

## Равновесие собственных точечных дефектов в диоксиде олова

© К.П. Богданов, Д.Ц. Димитров, О.Ф. Луцкая, Ю.М. Таиров

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 14 апреля 1998 г. Принята к печати 20 апреля 1998 г.)

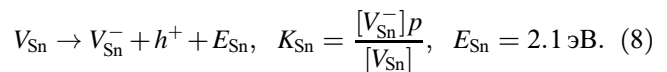
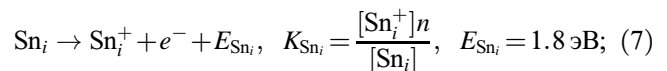
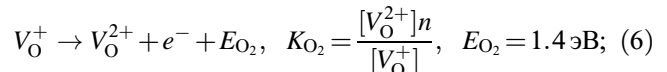
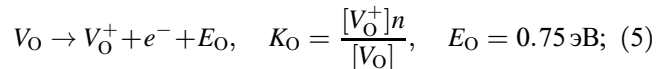
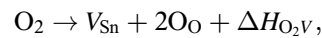
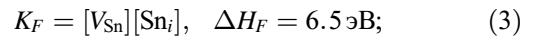
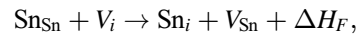
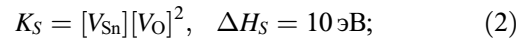
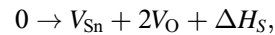
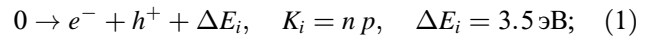
Разработана модель электрически активных и нейтральных собственных точечных дефектов в  $\text{SnO}_2$ . Термодинамический анализ равновесия собственных точечных дефектов позволил построить диаграмму состояния диоксида олова  $P_{\text{O}_2}-T-x$ . Разрешено противоречие между монополярной проводимостью  $n$ -типа и двухсторонней областью гомогенности фазы  $\text{SnO}_2$ .

Диоксид олова является широкозонным полупроводником, свойства которого резко зависят от давления кислорода в процессе получения [1]. Нелегированный  $\text{SnO}_2$  обладает только электронным типом проводимости [1,2]. Однако термогравиметрические исследования отклонения состава фазы от стехиометрического в зависимости от температуры и давления кислорода показывают, что  $\text{SnO}_2$  имеет двухстороннюю область гомогенности [3]. Разрешить это противоречие можно только с помощью термодинамического анализа равновесия электрически активных и нейтральных собственных точечных дефектов в  $\text{SnO}_2$ .

Несмотря на широкое применение этого материала, результаты исследования его свойств также носят противоречивый характер. Это относится как к диаграмме состояния в системе  $\text{Sn}-\text{O}_2$  [4,5], так и к литературным данным по энергетическому спектру уровней в запрещенной зоне. В работах [6–8] с помощью различных методов исследования были найдены донорные уровни с энергиями активации в пределах от 0.2 до 1.9 эВ, физическая природа которых надежно не идентифицирована. Попытки объяснить  $n$ -тип проводимости в  $\text{SnO}_2$  из результатов измерения электропроводности в зависимости от давления кислорода при разных температурах представлены в работе [9]. Авторы предполагают, что проводимость в интервале температур 830–1226 К обусловлена однократно и двукратно заряженными вакансиями кислорода. В работе [8] делается вывод, что основные типы дефектов в диоксиде олова — межузельные ионы металла и комплексные анионные вакансии.

Однако полной и непротиворечивой модели собственных дефектов в  $\text{SnO}_2$ , учитывающей все особенности этого материала, в литературе нам встретить не удалось. Причиной этого, по нашему мнению, является отсутствие термодинамического анализа равновесия электрически активных и нейтральных собственных дефектов в  $\text{SnO}_2$  в широком диапазоне температур и давлений кислорода. Именно такому анализу посвящена настоящая работа, целью которой является создание модели собственных точечных дефектов в диоксиде олова, опирающейся как на электрофизические свойства данного материала, так и на результаты термогравиметрических исследований области гомогенности  $\text{SnO}_2$ .

