

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, Л.Д. Юрчишин, Л.Й. Межиловська  
**Точкові дефекти і зарядовий стан катіонних вакансій  
у кристалах SnTe, GeTe**

*Фізико-хімічний інститут,  
кафедра фізики і хімії твердого тіла  
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: freik@pu.if.ua*

Методами квазіхімічного та кристалоквазіхімічного формалізмів, що враховують дво-  $V_{Sn}^{2-}$  ( $V_{Ge}^{2-}$ ) та чотиризарядні  $V_{Sn}^{4-}$  ( $V_{Ge}^{4-}$ ) вакансії металу, визначено залежності концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв заряду від парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  при двотемпературному відпалі, величини відхилення від стехіометричного складу SnTe (GeTe) та ступеня диспропорціонування зарядового стану вакансій металу. Встановлено, що якщо при низьких значеннях  $P_{Te_2}$  та незначних відхиленнях від стехіометрії домінують  $V_{Sn}^{4-}$  ( $V_{Ge}^{4-}$ ), то при їх зростанні збільшується концентрація  $V_{Sn}^{2-}$  ( $V_{Ge}^{2-}$ ).

**Ключові слова:** кристалоквазіхімія, квазіхімія, точкові дефекти, станум телурид, германій телурид.

*Стаття поступила до редакції 15.10.2009; прийнята до друку 15.03.2010.*

## Вступ

Станум і германій телуриди особливі матеріали серед сполук IV-VI через достатньо широкі області гомогенності, що повністю лежать на боці халькогену (від  $50,1 \pm 0,1$  до  $50,9 \pm 0,1$  атомного вмісту телуру при 673 К для SnTe [1-5]), тільки р-тип провідності та 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 відпалу при температурі 973 К для SnTe [6]). Рядом теоретичних і експериментальних робіт [7-9] встановлено, що домінуючим типом дефектів у SnTe (GeTe) є вакансії у катіонній підгратці  $V_{Sn}$  ( $V_{Ge}$ ). Це пов'язано з тим, що релаксація навколо вузла, що вивільняється, має великий енергетичний ефект. Про це свідчать, зокрема, і спостережуване зменшення параметра ґратки із збільшенням вмісту телуру в області гомогенності та порівняння пікнометричної і рентгенівської густин [6, 9].

Числові розрахунки енергетичного спектра вакансій металу і халькогену [7] показали, що для сполук IV-VI катіонні вакансії є двократно зарядженими акцепторами  $V_{Sn}^{2-}$  ( $V_{Ge}^{2-}$ ), а аніонні – двократно заря-

дженими донорами ( $V_{Te}^{2+}$ ). Однак за даними мессбауєрівської спектроскопії [10] частина атомів Стануму для SnTe може бути у чотиривалентному стані, тому їх вивільнення буде зумовлювати утворення йонізованих вакансій  $V_{Sn}^{4-}$  відповідно. Зауважимо, що у ряді статей [11-13] підтверджено наявність цих точкових дефектів та визначено їх вплив на електричні властивості.

Метою цієї роботи є, використовуючи кристалохімічні підходи, визначити співвідношення між дво- і чотиризарядними вакансіями металу в кристалах SnTe (GeTe) при різному відхиленні від стехіометрії та двотемпературному відпалі у парі телуру,

## I. Квазіхімічна модель дефектної підсистеми

В якості модельного об'єкту виберемо кристали станум телуриду.

Рівновагу “кристал – пара” у цьому випадку можна описати за допомогою системи квазіхімічних реакцій, наведених у таблиці.

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення точкових дефектів у кристалах SnTe

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	$K^0$ , ( $\text{см}^{-3}$ , Па)	$\Delta H$ , еВ	Література
I	"0" = $V_{\text{Te}}^0 + V_{\text{Sn}}^0$	$K_S = [V_{\text{Sn}}^0][V_{\text{Te}}^0]$	$1,1 \cdot 10^{48*}$	2,38*	[8]
II	$\frac{1}{2} \text{Te}_2^V = V_{\text{Sn}}^0 + \text{Te}_{\text{Te}}^0$	$K_{\text{Te}_2, V} = [V_{\text{Sn}}^0] P_{\text{Te}_2}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17*}$	-0,38*	[8]
III	$V_{\text{Te}}^0 = V_{\text{Te}}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{\text{Te}}^{2+}] n^2 / [V_{\text{Te}}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02	[11]
IV	$V_{\text{Sn}}^0 = V_{\text{Sn}}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{\text{Sn}}^{2-}] p^2 / [V_{\text{Sn}}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02	[11]
V	$V_{\text{Sn}}^0 = V_{\text{Sn}}^{4-} + 4h^+$	$K''_b = [V_{\text{Sn}}^{4-}] p^4 / [V_{\text{Sn}}^0]$	$2,14 \cdot 10^{64} \cdot T^6$	0,04	[11]
VI	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = np$	$3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$	0,18	[11]
VII	$4[V_{\text{Sn}}^{4-}] + 2[V_{\text{Sn}}^{2-}] + n = 2[V_{\text{Te}}^{2+}] + p$				

