

Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин, Л.Й. Межиловська

Зарядовий стан вакансій і власні точкові дефекти монотелуриду олова

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

За умови утворення дво- та чотири зарядових вакансій олова зроблено аналіз механізмів дефектоутворення у нестехіометричному телуриді олова та при самолегуванні.

Ключові слова: телурид олова, дефекти, нестехіометрія, вакансії.

Стаття постуила до редакції 27.08.2003; прийнята до друку 23.09.2003.

I. Вступ

Електричні властивості нелегованих напівпровідникових сполук $A^{IV}B^{VI}$ є чутливими до співвідношення основних компонентів. Відхилення від стехіометричного складу елементів в області гомогенності призводять до суттєвої зміни їх основних властивостей: типу провідності і концентрації носіїв заряду [1]. З цього погляду телурид олова, завдяки своїм специфічним властивостям, привертає особливу увагу [2-5].

II. Фізико-хімічні властивості

В системі Sn-Te знайдено одну сполуку – монотелурид олова, що плавиться конгруентно при 1063 K (рис. 1) [2].

Область гомогенності телуриду олова лежить цілком на стороні надлишку телуру відносно стехіометричного складу і має максимальну протяжність від $50,1 \pm 0,1$ до $50,9 \pm 0,1\%$ атомного вмісту телуру при 673 K. Максимум на кривій ліквідусу був встановлений прецизійним термічним аналізом і не співпадає зі стехіометричним складом, а відповідає складу 50,4 ат.% Te і температурі $1079,05 \pm 0,3$ K. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що телурид олова завжди виявляє провідність р-типу і має високу концентрацію дірок, яка зростає із збільшенням вмісту телуру: від $p = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при насиченні оловом до $1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ при насиченні телуром за умови відпаду при температурі 973 K [5]. Автори роботи [6] показали, що період ґратки SnTe зменшується із збільшенням вмісту телуру в границях області гомогенності (рис. 2) і описується рівнянням

$$a = (6,3278 - 3,54(x - \frac{1}{2})) \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad (1)$$

де x – атомна доля телуру.

Із концентраційної залежності параметра елементарної ґратки в області гомогенності монотелуриду олова в системі Sn-Te був оцінений ефективний радіус катіонної вакансії $r_V = (0,65 \div 1,52) \text{ \AA}$. В роботах [5, 7] на основі порівняння рентгенівської густини з визначеною експериментально показано, що переважаючим видом дефектів є вакансії олова.

В роботі [8] на основі визначення різниці граничних концентрацій термодинамічно рівноважних вакансій різних компонентів сполуки, прийшли до висновку, що на всьому інтервалі температур переважає концентрація вакансій олова, що визначає тільки р-тип провідності телуриду олова (рис. 3).

Аналогічні розрахунки проведені автором роботи [9]. Виходячи з міркувань, що в іонних кристалах енергія ґратки, яку необхідно подолати для утворення вакансії, визначається, в основному, електростатичними силами притягання, можна припустити, що у типових іонних кристалах енергія утворення вакансій набагато менша, ніж у ковалентних. Це і пояснює їх високу концентрацію в обох підґратках. Отримано також значення ентальпій утворення вакансій в кожній з підґраток – $H_{Sn} = 0,85 \text{ eV}$, $H_{Te} = 1,35 \text{ eV}$. Відомі й інші значення цих величин – $H_{Sn} = 0,43 \text{ eV}$, $H_{Te} = 0,52 \text{ eV}$ [10]. Крім того, у роботі [10] встановлено існування антиструктурних дефектів Te_{Sn} .

