

УДК 535.3, 535.5

Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин, Л.Й. Межиловська, В.М. Бойчук, М.Г. Павликівська  
**Кристалоквазіхімія дефектів твердого розчину  
SnTe-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>**

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000 Україна*

Кристалоквазіхімічним методом описана дефектна підсистема у твердому розчині SnTe-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Показано, що основними механізмами утворення твердих розчинів є як заміщення індієм катіонних вакансій, так і вкорінення індію у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру основної матриці.

**Ключові слова:** телурид олова, телурид індію, кристалоквазіхімія.

*Стаття поступила до редакції 6.07.2001; прийнята до друку 12.10.2001*

## I. Вступ

Особливе місце серед вузькощілинних напівпровідників займають сполуки групи  $A^{IV}B^{VI}$ , які є незмінними модельними об'єктами для наукових досліджень і базовими матеріалами для створення електронних пристроїв. Основним фактором, що визначає робочі характеристики приладових структур, є дефекти кристалічної будови як базового матеріалу, так і дефекти, спричинені зовнішніми діями, такими як, легування, радіаційне опромінення, термічна обробка [1]. Тому дослідження природи атомних дефектів і керування їх типом і концентрацією – одне з важливих завдань сучасного матеріалознавства.

Телурид олова характеризується широкою областю гомогенності (до 1 ат.%), яка повністю зміщена на боці телуру. Це обумовлює високу концентрацію носіїв струму ( $10^{20}$ - $10^{21}$  см<sup>-3</sup>) і р-тип провідності.

Телурид олова має кристалічну ґратку типу NaCl (просторова група Fm3m). Параметр ґратки SnTe, у границях області гомогенності, зменшується із збільшенням

концентрації телуру, що вказує на існування вакансій у катіонній підґратці [1-3].

Сполука In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> кристалізується у структурі типу ZnS ( $a = 6,16 \text{ \AA}$ ), у якій половина катіонних вузлів вакантна [4]. Згідно результатів роботи [5], область гомогенності у системі SnTe-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при температурі 843 К складає ~ 3 мол.% In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. При цьому має місце зменшення параметра ґратки, зростання числа вакансій і концентрації дірок (рис. 1).

На даний час відсутня єдина думка відносно механізму утворення твердого розчину. Метою даної роботи є опис і аналіз процесів дефектоутворення у сполуці SnTe при легуванні її In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> за допомогою кристалоквазіхімічного методу.

## II. Кристалоквазіхімічні рівняння дефектів

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного монотелуриду олова з надлишком телуру у границях області гомогенності описується такими