\* – ефективні значення

Тут  $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$  – константи рівноваги;  $P_{\text{Te}_2}$  – парціальний тиск пари телуру;  $e^-$  – електрони;  $h^+$  – дірки;  $n$  і  $p$  – концентрації електронів і дірок відповідно; „ $V^0$ ” – пара.

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій за механізмом Шотткі, (II) – утворення нейтральних вакансій Стануму при взаємодії з парою телуру; (III) – (V) – реакції йонізації вакансій, (VI) – реакція збудження власної провідності, (VII) – загальна умова електронейтральності кристала.

Рівняння (I) – (VII) дають можливість визначити концентрацію дірок  $p$  через константи рівноваги  $K$  та парціальний тиск пари телуру  $P_{\text{Te}_2}$ . Отримуємо рівняння 6-го степеня відносно  $p$ .

$$Ap^6 + Bp^5 - Cp^3 - Dp^2 - E = 0. \quad (1)$$

Тут:

$$A = 2K'_a K_S (K_i^2 K_{\text{Te}_2, V} P_{\text{Te}_2}^{1/2})^{-1};$$

$$B = 1;$$

$$C = K_i;$$

$$D = 2K'_b K_{\text{Te}_2, V} P_{\text{Te}_2}^{1/2};$$

$$E = 4K''_b K_{\text{Te}_2, V} P_{\text{Te}_2}^{1/2}.$$

Знаючи концентрацію дірок, користуючись співвідношеннями (I)-(VI), можна знайти холлівську концентрацію носіїв заряду  $n_H$ , концентрацію електронів  $n$ , йонізованих вакансій Стануму  $[V_{\text{Sn}}^{2-}]$ ,  $[V_{\text{Sn}}^{4-}]$  та Телуру  $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ :

$$n_H = p - K_i / p;$$

$$n = K_i / p;$$

$$[V_{\text{Sn}}^{2-}] = K'_b K_{\text{Te}_2, V} P_{\text{Te}_2}^{1/2} \cdot p^{-2}; \quad (2)$$

$$[V_{\text{Sn}}^{4-}] = K''_b K_{\text{Te}_2, V} P_{\text{Te}_2}^{1/2} \cdot p^{-4};$$

$$[V_{\text{Te}}^{2+}] = K'_a K_S (K_i^2 K_{\text{Te}_2, V} P_{\text{Te}_2}^{1/2})^{-1} \cdot p^2.$$

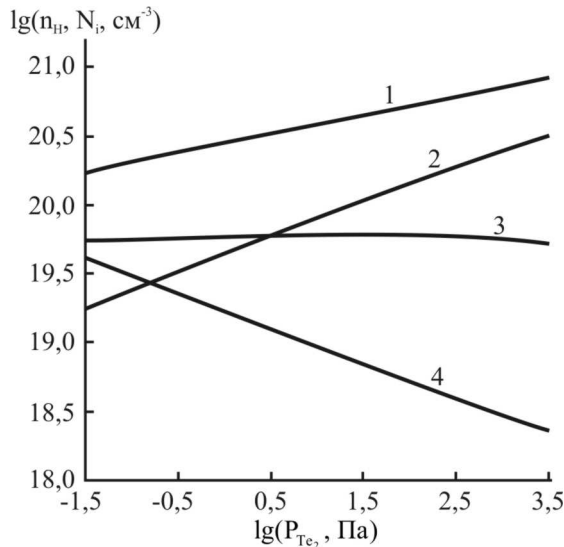
Результати розрахунку за рівняннями (2) представлено на рис. 1.