III. Зарядовий стан вакансій олова

Незважаючи на достатньо детальне вивчення

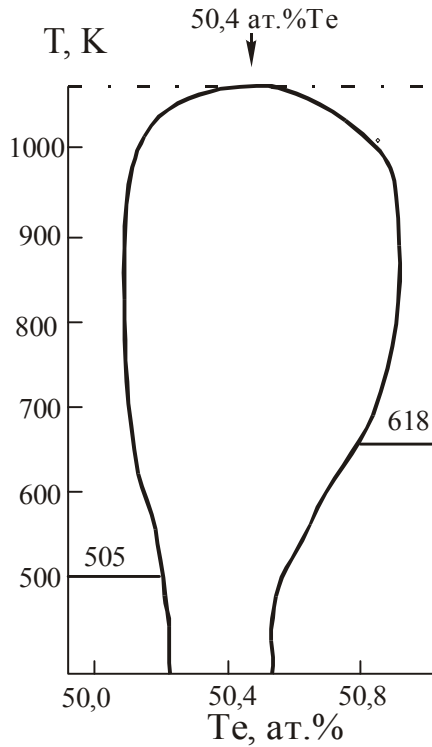


Рис.1. Т-х-фазова діаграма рівноваги системи Sn-Te поблизу сполуки SnTe [2].

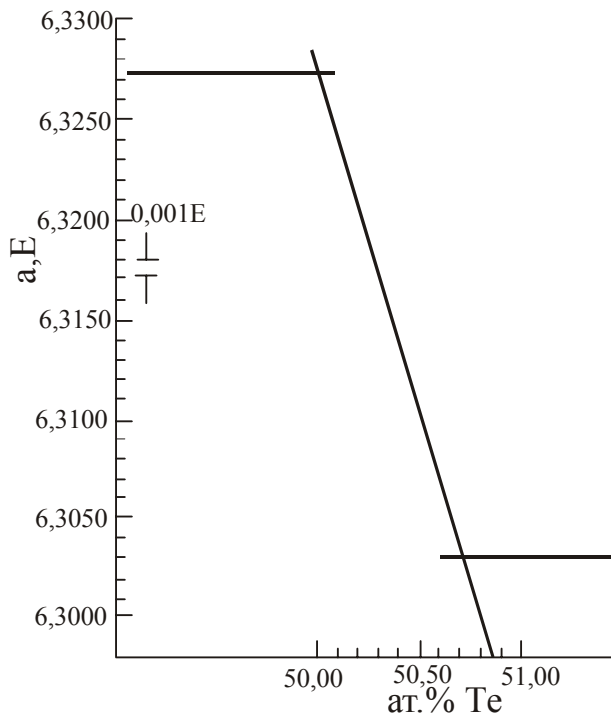


Рис.2. Залежність параметра ґратки телуриду олова від атомного вмісту телуру [6].

сполуки SnTe, кристалохімічний аспект її дефектного стану залишається не виясненим ще і тепер. З метою уточнення виду переважаючих дефектів, їх зарядового стану та процесів дефектоутворення, пов'язаних з відхиленням від стехіометрії та само легуванням, нами було проведено вимірювання рентгенівської та пікнометричної густин, на основі

яких обчислено концентрацію вакансій

$$N_v = \frac{M_\phi \left(\frac{1}{\rho_\pi} - \frac{1}{\rho_p} \right)}{4 / 3 \pi R^3 V_M}, \quad (2)$$

де M_ϕ – формульна маса нестехіометричного SnTe, ρ_π, ρ_p – пікнометрична і рентгенівська густини, R –

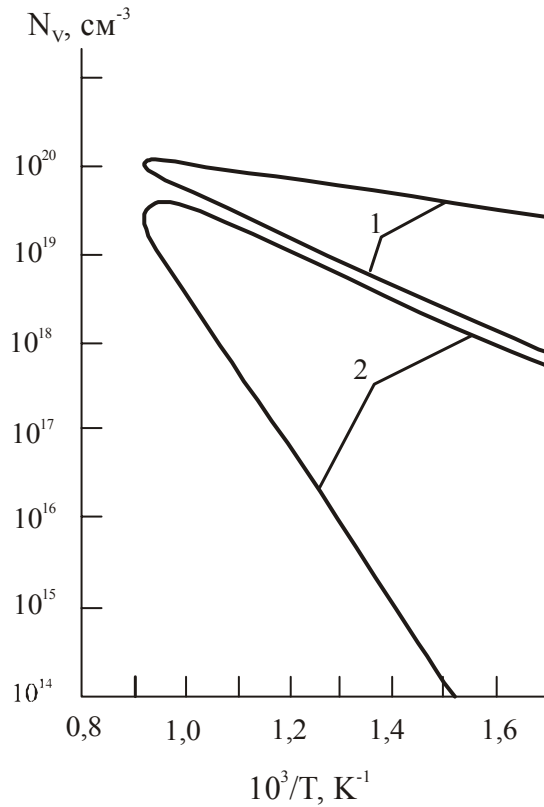


Рис.3. Залежність концентрації вакансій олова (1) і телуру (2) від температури [8].

