

УДК 546.811.241
PACS number(s): 61.72.-y

ВПЛИВ МІДІ ТА НЕСТЕХІОМЕТРІЇ НА СТРУКТУРУ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ SnTe

О. Водоріз, Н. Дзюбенко, О. Рогачова

*Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”
кафедра теоретичної та експериментальної фізики
вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна*

Досліджено вплив міді на структуру, механічні, електрофізичні та термоелектричні властивості телуриду олова з різним ступенем відхилення від стехіометрії. З'ясовано, що у разі збільшення концентрації дефектів нестехіометрії розчинність Cu у SnTe зростає. Залежності властивостей від концентрації Cu при фіксованій нестехіометрії мають немонотонний характер, засвідчуючи зміну механізму розчинення. Припускається, що за малого вмісту Cu основним механізмом входження міді у кристалічну ґратку є локалізація атомів Cu у міжвузловинах, а за подальшого збільшення концентрації Cu – заповнення катіонних вакансій та утворення дефектів заміщення.

Ключові слова: телурид олова, нестехіометрія, власні дефекти, легування, мідь, розчинність, мікротвердість, коефіцієнт Зеєбека, електропровідність, концентрація носіїв заряду.

Добре відомо, що усі напівпровідникові сполуки мають більшу чи меншу область гомогенності. Наявність термодинамічно рівноважного відхилення від стехіометрії спричинює появу власних дефектів з концентрацією, яка залежить від ступеня відхилення від стехіометрії. Під час розробки фізико-хімічних основ прогнозованого легування напівпровідникових сполук потрібно враховувати наявність дефектів нестехіометрії і вивчати їхній вплив на результати легування. Існування таких дефектів може визначити появу нових (порівняно з бездефектними кристалами) механізмів розчинення домішок, які зумовлені взаємодією власних і домішкових дефектів. Наприклад, якщо дефекти нестехіометрії – катіонні вакансії, до звичайних механізмів розчинення домішок (локалізація у міжвузловинах чи заповнення вузлів однієї з підґраток кристала за одночасного утворення вакансій в іншій) можуть додатися механізми, пов'язані із заповненням наявних вакантних вузлів домішковими атомами. Було показано [1, 2], що у разі введення у нестехіометричний монотелурид олова елементів різних груп таблиці Менделєєва цей механізм розчинення домішок є переважним.

Мета цієї роботи – виявити вплив дефектів нестехіометрії на характер зміни механічних та електрофізичних властивостей під час легування SnTe міддю. Телурид олова – зручний модельний об'єкт для проведення таких досліджень, бо має широкую (~1 ат.%) однобічну область гомогенності, значне відхилення від стехіометрії (максимум на кривих плавлення в системі Sn–Te відповідає 50,4 ат.% Te) і високу концентрацію

власних дефектів (переважно – катіонних вакансій) та носіїв заряду p -типу ($\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) [3, 4]. У разі збільшення вмісту Te в межах області гомогенності SnTe в системі Sn–Te параметр елементарної комірки a знижується, мікротвердість H і концентрація носіїв заряду p_H зростають, а коефіцієнт Зеебека S змінюється за кривою з максимумом при 50,4 ат.% Te [3, 4]. Екстремальний характер концентраційної залежності S пов'язується зі складною структурою валентної зони SnTe, яка містить підзони легких та важких дірок [2].

Мідь в елементарному вигляді ($\text{Sn}_{1-x}\text{Te}-\text{Cu}$) вводили в телурид олова з різним відхиленням від стехіометрії: 1) $\text{Sn}_{0,99}\text{Te}$ ($x=0,01$); 2) $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$ ($x=0,016$) та 3) $\text{Sn}_{0,972}\text{Te}$ ($x=0,028$). Всі вихідні склади є в межах області гомогенності телуриду олова. Припускаючи, що основний тип дефектів нестехіометрії – катіонні вакансії (це відповідає реальній ситуації [3, 4]), можна оцінити вміст останніх у вихідних складах: 0,5, 0,8 та 1,4 ат.%.
 Сплави були одержані методом прямого сплавлення високочистих компонентів у вакуумованих кварцових ампулах. Після витримки розплаву при температурі $1400 \pm 10 \text{ K}$ впродовж 5–6 год при використанні вібраційного перемішування температура печі знижувалась до $820 \pm 10 \text{ K}$ і за цієї температури зразки відпалювалися впродовж 240 год з подальшим загартовуванням у льодяній воді. Вивчення мікроструктури проводили на оптичному мікроскопі МІМ–8М, а вимірювання мікротвердості H – на мікротвердомірі ПМТ-3 у разі навантаження на індентор 0,49 Н. Визначення параметрів елементарної комірки a з похибкою $\Delta a = \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ нм}$ проводили на дифрактометрі ДРОН–2 у випромінюванні Со аноду з Fe фільтром. Коефіцієнт Зеебека S вимірювали компенсаційним методом відносно мідних електродів, а електропровідність σ і коефіцієнт Холла R_H – у разі використання постійного струму та постійного магнітного поля з індукцією 1 Тл. Похибка вимірювання H і S не перевищувала $\pm 2\%$, а σ і R_H – $\pm 5\%$. Холлівська концентрація носіїв заряду (дірок) p_H розраховувалась як $p_H = r/(e \cdot R_H)$, де холл-фактор $r = 1$, а холлівська рухливість носіїв заряду – як $\mu_H = \sigma \cdot R_H$. Усі властивості вивчали за кімнатної температури.