Використовуючи отримані результати (рис. 1), розраховано залежність величини диспропорціонування зарядового стану вакансій Стануму:

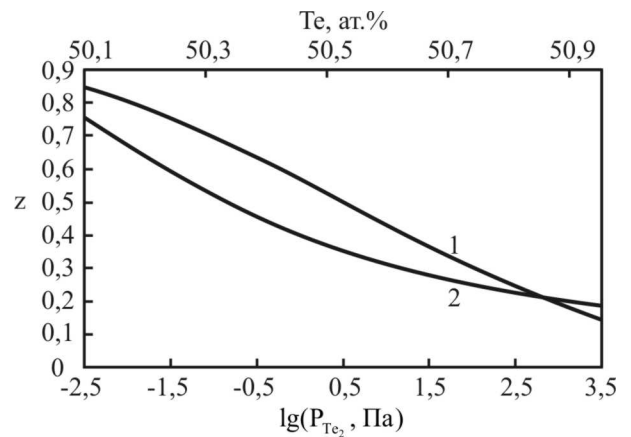
$$(z = \frac{[V_{\text{Sn}}^{4-}]}{[V_{\text{Sn}}^{2-}] + [V_{\text{Sn}}^{4-}]}) \text{ від тиску пари телуру } z(P_{\text{Te}_2})$$

(рис. 2 – крива 1). Маючи на увазі, що відхилення від стехіометрії  $\delta$  пов'язане із концентрацією вакансій співвідношенням:  $\delta = [V_{\text{Sn}}^{4-}] + [V_{\text{Sn}}^{2-}] - [V_{\text{Te}}^{2+}]$ , на основі даних рис. 1 та рис. 2 (крива 1) визначено залежність коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану вакансій Стануму  $z$  від вмісту телуру (рис. 2 – крива 2).

Видно (рис. 1), що зі збільшенням парціального тиску пари телуру при постійній температурі відпалу зростає холлівська концентрація носіїв (рис. 1 – крива 1). Розрахунок концентрації йонізованих дефектів показав, що зі зростанням тиску телуру зростає концентрація двократно йонізованих вакансій Стануму (рис. 1 – крива 2) і зменшується концентрація вакансій Телуру (рис. 1 – крива 4). Варто зазначити, що зі зміною парціального тиску телуру відбувається перерозподіл вакансій металу: при більших тисках  $P_{\text{Te}_2}$  концентрація  $V_{\text{Sn}}^{2-}$  стає значно вищою, ніж концентрація  $V_{\text{Sn}}^{4-}$ .



**Рис. 1.** Залежність концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв струму від парціального тиску пари телуру в кристалах SnTe при  $T = 1000$  К: 1 –  $n_H$ , 2 –  $V_{Sn}^{2-}$ , 3 –  $V_{Sn}^{4-}$ , 4 –  $V_{Te}^{2+}$ .



**Рис. 2.** Залежність коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану вакансій Стануму від парціального тиску пари телуру (1) та вмісту телуру (2) в кристалах SnTe при  $T = 1000$  К.

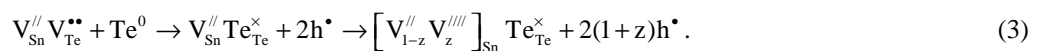
## II. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричних кристалів

В основі кристалоквазіхімічного аналізу, згідно [14], лежить суперпозиція кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполук. Кристалохімічний кластер формуються на основі антиструктури, яка для станум телуриду має вигляд  $V_{Sn}^{//} V_{Te}^{**}$ , де  $V_{Sn}^{//}$  і  $V_{Te}^{**}$  – двократно заряджені вакансії Стануму і Телу-

ру, „/” і „” – негативний і позитивний заряди відповідно.

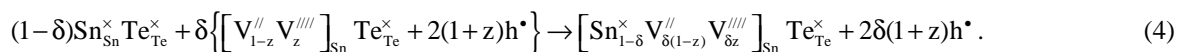
Враховуючи запропоновану модель дефектної підсистеми нестехіометричного станум телуриду, запишемо відповідні кристалоквазіхімічні формули.

Кристалоквазіхімічний кластер р-SnTe (надлишок телуру в межах області гомогенності) за умови, що  $V_{Sn}^{2-} \rightarrow (V_{1-z}^{2-})_{Sn} + (V_z^{4-})_{Sn} + 2zh^+$ , буде представлений як:



Тоді кристалоквазіхімічна формула р-SnTe за умови існування дво- та чотирьохкратно йонізованих

вакансій в катіонній підґратці запишеться наступним чином:



Тут  $\delta$  – відхилення від стехіометричного складу в основній матриці на боці телуру,  $z$  – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій Стануму (рис. 2).

На основі кристалоквазіхімічної формули (4) можна розрахувати концентрацію точкових дефектів і вільних носіїв заряду, а також холлівську концентрацію від величини відхилення від стехіометрії на боці телуру.

