* Вып 5*.* – С*.* 32-34*.*
163. *Фреик Д.М.*, *Перкатюк И.И.*, *Межиловская Л.И.* Особенности осаждения и деградации свойств плёнок теллурида олова // В кн.: Физика и технология*.* тонких плёнок*.* Материалы ІІ Всесоюзной конференции*.* – Ивано-Франковск*.* – Ч*.*1*. –* 1984*.* – С*.* 213*.*
164. *Фреик Д.М.*, *Костик Б.Ф.*, *Перкатюк И.И.*, *Межиловская Л.И.*, *Воропай Л.А.* Деградация свойств плёнок халькогенидов олова и свинца // Украинский физический журнал*.* – 1985*.* – Т*.* 30*.* – № 6*.* – С*.* 946-948*.*
165. *Фреик Д.М.*, *Перкатюк И.И.*, *Павлюк М.Ф.*, *Чобанюк В.М.*, *Межиловская Л.И., Масляк Н.Т.* Влияние условий получения на свойства эпитаксиальных слоёв теллурида олова // Изв*.* АН СССР*.* Неорган*.* материалы*.* – 1985*.* – Т*.* 21*.* – № 7*.* – С*.* 1121-1123*.*
166. *Фреик Д.М.*, *Прокопив В.В.*, *Межиловская Л.И.* Физико-химические основы получения из паровой фазы плёнок халькогенидов свинца и олова // В кн.: Синтез и исследование халькогенидных плёнок*.* Материалы Уральской конференции*.* – Свердловск*.* – 1986*.* – С*.* 43*.*
167. *Фреик Д.М.*, *Прокопив В.В.*, *Межиловская Л.И.* Особенности процессов роста и дефектообразования в плёнках AIVBVI, полученных из паровой фазы // В кн.: Полупроводники с узкой запрещённой зоной и полуметаллы*.* Материалы VII Всесоюзного симпозиума*.* – Ч*.* 2*.* – Львов*.* – 1986*.* – С*.* 140-141.
168. *Фреик Д.М.*, *Прокопив В.В.*, *Межиловская Л.И.* Термодинамика точечных дефектов в эпитаксиальных слоях соединений группы AIVBVI // В кн.: Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников*.* Материалы II Всесоюзной научно-технической конференциии*.* – Черновцы*.* –1986*.* – С*.* 220*.*
169. *Фреїк Д.М.*, *Огородник Я.В.*, *Межиловска Л.Й., Галущак М.О., Купчак В.М.* Особливості зміни струкурних параметрівплівок телуриду олова при α-опроміненні // Вісник Львівського університету. Фізика конденсованих систем. – 1990. – Вип. 24. –С. 115-119.
170. *Фреик Д.М.*, *Огородник Я.В.*, *Чобанюк В.М.*, *Купчак В.Н.* Влияние радиационного облучения на субструктурные параметры эпитаксиальных слоёв халькогенидов свинца и теллурида олова // В кн.: Материаловедение халькогенидных полупроводников*.* Материалы ІІІ Всесоюзной конференции*.* – Ч*.*1*.* – Черновцы*.* – 1991*.* – С*.*105*.*
171. *Фреик Д.М.*, *Школьный А.К.*, *Огороднин Я.В.*, *Межилов­ская Л.И.* Влияние α-облучения на кристаллическую структуру теллурида олова // Вопросы атомной науки и техники*.* Радиационная техника*.* – 1992*.* – Вып*.*1*.* –Ч*.*4*.* – С*.*85-88*.*
172. *Фреїк Д.М.*, *Огородник Я.В.*, *Купчак В.Н.*, *Межиловська Л.Й.*, *Дідик Б.Ю.* Структурні зміни в плівках SnTe при α-опроміненні // Фізичний збірник НТШ*.* – Львів*.* –Т*.*1*.* – 1993*.* – С*.* 256-259*.*
173. *Фреїк Д.М.*, *Прокопів В.В.*, *Матеїк Г.Д.*, *Запухляк Р.І.* Вплив технологічних факторів на процеси формування дефектної структури в тонких шарах телуриду олова // Вісник Прикарпатського ун-ту*.* Серія природничо-математичних наук*.* – 1996*.* – Вип*.* 2*.* – С*.* 79-90*.*
174. *Фреик Д.М.*, *Прокопив В.В.*, *Запухляк Р.И.*, *Матеик Г.Д.*, *Мельник В.М.* Собственные атомные дефекты в тонких слоях SnTe, выращенных из паровой фазы // Неорган*.* материалы*.* – 1998*.* – Т*.* 34*.* – № 1*.* – С*.*103-105*.*
175. *Фреїк Д.М., Межиловська Л.Й., Пиц М.В., Борик В.В., Матеїк Г.Д.* Вплив термічних відпалів на параметри реальної структури епіткаксійних плівок телуриду олова // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2000. – В.3. – С. 96-103.
176. *Остафійчук Б.К., Салій Я.П., Чобанюк В.М., Матеїк Г.Д., Пиц М.В.* Радіаційні точкові дефекти в епітаксійних шарах SnTe // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, № 1. – С. 71-76.
177. *Перкатюк І.Й., Матеїк Г.Д., Пиц М.В.* Особливості дефектного стану в тонких плівках телуриду олова // В кн.: Фізика і технологія тонких плівок. Матеріали VII Міжнародної конференції. – Івано-Франківськ, 1999. – С. 101.
178. *Пиц М.В.* Реальна структура епітаксійних плівок SnTe на сколах(111) BaF2 // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – T. 2. – № 2. – C. 229-233.
