

УДК 535.3, 535.5

Описано особливості використання методу кристалоквазіхімії стосовно дослідження дефектної підсистеми кристалів ртутурій телуриду із двостороннім відхиленням від стехіометрії. Розраховано концентрацію точкових дефектів і носіїв струму враховуючи відхилення від стехіометрії та частку йонності зв'язку атомів у кристалах

Ключові слова: ртутурій телур, точкові дефекти, вакансії, кристалоквазіхімія

Приведены особенности использования метода кристалоквазіхимии для исследования дефектной подсистемы кристаллов ртутурій телурида с двухсторонним отклонением от стехиометрии. Рассчитана концентрация точечных дефектов и носителей тока с учетом отклонения от стехиометрии и части ионности связи атомов в кристаллах

Ключевые слова: ртутурій телур, точечные дефекты, вакансии, кристаллоквазіхимия

КРИСТАЛО-КВАЗІХІМІЧНА МОДЕЛЬ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У МЕРКУРІЙ ТЕЛУРИДІ

А.М. Дмитрів

Кандидат хімічних наук, доцент

Кафедра хімії

Івано-Франківський національний

медичний університет

вул. Галицька, 124 а, м. Івано-Франківськ,

Україна, 76008

Контактний тел.: (0342) 58-27-20

E-mail: dmytriv-ang@mail.ru

1. Вступ

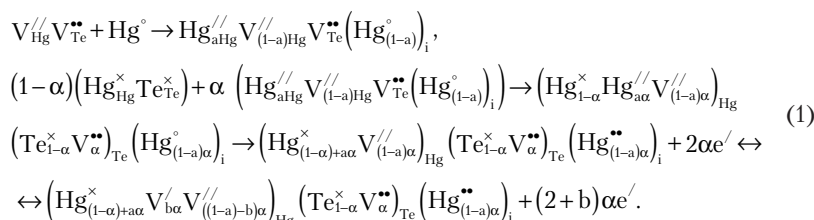
У більшості робіт для розрахунку концентрацій точкових дефектів використовують метод квазіхімічних реакцій [1-5], який ґрунтується на законі діючих мас. Розглядаючи дефекти як хімічні частинки, можна пояснити нестехіометрію, зміну складу і властивостей кристалів при їх відпалі, легуванні, зміну концентрації і часу життя носіїв. Результати, отримані за допомогою квазіхімічного підходу, суттєво залежать від врахування істотно важливих типів реакцій в електронній і дефектній підсистемах і значень відповідних констант рівноваги. Порівняння з експериментом дає можливість уточнення вибору реакцій і значень констант рівноваги.

У даній роботі для дослідження нестехіометрії, дефектного стану, розрахунку концентрації носіїв струму і точкових дефектів запропоновано додатково використовувати кристалоквазіхімічний метод [6]. На відміну від термодинамічного методу дослідження дефектоутворення, коли немає необхідності знати кристалохімічну структуру сполуки, кристалоквазіхімічний метод базується на відомостях про кристалічну структуру сполук. За якою можна пояснити природу точкових дефектів у кристалах, встановивши розподіл йонів у кристалографічних позиціях кристалічної гратки.

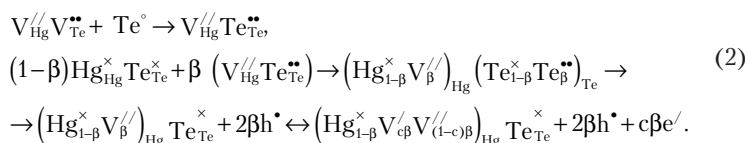
2. Кристалоквазіхімічні рівняння та розрахунок концентрації дефектів і холлівської концентрації при нестехіометрії HgTe

В основу методу кристалоквазіхімії покладено суперпозицію кристалоквазіхімічної формули основної матриці (для ртутурій телуриду $Hg_{Hg}^x Te_{Te}^x$) із кри-

сталоквазіхімічним складом (кластером). Кристалоквазіхімічний склад формується шляхом накладання антиструктури ($V_{Hg}'' V_{Te}''$), яку утворюють негативні та позитивні вакансії ртутуру V_{Hg}'' і телуру V_{Te}'' відповідно з кристалохімічним складом доданої речовини. При надлишку металу Hg за умови реалізації механізмів заміщення ртутуру катіонних вакансій Hg_{Hg} і його вкорінення Hg_i та можливого диспропорціонування двократно заряджених вакансій ртутуру: $V_{Hg}'' \leftrightarrow V_{Hg}'' + e'$ кристалоквазіхімічна формула n-HgTe буде мати вигляд:



При надлишку телуру відповідно:



Де α і β – відхилення від стехіометрії ртутуру і телуру, які можна визначити із Т-х-діаграм рівноваги [1, 2]; $a = 0,5$; $b = 0,499$ і $c = 0,999$ – коефіцієнти, що визначають частку відповідних точкових дефектів і залежать від термодинамічних умов отримання кристалів: температури і парціального тиску компонентів (p_{Hg}) у двотемпературному відпалі.