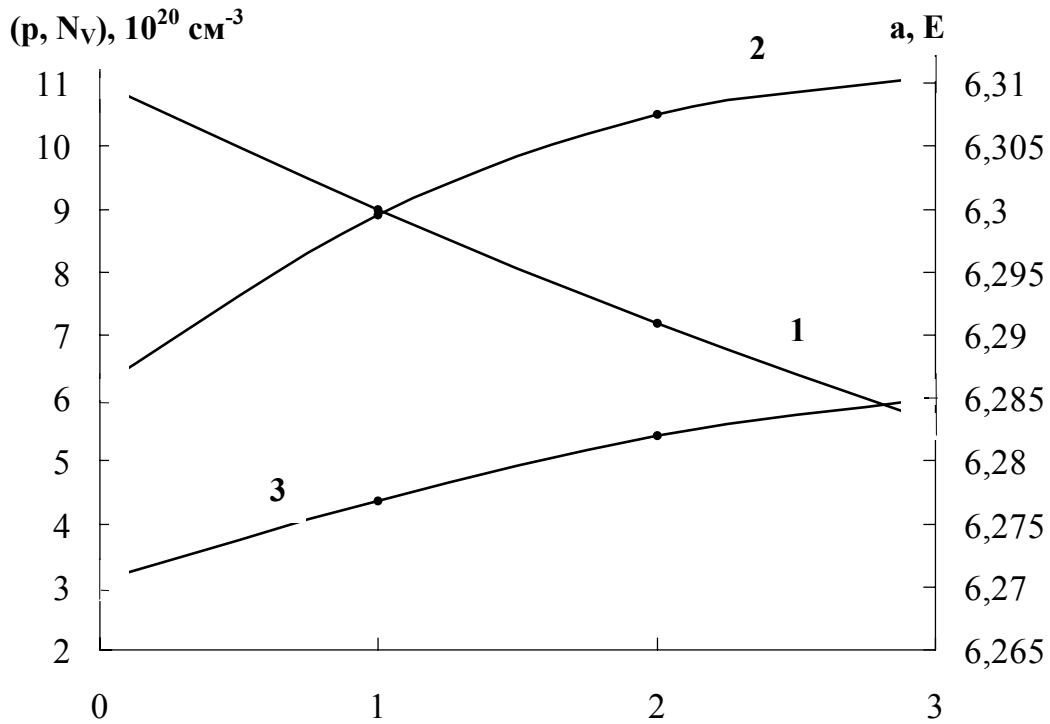
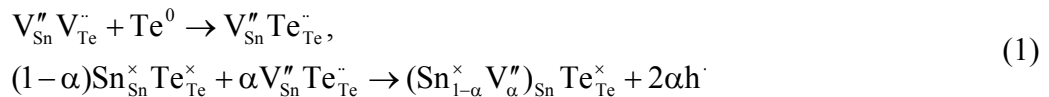


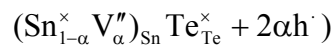
Рис. 1. Залежність параметра ґратки (а – 1), концентрації дірок (р – 2) і вакансій ( $V_{Sn}''$  – 3) від складу у твердому розчині SnTe-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [5].

рівняннями:

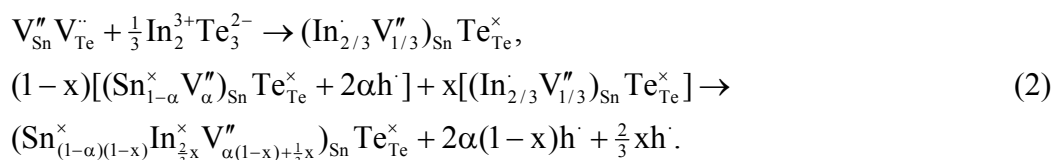


Тут  $V_{Sn}''$  – двократноіонізована негативна вакансія олова (катіонна вакансія),  $V_{Te}^{\cdot\cdot}$  – двократноіонізована позитивна вакансія телуру (аніонна вакансія),  $\alpha$  – відхилення від стехіометрії. Як бачимо з (1), нестехіометрія монотелуриду олова пов'язана з надлишком телуру і обумовлена катіонними вакансіями. Суть методу кристалоквазіхімії полягає у накладанні кристалохімічного складу легуючої сполуки  $In_2^{3+}Te_3^{2-}$  на антиструктуру основної матриці ( $V_{Sn}'' V_{Te}^{\cdot\cdot}$ ) з утворенням кристалоквазіхімічного кластера [6]. Суперпозиція даного кластера з основною

матрицею (кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного монотелуриду олова

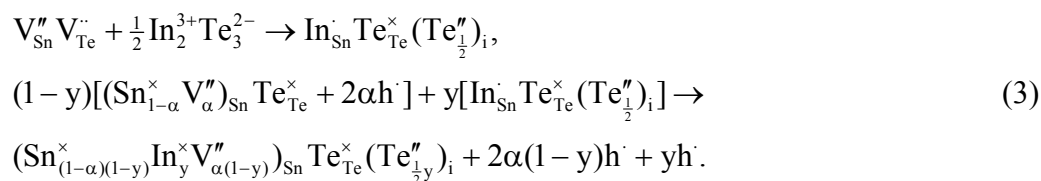


описує можливі механізми утворення твердого розчину. При цьому необхідно розглядати у легуючому кластері збереження стехіометрії як за телуром, так і за металом. У першому випадку при реакції заміщення індієм катіонних вакансій олова ( $V_{Sn}''$ ) – октаедричних порожнин (ОП) у щільній упаковці атомів телуру кристалічної структури SnTe – отримаємо (механізм IA)



Як бачимо із формули (2), при механізмі заміщення індієм концентрація вакансій олова зростає.