На рис. 1–3 наведено залежності a , H , S , σ , p_H та μ_H від концентрації міді у $\text{Sn}_{0,99}\text{Te}$, $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$ та $\text{Sn}_{0,972}\text{Te}$.

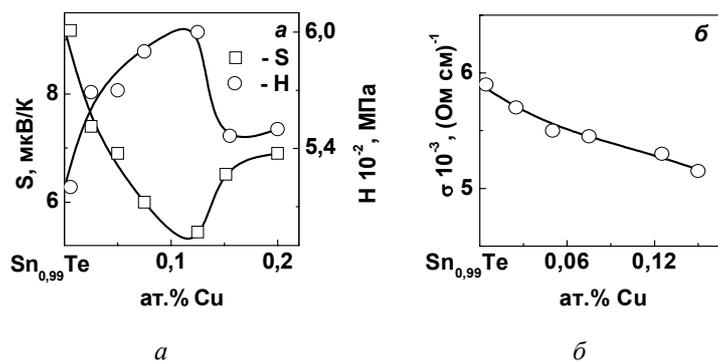


Рис. 1. Залежність коефіцієнта Зеебека S (а), мікротвердості H (а) та електропровідності σ (б) від концентрації Cu у сплавах $\text{Sn}_{0,99}\text{Te}-\text{Cu}$

Із рис. 1 видно, що введення в $\text{Sn}_{0,99}\text{Te}$ перших порцій міді – до 0,12 ат.% – зумовлює спад S , яке супроводжується зростанням H . При подальшому збільшенні вмісту Cu характер залежностей різко змінюється: до 0,15 ат.% S зростає, а H знижується, залишаючись після цього майже незмінними. Під час дослідження мікроструктури зразка з вмістом міді 0,2 ат.% іноді спостерігалися включення другої фази жовтого кольору, що свідчило про перехід у двофазну область. На основі цих даних та результатів вимірювання H та S можна зробити висновок, що межа розчинності відповідає $0,15 \pm 0,02$ ат.% Cu .

На рис. 2 показані залежності a , H , S , σ , p_H та μ_H $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$ від вмісту міді. Зазначимо, що склад $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$ відповідає максимуму на кривих плавлення, тобто найбільш стабільному у термодинамічному відношенні стану в межах області гомогенності SnTe . Видно, що поблизу 0,2 ат.% Cu , тобто в межах області розчинності, на кривих простежено екстремальні точки (H , p_H , μ_H) або