октаедричний радіус атома олова (1,52 Å), V_M – молярний об’єм SnTe (38,093÷37,206 см³ при 50,0÷50,8 ат.% Te).

На основі холлівських вимірювань зроблено обчислення кількості носіїв, що припадають на одну вакансію ($c = p/N_V$) із врахуванням відхилення від стехіометрії та різного зарядового стану вакансій. Результати експериментальних вимірювань і теоретичних розрахунків для телуриду олова подані в табл. 1 та на рис. 4

Із приведених даних (табл.1, рис. 4) видно, що при лінійному зростанні концентрації дірок (рис. 4,б – пряма 1) із збільшенням вмісту телуру, у межах області гомогенності сполуки SnTe, має місце немонотонне зменшення рентгенівської і

пікнометричної густин (рис. 4,а – криві 1, 2). Концентрація вакансій при цьому зростає (рис. 4,а – крива 3). На кривій залежності кількості носіїв, які припадають на одну вакансію (рис. 4,б – крива 2) чітко виділяються дві концентраційні області: 50-50,4 ат.% Te і більше 50,4 ат.% Te. Різке зростання параметра c у першому концентраційному інтервалі, який наближається до трьох, однозначно вказує на переважаючий процес утворення чотиризарядних вакансій. У другій концентраційній області переважаючим є процес утворення двозарядних вакансій олова (параметр c зростає незначно).

Близька до чотирьох кількість носіїв, що поставляються кожною вакансією у валентну зону, дозволяють стверджувати, що усі відщеплені рівні

Таблиця 1.

Залежність від складу телуриду олова холлівської концентрації, параметра ґратки та пікнометричної і рентгенівської густин, а також числа атомів в елементарній комірці.

Склад сплаву	Холлівська концентрація носіїв заряду, 10^{20} см ⁻³	Стала ґратки, Å	Рентгенівська густина, г/см ³	Пікнометрична густина, г/см ³	Число атомів в елементарній комірці
50 % Te SnTe	0,4	6,319±0,02	6,496	6,48±0,01	7,996
50,1 %Te Sn _{0,996} Te	1,7	6,317±0,02	6,490	6,473±0,01	7,99
50,4 % Te Sn _{0,984} Te	7,5	6,312±0,02	6,467	6,44±0,01	7,968
50,8 % Te Sn _{0,97} Te	15,9	6,302±0,02	6,45	6,40±0,01	7,93