При аналізі рівнянь (1), (2) видно, що електронний тип провідності меркурій телуриду пов'язаний із дефектами: V_{Te}^{2+} і Hg_i^{2+} , які утворюються за рахунок надлишкового меркурію, а дірковий – із дефектами: V_{Hg}^- , V_{Hg}^{2-} , при надлишку телуру.

Одержані кристалоквазіхімічні рівняння існування нестехіометричного HgTe (1), (2) дають можливість розрахувати як концентрацію точкових дефектів у катіонній і аніонних підґратках так і вільних носіїв заряду (n , p) з використанням рівняння повної електро нейтральності.

Так як концентрацію дефектів і носіїв струму природно виражати числом частинок в одиниці об'єму ($см^{-3}$) тому виразимо мольні частки концентрації дефектів в одиницях $см^{-3}$.

Згідно [7] концентрація частинок бінарної сполуки в $1 см^3$ визначається:

$$n = \frac{2\rho N_A \epsilon}{M}, \quad (3)$$

де ρ – густина ($г \cdot см^{-3}$), $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$, M – молярна маса ($г \cdot моль^{-1}$).

Враховуючи, що густину можна визначити через параметр елементарної комірки (a) [7] як

$$\rho = \frac{MZ}{N_A a^3}, \quad (4)$$

де Z – число структурних одиниць (молекул) в елементарній комірці ($Z = 4$ для сфалеритної структури). Для n остаточно отримаємо:

$$n = \frac{2Z}{a^3} \epsilon. \quad (5)$$

Зауважимо, що у нашому випадку ϵ – це коефіцієнти в рівняннях електронейтральності (6), (7) біля відповідних дефектів та вільних носіїв заряду, які враховують частку йонного зв'язку між атомами. Для визначення концентрації дефектів і вільних носіїв у n - і p -HgTe використовували рівняння електронейтральності (6), (7), граничні значення відхилення від стехіометрії кадмію і телуру: $\alpha - 1 \cdot 10^{-3} \div 7 \cdot 10^{-2}$ ат. %, в температурному інтервалі 600÷690 К; $\beta - 1 \cdot 10^{-2} \div 3 \cdot 10^{-2}$ ат. %, при температурах 700 ÷ 750 К [1]. Результати розрахунків, обчислені для йонності зв'язку між атомами 50 %, приведені на рис. 1.

Холлівську концентрацію носіїв струму для n -HgTe (1) визначали із рівняння електронейтральності:

$$\alpha[V_{Te}^{2+}] + (1-a)\alpha[Hg_i^{2+}] = b\alpha[V_{Hg}^-] + ((1-a)-b)\alpha[V_{Hg}^{2-}] + n, \quad (6)$$

де $n = (2+b)\alpha\epsilon$.

Тоді

$$n_n = \alpha[V_{Te}^{2+}] + (1-a)\alpha[Hg_i^{2+}] - b\alpha(1-x)[V_{Hg}^-] - ((1-a)-b)\alpha(1-x)[V_{Hg}^{2-}].$$

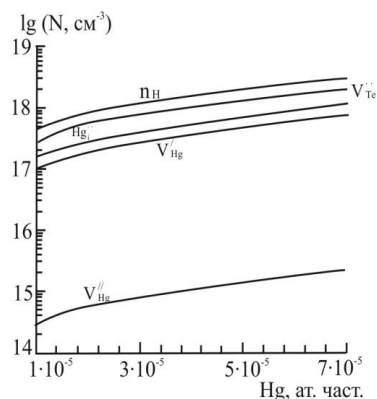
Рівняння електронейтральності для p -HgTe згідно рівняння (2):

$$c\beta[V_{Hg}^-] + (1-c)\beta[V_{Hg}^{2-}] + n = p, \quad (7)$$

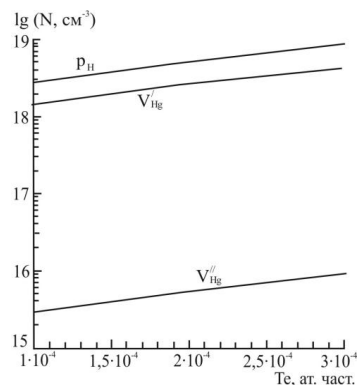
де $p = 2\beta h^+$, $n = c\beta e^-$.