В основу выбора модели точечных дефектов в  $\text{SnO}_2$  положены результаты термогравиметрического анализа [3] и данные об энергетических уровнях в запрещенной зоне из работы [6]. В качестве основного типа дефектов выбраны дефекты по Шоттки, дефекты по Френкелю в подрешетке олова, а также появление вакансий Sn при обработке в кислороде диоксида олова стехиометрического состава. За  $n$ -тип проводимости в  $\text{SnO}_2$  отвечают межузельное Sn и вакансии в подрешетке кислорода, за  $p$ -тип проводимости — вакансии в подрешетке Sn. Процессы образования и ионизации этих дефектов, а также константы равновесия реакций представлены в виде уравнений



Температурная зависимость энергии образования дефектов учитывалась по аналогии с температурной зависимостью ширины запрещенной зоны. Для примера приведены энергетические характеристики процессов для  $T = 1223$  К. Энергии образования дефектов по Шоттки и Френкелю были рассчитаны кристаллохимическим методом [2]. Данные по энергиям ионизации дефектов в уравнениях (5)–(8) взяты из работ [6,8]. Предэкспоненциальный множитель в температурной зависимости констант

равновесия реакций (1), (5)–(8) (энтропийный член) рассчитывался методом статистической физики [10]. Энтропия и энтальпия процесса (4) были рассчитаны нами из результатов термогравиметрических исследований [3].

Кроме приведенных выше уравнений (1)–(8) мы учитывали также уравнения электронейтральности и материального баланса:

$$n + [V_{Sn}^-] = p + [V_O^{2+}] + 2[V_O^{2+}] + [Sn_i^+], \quad (9)$$

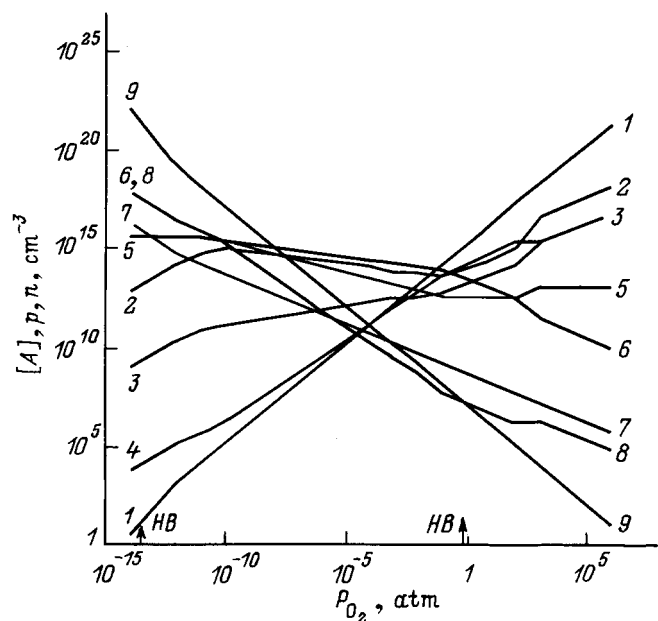
$$\Delta = [V_O] + [V_O^{2+}] + [V_O^{2+}] - 2\{[V_{Sn}] + [V_{Sn}^-] - [Sn_i] - [Sn_i^+]\}. \quad (10)$$

Решение системы уравнений (1)–(10) осуществлялось по методу Броуэра (Brower), смысл которого состоит в аппроксимации уравнения электронейтральности (9) для различных областей давления кислорода с учетом наибольших слагаемых. Мы рассматривали следующие области приближения уравнения электронейтральности для ионного полупроводника:

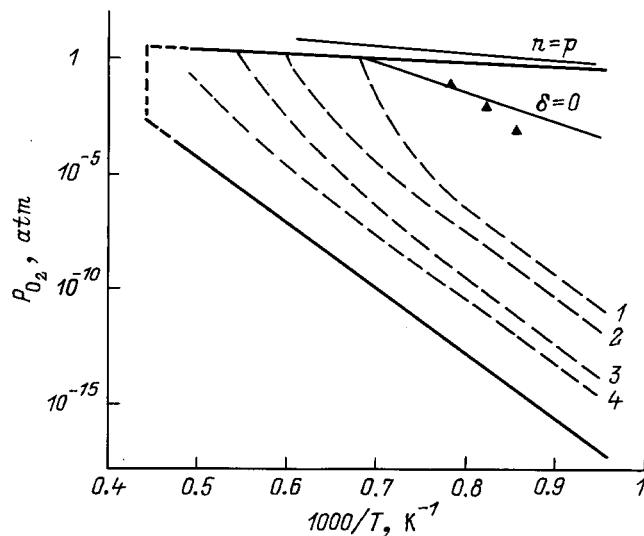
$$I - n = [Sn_i^+], \quad II - n[V_O^{2+}], \quad III - n = 2[V_O^{2+}]$$