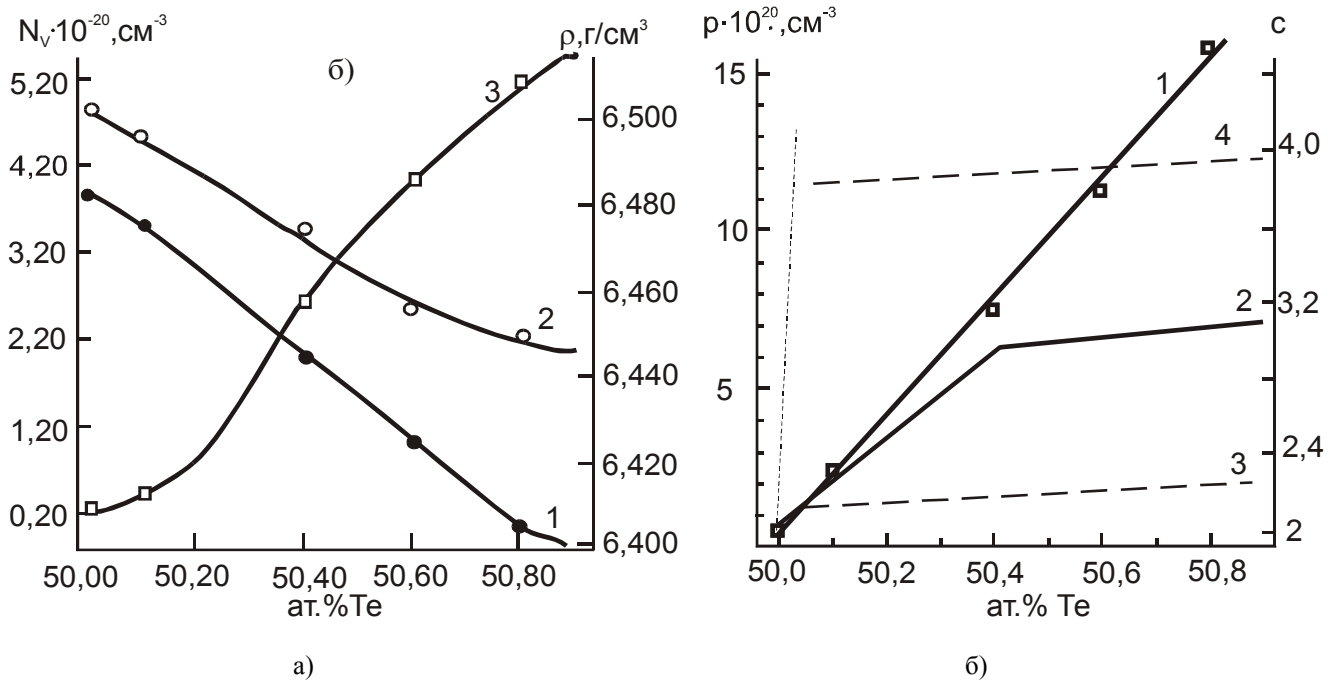


Рис. 4. Залежності (а): пікнометричної ($\rho_\pi - 1$), рентгенівської ($\rho_p - 2$) густин та концентрації вакансій ($N_V - 3$); (б): концентрації носіїв струму ($p - 1$), кількості носіїв на одну вакансію ($c - 2, 3, 4$) отриманих на основі експериментальних вимірювань, в припущенні двозарядних та чотиризарядних вакансій олова відповідно.

залишаються в системі валентних зон або зливаються з нею через значну концентрацію вакансій. Заповнення цих вакантних рівнів електронами з вище розташованих рівнів приводить до появи діркової провідності, причому кожна вакансія поставляє чотири дірки у валентну зону. Якщо при цьому атоми, що оточують вакансію, утворюють зв'язки типу ковалентних, рівні, що відповідають цим зв'язкам (орбіталям), утворюють деяку єдину підзону, густина станів у якій буде набагато вищою, ніж в основній, у зв'язку з більшою віддаленістю вакансій одна від одної в порівнянні з атомами ґратки. Істотно, що густина станів у цій підзоні безпосередньо залежить від концентрації вакансій.

Складна структура валентної зони обумовлює специфічні властивості матеріалу [11]. Вважають, що вона складається із п'яти рівнів: найглибший пов'язаний в основному з $5s^2$ -станами атомів телуру, найвище розміщена зона $5s^2$ -станів атомів олова, далі йде група з трьох близько розташованих зон, що перекриваються по деяких напрямках k -простору – дві з яких утворені переважно $5p$ -станами (спін-орбітально розщепленими), а вершина верхньої валентної зони описується лінійною комбінацією хвильових функцій p - і s -типу. Кожен атом олова бере участь у зв'язках чотирима електронами. При утворенні вакансії олова орбіталі, що забезпечують хімічний зв'язок атомів телуру і олова, який був на місці вакансії, зберігаються, так як вони були спільними для підґраток олова і телуру, але рівні, що відповідали цим орбіталям відщеплюються вгору за енергією в зв'язку з відсутністю відштовхуючого потенціалу атомів олова. Заповнення цих вакантних рівнів електронами з вище розташованих рівнів

призводить до появи діркової провідності, причому кожна вакансія поставляє чотири дірки в валентну зону.