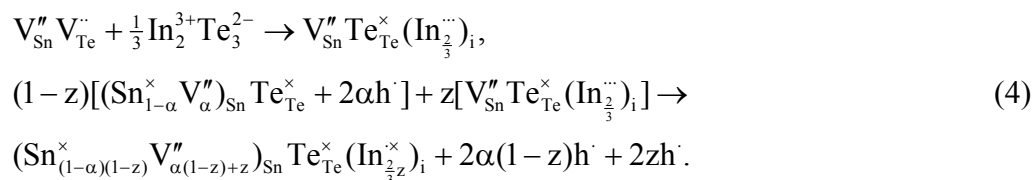
Реакція заміщення при стехіометрії у легуючому кластері за металом (In) має вигляд (механізм ІВ):



При цьому механізмі заміщення має місце як вкорінення телуру ( $\text{Te}_{\frac{1}{2}}''$ ), так і зменшення концентрації катіонних вакансій.

У зв'язку з тим, що сполука  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , як було сказано вище, кристалізується в структурі типу  $\text{ZnS}$ , в якій атоми індію мають схильність до заповнення

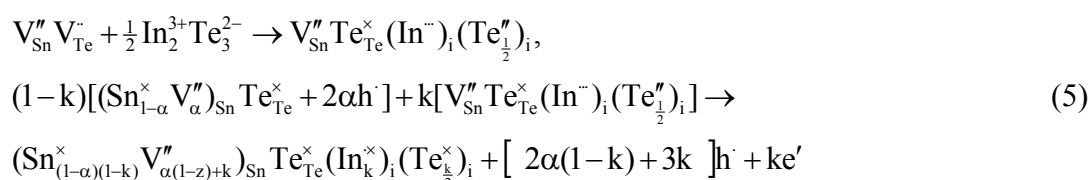
тетраедричних порожнин, нами також розглянуто випадки, коли утворення твердого розчину проходить за механізмом вкорінення індію у тетраедричні порожнини структури  $\text{SnTe}$ . При збереженні стехіометрії за телуром у легуючому кластері (механізм ІІА):



В даному випадку спостерігається більш різке зростання як концентрації катіонних вакансій, так і вкоріненого індію ( $\text{In}_{\frac{2}{3}z}'''$ ).