179. *Галущак М.О., Межиловська Л.Й., Пиц М.В., Борик В.В., Матеїк Г.Д.* Процеси окислення плівок телуриду олова в атмосфері кисню // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – T. 2. – № 2. – C. 213-215.
180. *Пиц М.В.* Вплив атомних і структурних дефектів на електронні процеси в епітаксійних плівках SnTe // В кн.: Фізика і технологія тонких плівок. Матеріали VII Міжнародної конференції. – Івано-Франківськ, 2001. – С. 123.
181. *Фреїк Д.М., Пиц М.В., Галущак М.О., Матеїк Г.Д., Прокопів В.В.* Дефектна підсистема і електронні властивості тонких плівок телуриду олова // В кн.: Вакуумные технологии и оборудование. Труды IV международного симпозиума. Харьков. 2001. – С. 11-14.
182. *Пиц М.В.* Вплив атомних і структурних дефектів на електронні процеси в епітаксійних плівках телуридів олова і свинцю. Автореферат кандидатської дисертації. – Івано-Франківськ. – 2001. – 20 с.
183. *Brown R.W., Millner A.R. and Allgaier R.S*. Properties of thin films of PbTe and SnTe deposited at temperatures between 4.2 and 300 K // Thin Solid Films. –1970. –V. 5. – № 1. – P. 157-168.
184. *Nashchekina O.N., Rogacheva E.I., Shpakovskaya L.P., Pinegin V.I., Fedorenko A.I.* Nonstoichiometric defects in semiconductor SnTe thin films // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1995. – V. 378. – P. 255-260.
185. *Nashchekina O.N. and E.I. Rogacheva*. Temperature anomalies of transport properties in SnTe epitaxial thin films // Phys. Stat. Sol. (a). – 1998. – V. 169. – № 2. – P. 235-238.
186. *Миколайчук А.Г.*, *Фреик Д.М.*, *Шперун В.М.* Физико-технологические основы синтеза полупроводниковых плёнок*.* – Львов: Вища школа. – 1978*.* – 111 с.
187. *Фреїк Д.М.*, *Миколайчук О.Г.*, *Шперун В.М.* Процеси старіння і окислення напівпровідникових плівок. – Львов: Вища школа. – 1979*.* – 104 с
188. *Фреик Д.М.*, *Набатович И.Д.* Процессы зарождения и роста эпитаксиальных плёнок. – Львов: Вища школа*. –* 1979*.* – 123 с*.*
189. *Scholar R.B., Zemel J.N.* Prparation of Single-Crystal Films of PbS // J. App. Phys. – V. 35. – № 6. – P. 1848-1851.
190. *Poh K.J., Anderson J.C.* The structure and gronth of epitaxial PbSe films // Thin Solid Films. – 1969. – V. 3. – № 2. – P. 139-156.
191. *Jensen J.D., Scholar R.B.* Surface charge transport in PbSXSe1–X and Pb1–YSnYSe epitaxial films // J. Vac. Sci. Technol. – V. 13. – № 4. – P. 920-925.
192. *Фреик Д.М.* Получение плёнок соединений АIVВVI*.* Приборы и техника эксперимента*.* – 1976*.* – № 5*.* – С*.* 7-17*.*
193. *Lopez-Otero A., Haas L.D.* High mobillity of as-grown PbTe films prepared by the hot-wall technigue // Thin Solid Films. – 1974. – V. 23. – № 1. – P. 1-6.
194. *Bleicher M., Wurringer H.D., Maier H., Preier H.* n-type PbS and PbS1–XSeX layers prepared by the hot-wall epitaxy // J. Mater. Sci. – 1977. – V. 12. – № 2. – P. 317-322.
195. *Kasei I., Hornung J., Baars J.* Pb1–XSnXTe epitaxial films on cleaved Bate substratos prepared by a modified hot-wall technigue // J. Appl. Phys. – 1976. – V. 47. – № 7. – P. 3167-3171.
196. *Zemel J.N.* Receut developmention epitaxial IV–VI films // J. Luminiscence. – 1973. – V. 7 – P. 524-541.
197. *Фреик Д.М.* Получение слоёв соединений АIVBVI с заданными параметрами методами квазизамкнутого объёма// Изв*.* АН СССР*.* Неорган*.* материалы*.* – Т*.* 18*.* – № 8*.* – С*.* 1237-1248*.*

**ДЛЯ НОТАТОК**

**ДЛЯ НОТАТОК**

**ДЛЯ НОТАТОК**

Всеволод Михайлович Шперун,

Дмитро Михайлович Фреїк,

Володимир Васильович Прокопів

**Телурид олова. Фізико-хімічні властивості.**

**–** Івано-Франківськ: Плай, 2002. – 152 с.

Монографія

Головний редактор Д.М. Фреїк

Набір та комп’ютерна верстка М.В. Пиц

Комп’ютерний дизайн обкладинки О.Л. Куцій

Підписано до друку 05.02.2001 р. Формат 6084/16.

Друк. аркушів 10,55. Наклад 500.

Фізико-хімічний інститут при

Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025

тел. (0342) 59-60-82

факс: (03422) 3-15-74

E-mail: freik@pu.if.ua

Д

[Введите цитату из документа или краткое описание интересного события. Надпись можно поместить в любое место документа. Для изменения форматирования надписи, содержащей броские цитаты, используйте вкладку "Средства рисования".]