На мал. 5. показані енергетичні рівні валентних електронів для Sn і Te, а також спектри енергетичного розподілу для SnTe (відлік від рівня Фермі), отримані методами електронної спектроскопії [13].

Валентний p -рівень Sn на ~ 1 eV вище p -рівня Te. Отже, утворення хімічного зв'язку повинне супроводжуватися іонізацією атомів олова. Енергія s -електронів олова – 0,9 eV, причому в енергетичному спектрі для одноелементного стану олова спостерігається інверсія s - і p -рівнів ($E_p = 1,1$ eV; $E_s = 0,9$ eV).

Зміну енергії, зв'язану з утворенням сполук SnTe, можна оцінити, порівнюючи положення електронних рівнів для Sn, Te і SnTe. Аналізуючи енергетичні схеми (рис. 5), на відміну від [11], не можна вважати, що валентні s -електрони олова не беруть участі у зв'язках. Валентні s - і p -рівні олова розташовані енергетично вище, ніж валентний p -рівень телуру і, згідно з критерієм внутрішньоатомної взаємодії, проявляють “зонні” властивості, що за певних умов може спричинити утворення гібридних зв'язків атомів у кристалі. У рамках проведеного аналізу можна вважати, що олово в сполуках з телуром може бути як і дво-, так і чотиривалентне. Це буде визначатися просторовою координацією і тим самим об'ємом, який буде займати атом олова в кристалічній ґратці відповідної сполуки.

Підтвердження наявності у сполуці нестехіометричного SnTe дво- та чотиризарядних іонів олова є визначена у роботі [3] електронна

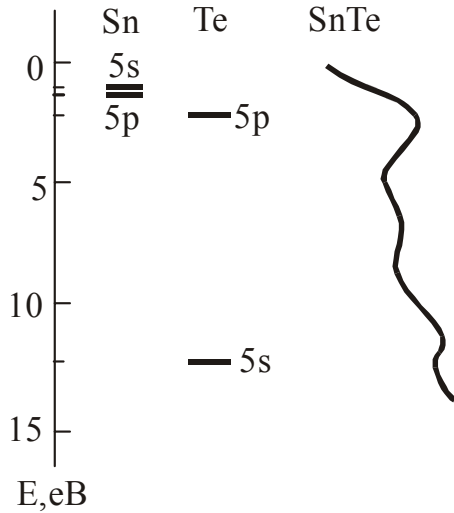


Рис. 5. Енергетичні спектри валентних електронів Sn, Te і SnTe [13].

структура валентної оболонки атомів олова в SnTe (табл. 2).

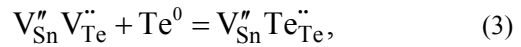
IV. Кристалоквазіхімічний опис нестехіометричних дефектів

В основу методу покладено суперпозицію квазіхімічної формули стехіометричного складу телуриду олова $\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times} \text{Te}_{\alpha}^{\times}$ із кристалоквазіхімічним кластером [12]. Кристалоквазіхімічний кластер отримується накладанням анти структури телуриду олова $\text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ з кристалохімічним складом даної сполуки. Заряди дефектів позначаються наступним символами: \times – нейтральний, \bullet – позитивний, $'$ – негативний, кількість знаків відповідає кратності іонізації.

Запишемо кристалоквазіхімічні рівняння утворення дефектної підсистеми у нестехіометричному телуриді олова.

Надстехіометричний телур у кристалічному SnTe добудовувати аніонну підгратку (механізм A_1), або вкоріюватися у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів олова (механізм A_2).