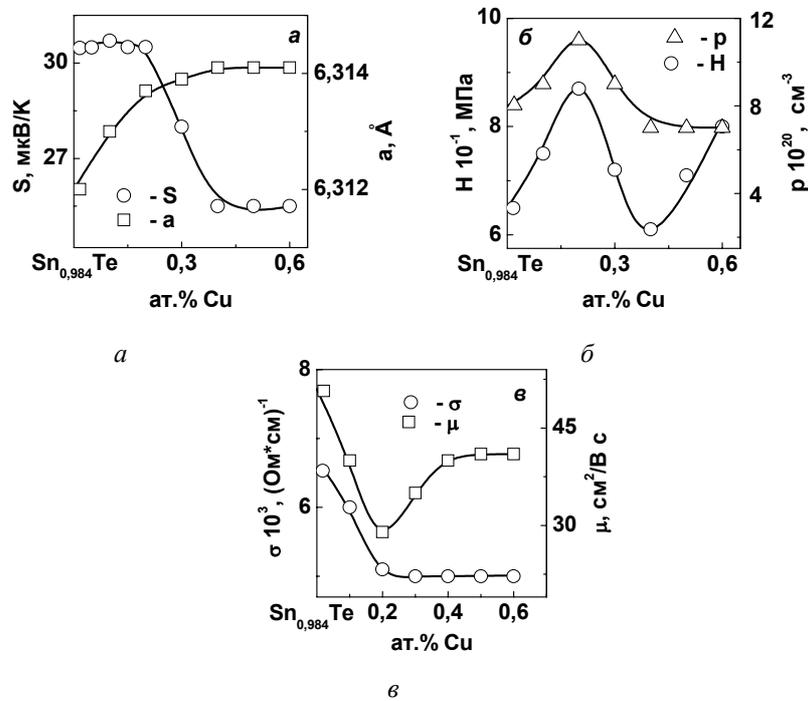


Рис. 2. Залежність коефіцієнта Зеебека S (а), параметра елементарної комірки a (а), холлівської концентрації носіїв заряду p_H (б), мікротвердості H (б), електропровідності σ (в) та холлівської рухливості носіїв заряду μ_H (в) від концентрації Cu у $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}-\text{Cu}$

перегини (a , S , σ). Зі збільшенням вмісту Cu до 0,4 ат.% значення H , S , p_H різко знижуються, μ_H – збільшується, швидкість зростання a зменшується, після чого S , p_H , μ_H і a майже не змінюються. Можна припустити з огляду на це, що межа розчинності відповідає $\sim 0,4 \pm 0,05$ ат.% Cu , що добре узгоджується з результатами мікроструктурного аналізу. Межам області розчинності (0,4 ат.% Cu) відповідають перегини на кривих концентраційної залежності властивостей.

За умови введення Cu у телурид олова з найбільшим відхиленням від стехіометрії ($\text{Sn}_{0,972}\text{Te}$) залежності властивостей від вмісту Cu теж мають немонотонний характер (рис. 3): коефіцієнт Зеебека збільшується до ~ 35 мкВ/К при зростанні концентрації Cu до $\sim 1,75$ ат.%, після чого простежений різкий спад S до 2,4 ат.% Cu. За подальшого збільшення вмісту Cu коефіцієнт Зеебека майже не змінюється.

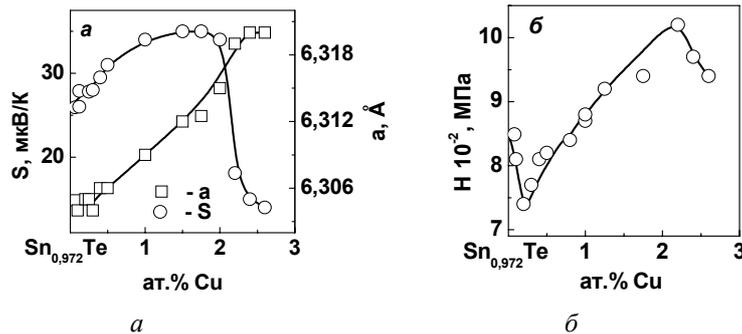


Рис. 3. Залежність параметра елементарної комірки a (а), коефіцієнта Зеебека S (а) та мікротвердості H (б) від концентрації Cu у $\text{Sn}_{0,972}\text{Te}$

Параметр елементарної комірки монотонно (майже лінійно) збільшується до $\sim 2,4$ ат.% Cu, після чого залишається майже незмінним. Згідно з даними мікроструктурних досліджень, при 2,8 ат.% Cu в полі шліфа вже можна спостерігати окремі включення другої фази. Що стосується мікротвердості, то в області малого вмісту Cu (до $\sim 0,2$ ат.%) спостерігається спад H , після чого H зростає до $\sim 2,2$ ат.% Cu і далі знову спадає. Зіставляючи мікроструктурні дані з результатами вимірювання a , H та S , можна дійти висновку, що межа області гомогенності в системі $\text{Sn}_{0,972}\text{Te} - \text{Cu}$ відповідає $2,3 \pm 0,1$ ат.% Cu.

Отже, з одержаних результатів видно, що величина граничної розчинності при легуванні Cu різна для Sn_{1-x}Te з різним ступенем відхилення від стехіометрії, тобто з різною концентрацією катіонних вакансій V_k . Як видно з рис. 4, зі збільшенням V_k розчинність монотонно зростає.