$$IV - [V_{Sn}^-] = 2[V_O^{2+}], \quad V - [V_{Sn}^-] = p.$$

Для указанных областей рассчитаны концентрации точечных дефектов и носителей заряда в зависимости от давления кислорода для  $T = 800 \div 1700$  К. В качестве примера результаты расчета для  $T = 1223$  К представлены на рис. 1, где стрелки с обозначением *НВ* указывают границы области гомогенности (ГОГ) фазы SnO<sub>2</sub>.



**Рис. 1.** Диаграмма равновесия собственных точечных дефектов в SnO<sub>2</sub> при  $T = 1223$  К;  $[A]$ ,  $p$ ,  $n$  — концентрации дефектов  $A$  и носителей заряда. Кривые соответствуют концентрациям: 1 —  $[V_{Sn}]$ , 2 —  $[V_O^{2+}]$ , 3 —  $p$ , 4 —  $[V_{Sn}]$ , 5 —  $[V_O^{2+}]$ , 6 —  $n$ , 7 —  $[V_O]$ , 8 —  $[Sn_i^+]$ , 9 —  $[Sn_i]$ . Стрелками с обозначением *НВ* указаны границы области гомогенности.



**Рис. 2.** Диаграмма состояния диоксида олова  $P_{O_2}-T-x$ . Штриховые линии — изоконцентраты состава при отклонениях  $\delta$  в атомных долях: 1 —  $10^{-6.75}$ , 2 —  $10^{-6}$ , 3 —  $10^{-4.5}$ , 4 —  $10^{-3}$ . Экспериментальные точки (треугольники) представляют данные из работы [3].

Из рис. 1 видно, что преобладающим типом дефектов в пределах области гомогенности SnO<sub>2</sub> при реальных давлениях кислорода являются дважды ионизованные вакансии кислорода  $V_O^{2+}$  (см. кривую 2).

По результатам термодинамического анализа зависимости концентрации точечных дефектов  $[A]$  и носителей заряда  $[p, n]$  от парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  и температуры  $T$  нами построена диаграмма состояния диоксида олова  $P_{O_2}-T-x$ , представленная на рис. 2. При построении линии трехфазного равновесия учитывалась проекция диаграммы состояния  $T-x$  в системе Sn–O<sub>2</sub> из работы [4]. На этой диаграмме левее фазы SnO<sub>2</sub> не обнаружено устойчивой фазы SnO, а в равновесии сосуществуют SnO<sub>2</sub> (твердый) и Sn (жидкий, твердый). Правой границе области гомогенности SnO<sub>2</sub> отвечает равновесие SnO<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>. Таким образом, правую ГОГ мы получаем из давления кислорода над диоксидом олова, насыщенным кислородом. Левая граница области гомогенности — давление пара олова над чистым оловом в зависимости от температуры, пересчитанное в давление кислорода через константу диссоциации SnO<sub>2</sub>.

На диаграмме (рис. 2) представлена зависимость давления кислорода  $P_{O_2}^{\delta=0}$  от температуры  $T$  над фазой диоксида олова стехиометрического состава (линия  $\delta = 0$ ), а также зависимость  $P_{O_2}^{inv}(T)$  — линия  $n = p$ . Эти линии построены по результатам термодинамического анализа равновесия собственных точечных дефектов и носителей заряда в широком диапазоне давлений кислорода и температур. Из диаграммы  $P_{O_2}-T-x$  видно, что значения  $P_{O_2}^{inv}$  и  $P_{O_2}^{\delta=0}$  не совпадают. Это связано с тем, что в зависимости  $P_{O_2}^{\delta=0}(T)$  вносят вклад все виды дефектов, в том числе и электронейтральные, в то