Для першого механізму у випадку існування тільки двозарядних вакансій олова антиструктура стехіометричного телуриду олова $\text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ утворює кластер з вакансіями в катіонній підгратці:



При суперпозиції отриманого кластеру із квазіхімічною формулою стехіометричного складу отримуємо

$$\begin{aligned} (1-\alpha)\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times} \text{Te}_{\alpha}^{\times} + \alpha(\text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime} \text{Te}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}) &= \\ = (\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times} \text{V}_{\alpha}^{\prime\prime})_{\text{Sn}} (\text{Te}_{1-\alpha}^{\times} \text{Te}_{\alpha}^{\bullet\bullet})_{\text{Te}} &= \\ = (\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times} \text{V}_{\alpha}^{\prime\prime})_{\text{Sn}} \text{Te}_{\alpha}^{\times} + 2\alpha h^{\cdot} &. \end{aligned} \quad (4)$$

Таким чином, надлишок телуру обумовлює утворення вакансій у катіонній підгратці $\text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime}$ і, відповідно, акцепторних рівнів, що є причиною діркової провідності, тобто, матеріалу р-типу.

При вкоріненні телуру у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів олова будемо мати відповідно рівняння:

$$\begin{aligned} \text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet} + \text{Te}^0 &= \text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet} (\text{Te}_i^{\times}) \\ (1-\alpha)\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times} \text{Te}_{\alpha}^{\times} + \alpha(\text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet} (\text{Te}_i^{\times})) &= \\ = (\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times} \text{V}_{\alpha}^{\prime\prime})_{\text{Sn}} (\text{Te}_{1-\alpha}^{\times} \text{V}_{\alpha}^{\bullet\bullet})_{\text{Te}} (\text{Te}_{\alpha}^{\times})_i &. \end{aligned} \quad (5)$$

Як бачимо, вкорінення нейтральних атомів телуру в тетраедричні пустоти підгратки олова призводить до появи як катіонних, так і аніонних вакансій. Однак, таке вкорінення передбачає значні пружні деформації ґратки, викликані різницею розмірів атома телуру $r_{\text{Te}} = 1,64 \text{ \AA}$ і тетраедричної

пустоти підгратки олова ($r_{\text{Sn}}^t = (0,315 \div 0,83) \text{ \AA}$), що повинно б викликати зростання параметра ґратки сполуки SnTe, чого не спостерігається на концентраційних кривих (рис. 2).

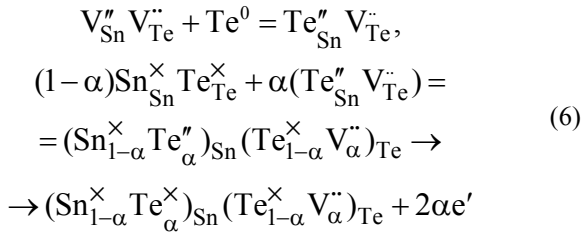
Крім розглянутих випадків надстехіометричний телур може утворювати і анти структурні дефекти – атоми телуру займають позиції олова. Тоді

Таблиця 2.

Електронна будова атомів олова в телуриді олова за даними мессбауерівської і рентгенівської спектроскопії [3].

Сполука	Δv , мм/с	$\Delta E(K_{\alpha 1})$, 10^{-3} eV	R	C_{5s} , 10^{-3} eV	C_{5p} , 10^{-3} eV	C_{5d} , 10^{-3} eV	N_{5s}	N_{5p}	N_{5d}
Sn^0/Ar	0,55	–	–	-82	-52	-4	2	2	0
β -Sn	0	0	1,46	–	–	–	1,28	1,82	0,9
SnTe	0,68	66	1,27	-104	-88	-20	1,60	0,68	0,96

Тут Δv – ; $\Delta E (K_{\alpha 1})$ – ; R – ; C_{5s} , C_{5p} , C_{5d} – ; N_{5s} , N_{5p} , N_{5d} – числа валентних електронів.

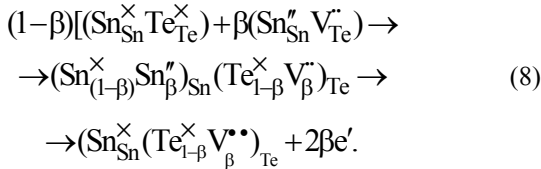


Стає очевидним, що антиструктурний дефект призводить до утворення донорних рівнів і обумовлює електронну провідність матеріалу, що заперечує наявні експериментальні дані. Однак утворення такого дефекту не виключене у випадку, коли в катіонній підґратці наявні вакантні вузли олова.