Розгляд усього комплексу вивчених властивостей дає підстави висловити припущення щодо природи утворення твердих розчинів. Немонотонний характер зміни властивостей у разі зміни концентрації Cu в межах областей гомогенностей на основі $\text{Sn}_{0,99}\text{Te}$, $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$ і $\text{Sn}_{0,972}\text{Te}$ свідчить що зміну механізму розчинення атомів міді, характеру їх локалізації у кристалічній ґратці.

Різкий зріст H у разі введення перших порцій Cu у $\text{Sn}_{0,99}\text{Te}$ та $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$ свідчить про значну деформацію кристалічної ґратки, свідчить що появу центрів додаткових викривлень ґратки. Можна припустити у зв'язку з цим, що перші порції атомів легуючої домішки Cu входять у кристалічну ґратку за механізмом проникнення і локалізуються у міжвузловинах катіонної підґратки – у тетраедричних пустотах щільного пакування атомів телуру. Такий механізм пояснює значну деформацію кристалічної ґратки, появу викривлень, спад рухливості дірок, значне збільшення параметра елементарної комірки та мікротвердості.

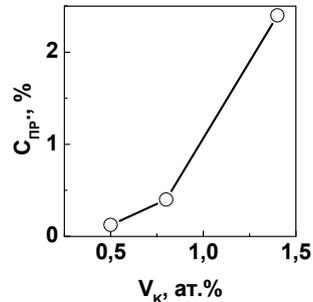


Рис. 4. Залежність граничної розчинності міді $C_{пр}$ від концентрації катіонних вакансій V_k у нестехіометричному телуриді олова $Sn_{1-x}Te$

Запропонований механізм проникнення атомів Cu у міжвузловину кристалічної решітки може стати енергетично вигідним, коли концентрація домішкових атомів значно менша за концентрацію катіонних вакансій, внаслідок чого імовірність “зустрічі” домішкового атома і вакансії, тобто заповнення вакансії домішковим атомом, мала. У цьому випадку атом домішки локалізується у міжвузловинах, кількість яких значно більша ніж кількість вакансій. Сплав $Sn_{0,99}Te$ містить $\sim 0,5$ ат.% катіонних вакансій у кристалічній ґратці, сплав $Sn_{0,984}Te$ – $\sim 0,8$ %, а гранична концентрація домішки, за якої ще має місце різка деформація ґратки, це величина $\sim 0,1-0,2$ ат.%, тобто значно менша. Унаслідок цього імовірність заповнення вакансій атомами Cu незначна і вони локалізуються у міжвузловинах, кількість яких суттєво перевищує кількість катіонних вакансій, тобто незаповнених вузлів кристалічної решітки.

За будь-якої температури вільна енергія кристала буде мінімальною за деякої концентрації та певних типах дефектів, які визначаються балансом енергетичної та ентропійної складових. Створення того чи іншого типу дефектів енергетично вигідне, якщо при цьому простежене зниження вільної енергії кристала. Можливість локалізації атомів домішки у міжвузловинах, поява антиструктурних дефектів призводять до збільшення ентропійного члена у формулі для вільної енергії кристала, оскільки збільшується кількість можливих розміщень структурних елементів кристала. Тому вільна енергія кристала може зменшитися, незважаючи на те, що проникнення атомів домішки у міжвузловину пов’язане з певним зростанням внутрішньої енергії.

Зниження H за умови збільшення концентрації Cu, яке простежене в інтервалі концентрацій $0,12-0,15$ ат.% Cu в системі $Sn_{0,99}Te-Cu$ і в інтервалі $0,2-0,4$ ат.% Cu в сплавах $Sn_{0,984}Te-Cu$ свідчить про те, що загальний рівень пружних напруг у кристалічній ґратці знижується, і дає підстави припустити, що основним механізмом розчинення в зазначеній області є заповнення катіонних вакансій атомами Cu. Зменшення кількості центрів розсіювання у ґратці при заповненні катіонних вакансій спричинює ріст рухливості дірок, а одночасне зниження ρ_H та зростання μ_H визначають практичну сталість електропровідності (рис. 2).