Тоді $n_n = c\beta[V_{Hg}^-] + (1-c)\beta[V_{Hg}^{2-}]$.

Із рис. 1-а видно, що із зростанням надстехіометричного меркурію має місце збільшення концентрації усіх дефектів. Домінуючими дефектами є двократно заряджені вакансії телуру і міжвузлові атоми меркурію, які і є відповідальними за значення концентрації електронів (n_n). У p -HgTe переважають однократно заряджені вакансії меркурію (рис. 1-б), які дають p -тип провідності.



а



б

Рис. 1. Розраховані концентрації дефектів (N) та носіїв струму (n_n): а – n -HgTe у температурному інтервалі 600-690 К; б – p -HgTe у температурному інтервалі 700-750 К

3. Висновки

Описано кристалоквазіхімічний метод аналізу для механізмів утворення точкових дефектів у HgTe із двостороннім відхиленням від стехіометрії.

Запропоновано кристалоквазіхімічні моделі дефектної підсистеми у n - і p -HgTe на основі яких розраховано концентрацію точкових дефектів і носіїв струму.

Встановлено, що в межах області гомогенності домінуючими дефектами у n - і p -HgTe є вакансії телуру V_{Te}^{2+} і міжвузлові атоми меркурію Hg_i^{2+} – для матеріалу n -типу, та вакансії меркурію V_{Hg}^- , V_{Hg}^{2-} – для матеріалу p -типу відповідно.

Література

1. Глазов, В. М. Границы насыщения твердых растворов компонентов в теллуриде ртути [Текст] / В. М. Глазов, Л. М. Павлова // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30, №5. – С. 635–638.
2. Глазов, В. М. Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий-теллур [Текст] / В. М. Глазов, Л. М. Павлова // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30, №5. – С. 629–634.
3. Фреїк, Д. М. Атомні дефекти та їх компенсація у чистому і легovanому теллуриді кадмію [Текст] / Д. М. Фреїк, В. В. Прокопів, У. М. Писклинець // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т.4, №3. – С. 547–555.
4. Дмитрів, А. М. Точкові дефекти та їх компенсація у меркурій теллуриді [Текст] / А. М. Дмитрів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 2. – С. 287–294.
5. Родо, Ю. Исследование фазового равновесия в теллуриде ртути [Текст] / Ю. Родо // Полупроводники с узкой запрещенной зоной и их применение. М.: Мир, 1969. – С. 19–33.
6. Лисняк, С. С. Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела [Текст] / С. С. Лисняк // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 29, №9. – С. 1913–1917.
7. Крегер, Ф. Химия несовершенных кристаллов [Текст] / Ф. Крегер. – М.: Мир, 1969. – 654 с.

Abstract

One of the most important problems of chemistry of solids and chemical engineering are the analysis of point defects influence on the properties of semiconductors and directed control of their modes and concentration. A great number of monographs, reviews and international conferences are devoted to this subject area.

As to HgTe, while studying damage processes, quasichemical models with various combinations of point defects appeared to be the most effective. Alongside, the involvement of the new crystalquasichemical method to the analysis of defective subsystem of stoichiometric as well as non-stoichiometric crystals makes it possible to examine the actual nature of point defects. This is the foundation for the research of solid solution mechanism.

The crystalquasichemical method concerning the research of defective subsystem of HgTe was used in the paper. It gives an opportunity to analyze crystalchemical compatibility or incompatibility of defects formation and to calculate the concentration of point defects and current carriers, taking into consideration the deflection from stoichiometry and the part of ionic bond of atoms in crystals. It was determined that within the limits of homogeneity the vacancies V_{Te}^{2+} and interstitial mercury atom Hg_i^{2+} dominating in n-HgTe for the n-type material, and the mercury vacancies V_{Hg}^{-} , V_{Hg}^{2-} for the p-type material.

Changing HgTe crystal structure (within the limits of homogeneity) it is possible to control their properties, in particular value of band gap, electrical, optical and magnetic characteristic.

Key words: mercury tellurium, point defects, vacancies, crystalquasichemistry