Тепер розглянемо процеси самолегуювання оловом. У цьому випадку, найімовірніше, заповнюються вакансії олова і легуючий кластер запишеться у вигляді:



Тоді кристалоквазіхімічне рівняння утворення дефектів матиме вигляд:



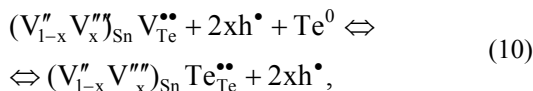
Як видно з рівнянь (7) і (8), олово, заповнюючи катіонні вакансії обумовлює утворення додаткових вакансій у підґратці телуру і вільних електронів.

Однак, як показують результати експерименту, на одну катіонну вакансію припадає більш як два носії заряду, що свідчить про наявність не тільки дво-, але й чотиризарядних вакансій олова.

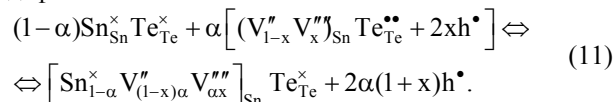
Тому, враховуючи експериментальні дані, рівняння електронейтральності і структурну умову (кількості структурних елементів в катіонній і аніонній підґратках повинні бути рівні), перепишемо формулу анти структури у вигляді



Тоді легуючий кластер телуру, за умови реалізації механізму добудови аніонної підґратки, матиме вигляд



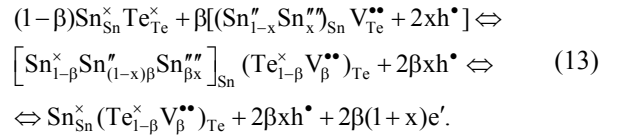
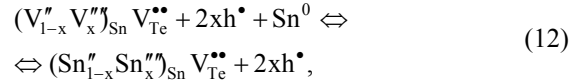
а кристалоквазіхімічне рівняння утворення атомних дефектів



Тут α – відхилення від стехіометрії, яке відповідає атомному вмісту надстехіометричного телуру в сполуці. Врахування дво- та чотиризарядового стану вакансій дає вищу концентрацію носіїв заряду, ніж у випадку тільки двозарядних вакансій олова.

При самолегуюванні оловом заповнюватимуться вакансії олова, що описуватиметься рівняннями (12) і

(13):



Тут при повній відсутності катіонних вакансій маємо утворення додаткових вакансій у підґратці телуру, а також вільних електронів, що компенсують діркову провідність вихідного матеріалу.

Зауважимо, що донорна дія олова, яка описується рівняннями (11) і (13), підтверджується експериментальними даними (рис. 4, б – крива 1 та рис. 6).

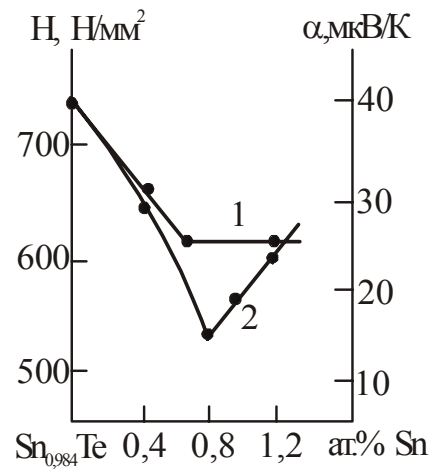


Рис.6. Залежність мікротвердості (1) та термо-е.р.с. (2) телуриду олова від вмісту олова.

Так, у межах області розчинності (до ~0,8 ат.% Sn) мікротвердість і коефіцієнт термо-е.р.с. спадають зі збільшенням концентрації Sn. Зменшення H свідчить про часткову компенсацію пружних деформацій ґратки, викликаних власними дефектами типу катіонних вакансій, тобто відбувається взаємодія дефектів двох типів – вакансій, які наявні в ґратці внаслідок відхилення від стехіометрії, і домішкових дефектів – з утворенням комплексу, в якому обидва дефекти просторово суміщені. Локалізуючись в катіонних вакансіях, атоми олова віддають свої валентні електрони Te, зменшуючи тим самим загальну концентрацію носіїв струму, а отже, враховуючи складну структуру валентної зони, і термо-е.р.с. при зміні вмісту олова у Sn_{0,984}Te до 0,8 ат.% (рис. 6).