При введенні Cu у телурид олова $Sn_{0,972}Te$ з максимальним відхиленням від стехіометрії і максимальною концентрацією катіонних вакансій (1,4 ат.%) характер залежностей H від концентрації Cu якісно змінюється: введення перших порцій атомів міді (до $\sim 0,2$ ат.% Cu) призводить до спаду H , а не до зростання, як у випадку $Sn_{0,99}Te$ та $Sn_{0,984}Te$, коли концентрація вакансій у кристалічній ґратці становила 0,5 і 0,8 ат.%, відповідно. Це доводить, що за дуже значної концентрації вакансій атоми домішки

“знаходять” їх, локалізуються в них, зменшуючи рівень напружень у кристалічній ґратці і H . Але за подальшого збільшення вмісту міді H зростає до концентрацій Cu , що відповідають межі розчинності. Щоб пояснити цей ефект, слід зазначити, що коли вакансії заповнюються домішковими атомами, то крім зменшення їх кількості в кристалі, є ще одне явище – виникають нові точкові дефекти – дефекти заміщення. Тому, з одного боку, зменшується концентрація вакансій, а з іншого боку, збільшується концентрація дефектів заміщення, наявність яких призводить до збільшення напружень у кристалі. Коли внесок від цього ефекту перевищує зниження напруг у кристалі під час заповнення вакансій, H починає зростати.

Зниження H , що спостерігається у двофазній області у сплавах $\text{Sn}_{0,972}\text{Te}-\text{Cu}$ (концентрація Cu перевищує $\sim 2,2$ ат.%), можливо пов’язане з тим, що цей розріз потрібної системи $\text{Sn}-\text{Te}-\text{Cu}$ не є квазібінарним. Характер зміни складу твердого розчину в гетерофазній області залежить від природи фаз, які виділяються, а також характеру ізотерм розчинності, який визначає схему заміщення.

Зростання концентрації дірок, що спостерігається під час введення перших порцій Cu у $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$ (рис. 2) свідчить про акцепторну дію домішкових атомів міді, коли їх концентрація незначна і найімовірнішим механізмом розчинення є локалізація у міжвузловинах. Цей факт є незвичайним, адже в більшості випадків локалізація атомів домішки у міжвузловинах призводить до їх донорної дії або концентрація носіїв не змінюється, коли атоми домішки є у нейтральному стані. Можна припустити, що можливою причиною збільшення p у разі введення перших порцій Cu є збільшення концентрації власних дефектів акцепторного типу (вакансій, антиструктурних дефектів, комплексів вакансія-домішковий атом та інше) у кристалі внаслідок різкої деформації ґратки.

Під час заповнення вакансій атоми міді виявляють донорну дію – концентрація носіїв p -типу зменшується (рис. 2). Оцінка кількості носіїв заряду, що вносить кожний атом Cu , довела, що мідь виявляє свою максимальну валентність, яка дорівнює $+2$. Оскільки іонний радіус Cu^{+2} ($0,8 \text{ \AA}$ [5]) менший ніж радіус катіонної вакансії ($\sim 0,7 \text{ \AA}$ [6]), розчинення атомів Cu у вакансіях має спричинити до незначного збільшення періоду ґратки, що і простежене (рис. 2). Зниження H та p_H , уповільнення швидкості зростання параметра елементарної комірки в інтервалі $0,2-0,4$ ат.% Cu дають підстави припустити, що головним механізмом розчинення у цій області концентрацій атомів Cu є заповнення катіонних вакансій атомами міді.

Закономірно змінюється у разі зростання відхилення від стехіометрії і тип залежностей S від концентрації домішки, добре узгоджуючись з характером залежності S від складу в межах області гомогенності SnTe в системі $\text{Sn}-\text{Te}$ [3, 4].

Зниження коефіцієнта S , що спостерігається в інтервалі $0,2-0,4$ ат.% Cu в системі $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}-\text{Cu}$ за одночасного зниження концентрації дірок свідчить про аномальний (в межах однозонної моделі) характер залежності $S(p)$. Тобто введення Cu не призводить до зміни залежності $S(p)$ і не супроводжується якісними змінами енергетичного спектра.

Екстремальний тип залежності S від концентрації Cu , що спостерігається у сплавах $\text{Sn}_{0,972}\text{Te}-\text{Cu}$, практично повністю відтворює характер залежності S від концентрації Sn в системі $\text{Sn}-\text{Te}$.