время как в зависимость  $P_{O_2}^{inv}(T)$  основной вклад вносят электрически активные дефекты. Следует отметить, что линия  $n = p$  расположена в области IV, соответствующей равенству  $[V_{Sn}^-] = 2[V_O^{2+}]$ , и получена из условия  $n = p$ , в то время как линия  $\delta = 0$  лежит в другой области приближений уравнения электронейтральности (III), а именно в области  $n = 2[V_O^{2+}]$ . Таким образом, стехиометрический состав фазы  $SnO_2$  ( $\delta = 0$ ) не совпадает с составом, соответствующим инверсии типа проводимости в  $SnO_2$ . Линия границы области гомогенности со стороны кислорода оказалась между линиями  $\delta = 0$  и  $n = p$ . Тогда в пределах области гомогенности в исследуемом диапазоне температур фаза  $SnO_2$  имеет  $n$ -тип проводимости, но может иметь избыточное содержание кислорода по отношению к стехиометрическому составу ( $SnO_{2+x}$ ). При этом избыточный кислород находится в электронейтральном состоянии. Таким может быть либо межузельный кислород, либо вакансия в подрешетке Sn, которая создает глубокий акцепторный уровень.

На диаграмме  $P_{O_2}-T-x$  нанесены также рассчитанные нами линии равного отклонения состава фазы ( $\delta$ ) от стехиометрического состава в атомных долях (изоконцентрации состава  $I-4$ ). Изменение наклона изоконцентрации состава в области высоких температур находится в соответствии с данными [3]. Для сравнения здесь же нанесены результаты термогравиметрических исследований из работы [3] для состава  $\delta = 0$  в виде точек. Следует особо отметить, что по данным [3] избыток кислорода в фазе  $SnO_2$  возможен только при температуре  $T < 1423$  К. При более высоких температурах в фазе  $SnO_2$  возможен только избыток металла. Этот результат соответствует построенной нами температурной зависимости давления кислорода над фазой  $SnO_2$  стехиометрического состава. Удовлетворительное совпадение данных из работы [3] с нашими результатами, а также монополярная проводимость  $SnO_2$  в пределах области гомогенности фазы свидетельствуют о правомочности разработанной нами модели электрически активных и нейтральных собственных точечных дефектов в  $SnO_2$ .

## Список литературы

- [1] В.М. Вайнштейн, В.И. Фистуль. Итоги науки и техн. Сер.: Электроника и ее применения, № 4, 108 (1973).
- [2] П. Кофстад. *Отклонения от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов* (М., Мир, 1975). [Пер. с англ.: P. Kofstad. *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides* (Wiley-Interscience, N. Y., 1972)].
- [3] Н. Koinuma, J. Shimoyama, J. Mizusaki, M. Kawasaki, K. Fueki. *Extended Abstracts 18th Int. Conf. on Solid State Devices and Materials* (Tokyo, Japan, 1986) p. 763.
- [4] Ю.В. Левинский.  *$P-T-x$ -диаграммы состояния двойных металлических систем* (М., Металлургия, 1990).
- [5] И.С. Куликов. *Термодинамика оксидов* (М., Металлургия, 1986).
- [6] J.E. Houston, E.E. Kohnke. *J. Appl. Phys.*, **36**, 3931 (1965).
- [7] Д.Е. Дышель. Неорг. матер., **32**, 59 (1996).

- [8] В.О. Швалева, В.Г. Теплов. Поверхность. Физика, химия, механика, № 1, 98 (1991).
- [9] J. Rudolph. *Techn. Wis. Abhandl. Osram.*, **2**, 86 (1963).
- [10] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., ИЛ, 1969). [Пер. с англ.: F.A. Kroger. *The chemistry of imperfect crystals* (North-Holland, Amsterdam, 1964)].

Редактор Т.А. Полянская

## Equilibrium of native point defects in tin dioxide

K.P. Bogdanov, D.Tz. Dimitrov, O.F. Lutskaya, Yu.M. Tairov

Saint-Petersburg State Electrotechnical University,  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** A model of electric-active and electric-neutral native point defects in  $SnO_2$  was developed. The thermodynamic analysis of equilibrium of native point defects was premised to form  $P_{O_2}-T-x$  state diagram of Tin Dioxide. The contradiction between  $n$ -type unipolar conductivity and double-side homogeneous area of  $SnO_2$  phase was solved.