Окрім цього може мати місце вкорінення індію в тетраедричні порожнини щільної

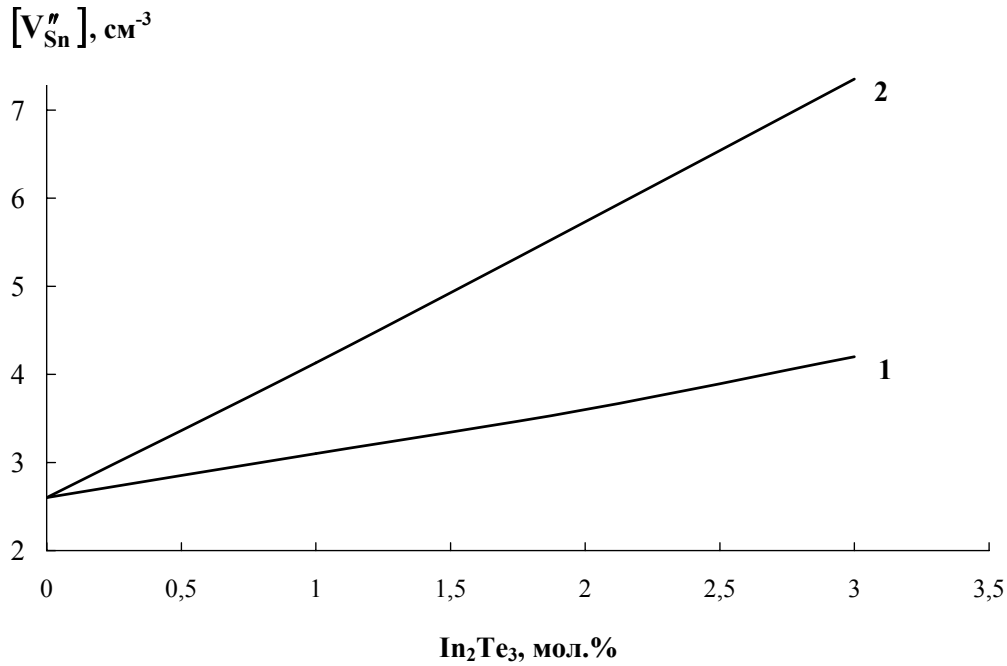
упаковки атомів телуру кристалічної структури  $\text{SnTe}$  за умови стехіометрії у легуючому кластері за металом (механізм ІІВ). Тоді отримуємо:



Як видно з рівняння (5), цей механізм дефектоутворення аналогічний до випадку ІА, але доповнений утворенням вкорінених атомів телуру ( $\text{Te}_{\frac{1}{2}}''$ ).

### ІІІ. Аналіз результатів досліджень

На основі порівняння результатів розрахунку (формули (1)-(5), а також даних



**Рис. 2.** Залежність розрахованих значень концентрації вакансій олова від вмісту легуючої домішки твердого розчину SnTe-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> для механізмів: 1 – заміщення індієм октаедричних порожнин; 2 – вкорінення індію в тетраедричні порожнини.

експерименту (рис. 1), де визначено залежність концентрації носіїв струму, вакансій і параметра ґратки від вмісту In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> можна говорити, в крайньому випадку, про два механізми взаємодії основної матриці SnTe із легуючим кластером. Це, по-перше, заміщення індієм кластера In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> із збереженням стехіометрії за телуrom (In<sub>2/3</sub>V<sub>1/3</sub>'')<sub>Sn</sub>Te<sup>x</sup><sub>Te</sub>) вакансій олова V<sub>Sn</sub>'' (механізм ІА). При цьому концентрація цих вакансій, якими є не що інше, як октаедричні порожнини (ОП) у щільній упаковці телуру, зростає від значення (V<sub>α</sub>'')<sub>Sn</sub> до (V<sub>α(1-x)+1/3x</sub>'')<sub>Sn</sub>

$$(\alpha(1-x) + \frac{1}{3}x) > \alpha, \text{ де } \alpha = 0,016, 0 \leq x \leq 0,03$$

(рівняння (2), рис. 2 – крива 1). Це можливо за рахунок ймовірної добудови аніонної підґратки телуриду олова, що і обумовлює появу еквівалентної кількості незайнятих вузлів у катіонній підґратці, тобто ОП. Останнє і є причиною суттєвого зменшення параметра ґратки і росту концентрації носіїв, що і спостерігається на експерименті (рис. 1). Цей механізм утворення твердого розчину оправданий і з чисто геометричних, розмірних, співвідношень. Так, зокрема, октаедричний радіус олова складає

$r_{0_{Sn}} = 1,52 \text{ \AA}$ , і він є більшим за радіус іона індію ( $r_{In^{3+}} = 1,27 \text{ \AA}$ ) [7].