Отже, з’ясовано концентраційні інтервали наявності твердих розчинів $\text{Sn}_{1-x}\text{Te}-\text{Cu}$ на основі SnTe з різним ступенем відхилення від стехіометрії при 820 K . З’ясовано, що розчинність міді в SnTe та характер впливу Cu на фізичні властивості SnTe залежить від ступеня відхилення від стехіометрії. Показано, що залежності мікротвердості, параметра елементарної комірки, коефіцієнта Зеєбека, електропровідності, концентрації та рухливості носіїв заряду від концентрації міді мають немонотонний характер, що засвідчує зміну механізму розчинення у разі збільшення вмісту Cu . Припускається, що

за малого вмісту атомів міді характер зміни властивостей визначається проникненням атомів Cu у міжвузловини кристалічної ґратки, за подальшого збільшення концентрації домішки – локалізацією у катіонних вакансіях. З'ясовано, що екстремальний характер залежності коефіцієнта Зеебека від концентрації носіїв заряду, притаманний Sn_{1-x}Te , практично не змінюється за часткового заміщення олова міддю.

Одержані результати свідчать про необхідність врахування наявності власних дефектів у разі легування нестехіометричних фаз.

1. *Dzyubenko N.I., Kosevich V.M., Ob'edkov A.G.* et al. The behavior of the IV group elements in tin monotelluride and alloys on its basis // *Izv AN SSSR, Neorgan Mater.*, 1981. Vol. 17. N 1. P. 34–38.
2. *Dzyubenko N.I., Rogacheva E.I., Kosevich V.M.* et al. Arinkin The influence of indium, gallium, antimony, and bismuth on the properties of tin telluride // *Izv AN SSSR, Neorgan Mater*, 1983. Vol. 19. N 9. P. 1457–1461.
3. *Abrikosov N.Kh., Shelimova L.E.* Semiconductor Materials Based on A^4B^6 Compounds. M.: Nauka, 1975. 192 p.
4. *Rogacheva E.I., Gorne G.V., Zhigareva N.K.* et al. Homogeneity region of tin monotelluride // *Inorganic Mater*. 1991. Vol. 27. N 2. P. 194–197.
5. *Бокій Г.Б.* Кристалохімія. М.: Наука, 1971. 400 с.
6. *Rogacheva E.I., Dzyubenko N.I.* Solubility of impurities in nonstoichiometric SnTe // *Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater*. 1986. Vol. 22. N 5. P. 760–761.

INFLUENCE OF COPPER AND NONSTOICHIOMETRY ON SnTe STRUCTURE AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES

O. Vodoriz, N. Dzyubenko, O. Rogachova

*National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute"
Theoretical And Experimental Physics Department
Frunze Str., 21, UA–61002 Kharkiv, Ukraine*

The influence of copper on the structure, mechanical, electrophysical and thermoelectrical properties of tin telluride with a different degree of deviation from stoichiometry was carried out. It was established that the copper solubility in SnTe grows at the increase of defects nonstoichiometry concentration. The properties dependences on Cu concentration at the fixed nonstoichiometry have nonmonotonous character, indicating the change of the solubility mechanism. It is assumed that localization of the Cu atoms in interstitials is basic mechanism of the copper implantation in lattice at small content of Cu, but at the subsequent increase of the Cu concentration – cationic vacancies infill and substitution defects formation.

Key words: tin telluride, nonstoichiometry, intrinsic defects, doping, copper, solubility, microhardness, Seebeck coefficient, electrical conductivity, carrier charge concentration.

**ВЛИЯНИЕ МЕДИ И НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА СТРУКТУРУ И
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА SnTe****О. Водорез, Н. Дзюбенко, Е. Рогачева**

*Национальный технический университет
“Харьковский политехнический институт”
кафедра теоретической и экспериментальной физики
ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина*

Исследовано влияние меди на структуру, механические, электрофизические и термоэлектрические свойства теллурида олова с различной степенью отклонения от стехиометрии. Установлено, что при увеличении концентрации дефектов нестехиометрии растет растворимость Cu в SnTe. Зависимости свойств от концентрации Cu при фиксированной нестехиометрии имеют немонотонный характер, свидетельствуя об изменении механизма растворения. Предполагается, что при малом содержании Cu основным механизмом внедрения меди в кристаллическую решетку является локализация атомов Cu в междоузлиях, а при дальнейшем увеличении концентрации Cu – заполнение катионных вакансий и образование дефектов замещения.

Ключевые слова: теллурид олова, нестехиометрия, собственные дефекты, легирование, медь, растворимость, микротвердость, коэффициент Зеебека, электропроводность, концентрация носителей заряда.

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2008

Прийнята до друку 20.07.2009