V. Висновки

1. Описано фізико-хімічні властивості телуриду олова в області гомогенності.
2. На основі вимірювань значень пікнометричної

і рентгенівської густин, холлівської концентрації нестехіометричного телуриду олова визначено концентрацію і зарядовий стан вакансій олова.

3. Показано, що для складу до 50,4 ат.% Те у телуриді олова переважають процеси утворення чотиризарядних вакансій олова, а при більшому вмісті телуру – двозарядних.

4. Запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння для нестехіометричного телуриду олова із надлишком телуру, а також для процесів само легування оловом.

5. Показано, що надстехіометричний телур при входженні у кристалічну ґратку як стехіометричного, так і нестехіометричного телуриду олова, в основному, добуває аніонну підґратку, чим зумовлює появу вакансій у катіонній підґратці і

зростання концентрації вільних носіїв заряду р-типу.

6. Олово, входячи в нестехіометричний SnTe, проявляє донорні властивості, заповнюючи вільні катіонні вузли і тим самим зменшуючи концентрацію основних носіїв.

Фреїк Д.М. – д.х.н., професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики твердого тіла;

Іванишин І.М. – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . За заг. ред. Фреїка Д.М. Плай, Івано-Франківськ. 162 с. (1999).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. *Телурид олова. Фізико-хімічні властивості*. За заг. ред. Фреїка Д.М. Плай, Івано-Франківськ. (2002).
- [3] Е.И. Рогачева, Г.В. Горне, Н.К. Жигарева, А.Б. Иванова Область гомогенности монотеллурида олова // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **27**(2), сс. 267-269 (1991).
- [4] В.Л. Кузнецов. Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамические свойства в системе Sn–Te // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **32** (3), сс. 261–272 (1996).
- [5] R.F. Brebrick Deviations from stoichiometry and electrical properties in SnTe // *J. Phys. Chem. Solids*, **24**(1), pp. 27-36 (1963).
- [6] R.F. Brebrick. Composition stability limits for the rocksalt-structure phase $(Pb_{1-y}Sn_y)_{1-x}Te_x$ from lattice parameter measurements // *J. Phys. Chem. Solids*, **32**(3), pp. 551-562 (1971).
- [7] Хансен М., Андерко К. *Структуры двойных сплавов*. Металлургиздат, М. (1962).
- [8] Р.Х. Акчурин, В.Б. Уфимцев. Расчет границ областей гомогенности теллуридов свинца и олова // *Журнал физической химии*, **LIII**(6), сс. 1441-1445 (1979).
- [9] Ф.Ф. Сизов. Нестехиометрические дефекты в узкощелевых полупроводниках // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **24**(12), сс. 1972-1976 (1988).
- [10] Т.Г. Османов, О.Н. Нопрузов, М.М. Нирзаде, М.М. Сендрзаева. Дефекты в твердых растворах $[SnTe]_{1-x}[PbTe]_x$ при $x \leq 0,1$ // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **12**(9), сс. 1681-1684 (1976).
- [11] Н.В. Колomoец, С.А. Лаптев, Е.И. Рогачева. Холл-фактор в SnTe // *Физика и техника полупроводников*, **20**(3), сс. 447-450 (1986).
- [12] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **29**(9), сс. 1913–1917 (1992).
- [13] Т.А. Смородина, А.П. Цуранов. Использование методов эмиссионной спектроскопии для определения величины эффективного переноса заряда и степени ионности халькогенидов свинца, олова и германия // *Неорганические материалы*, **20**(8), сс. 1357-1361 (1984).

D.M. Freik, I.M. Ivanyshyn, L.Y. Mezhylovska

Nonstoichiometry and own point defects of tin telluride

Vasil Stefanyk's Precarpathian University,
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The analysis of defect states at the mechanisms of nonstoichiometry and selfdoping in Tin Telluride by the crystalloquasichemical method at the condition existing of doubly- and quadri charged Tin vacancies is made.