Другим можливим механізмом є ПА (рівняння 4), тобто вкорінення індію у тетраедричні порожнини (ТП) щільної упаковки атомів телуру у структурі SnTe за умови збереження стехіометрії у легуючому кластері за телуrom. Наявність значної кількості вакансій у катіонній підґратці твердого розчину  $(V_{\alpha(1-z)+z}'')$ <sub>Sn</sub> (4) ( $\alpha(1-z) + z > \alpha, 0 < z \leq 0,03$ ) (рис. 2 – крива 2) можуть бути причиною спостережуваного зменшення параметра ґратки (рис. 1 – крива 1). Концентрація міжвузлових атомів індію  $[[In_{\frac{2}{3}z}^x]]_1$  згідно (4) є меншою за концентрацію утворених вакансій олова ( $\alpha(1-z) + z > \frac{2}{3}z$ ), тому ефект вакансійного зменшення параметра ґратки є переважаючим над його зростанням за рахунок вкорінення атомів індію. В цьому випадку атоми телуру відіграють роль “добудовувача” аніонної підґратки SnTe.

Механізм заміщення і вкорінення при збереженні стехіометрії за металом згідно кристалоквазіхімічних рівнянь (3) і (5) малоймовірні за двох причин. У випадку

реалізації механізму ІВ має місце зменшення концентрації вакансій олова від значення  $V_{\alpha}''$  до  $V_{\alpha(1-y)}''$  (3), де  $0 < y \leq 0,03$ . Крім того вкорінення телуру повинно приводити до зростання параметра ґратки сполуки SnTe. Ці два фактори суперечать результатам експерименту (рис. 1)

#### IV. Висновки

1. Запропоновані кристалоквазіхімічні реакції утворення дефектів у твердому розчині SnTe-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.
2. Показано, що основним механізмом розчинення є заміщення індієм октаедричних порожнин у щільній упаковці атомів телуру структури основної матриці (вакансій олова) при

збереженні стехіометрії у легуючому кластері за телуром.

3. Обговорено можливість реалізації також механізму вкорінення атомів індію в тетраедричні порожнини кристалічної структури телуриду олова.
4. Атоми телуру легуючої домішки In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> добудовують аніонну підґратку основної матриці, що обумовлює утворення додаткових вакансій атомів олова – октаедричних порожнин.
5. Встановлено, що запропоновані обидва механізми утворення твердого розчину SnTe-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> обумовлюють зростання концентрації вакансій у катіонній підґратці SnTe і зменшення параметра ґратки, що підтверджується

- [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] Е.И. Рогачева, Г.В. Горне, Н.К. Жигарева, А.Б. Иванова. Область гомогенности монотеллурида олова // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **27** (1), сс. 267-270 (1991).
- [3] 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).
- [4] Г.В. Горне, Н.К. Жигарева, А.Б. Иванова, Е.И. Рогачева. Химическое взаимодействие в твердых растворах на основе SnTe в системе Sn-In-Te // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **23** (8), сс. 1298-1302 (1987).
- [5] Н.Х. Абрикосов, Р.А. Цхадая. Свойства твердых растворов InTe и In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в SnTe/ *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **11** (9), сс. 1702-1703 (1975).
- [6] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **29** (9), сс. 1913-1917 (1992).
- [7] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы / *Кристаллография*, **21** (4), сс. 752-758 (1976).

D.M. Freik, I.M. Ivanyshyn, L.Y. Mezhylovska, V.M. Boychuk, M.G. Pavlykivska

### Defect Crystalloquasichemistry of solid solution SnTe-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Physics-Chemistry Institute at the Vasil Stefanik Precarpathian University  
57, Shevchenka St., 76000, Ivano-Frankivsk, tel.: 03422-596082, E-mail: [irvan@rambler.ru](mailto:irvan@rambler.ru)

Defect formation in solid solution SnTe-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> is described by crystallo-quasichemical method. The fact, that both substitution of cation vacancies by Indium, and partial interstitial of indium atoms into tetrahedral vacuum in the dense set of Tellurium atoms of the main matrix are the main ways of solid solution formation.