Так, рівняння електронейтральності, згідно (4), буде:

$$q_{V_{Sn}^{//}} [V_{Sn}^{//}] + q_{V_{Sn}^{///}} [V_{Sn}^{///}] = p. \quad (5)$$

Тут:

$$p = 2A\delta(1+z);$$

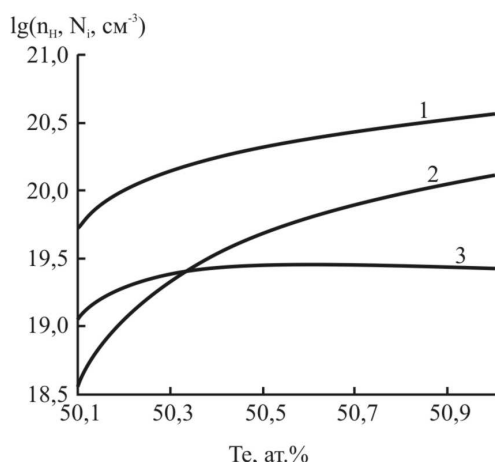
$$[V_{Sn}^{//}] = A\delta(1-z);$$

$$[V_{Sn}^{///}] = A\delta z;$$

$$n_H = 2A\delta(1+z);$$

$$q_{V_{Sn}^{//}} = 2, \quad q_{V_{Sn}^{///}} = 4.$$

Результати розрахунку приведені на рис. 3.



**Рис. 3.** Залежність концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв струму від атомної частки телуру в кристалах SnTe: 1 –  $n_H$ , 2 –  $V_{Sn}^{2-}$ , 3 –  $V_{Sn}^{4-}$ .

Кристалоквазіхімічний аналіз проведених розрахунків (рис. 3) добре співпадає із результатами, отриманими методом квазіхімії (рис. 1). Зі збільшенням атомної частки телуру зростає холлівська концентрація носіїв (рис. 3 – крива 1) та концентрація двозарядних вакансій Стануму  $V_{Sn}^{2-}$  (рис. 3 – крива 2). Концентрація  $V_{Sn}^{4-}$  при більшому вмісті Te змінюються незначно (рис. 3 – крива 3).

### III. Експериментальні результати

З метою уточнення виду переважаючих дефектів, їх зарядового стану та перевірки результатів розрахунку, пов'язаних із відхиленням від стехіометрії, проведено вимірювання рентгенівської та пікнометричної густин, на основі яких обчислено концентрацію вакансій, згідно:

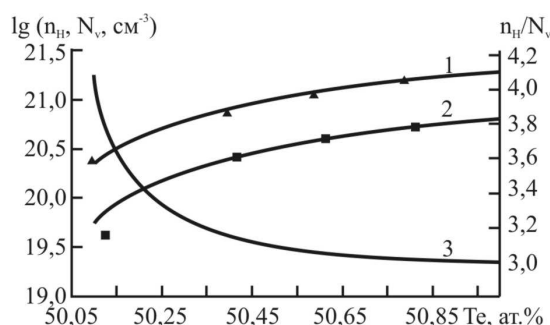
$$N_v = \frac{M_\phi \left( \frac{1}{\rho_\pi} - \frac{1}{\rho_x} \right)}{4/3\pi R^3 V_M} \quad (6)$$

де  $M_\phi$  – формульна маса нестехіометричного SnTe,  $\rho_\pi, \rho_x$  – пікнометрична і рентгенівська густини.

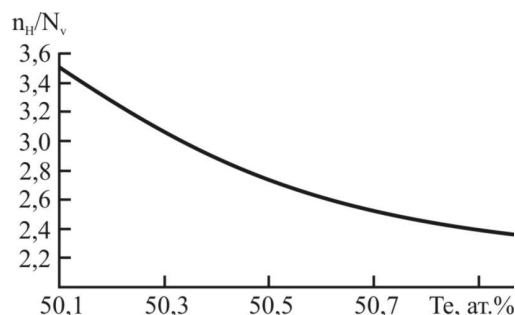
Рентгенівська густина чисельно рівна:

$$\rho_x = \frac{AZ}{N_A} \cdot \frac{1}{V_0} \quad (\text{г/см}^3),$$

де  $A$  – молярна маса;  $Z$  – кількість атомів у елементарній комірці;  $N_A$  – стала Авогадро;  $V_0$  – об'єм елементарної комірці ( $\text{см}^3$ );  $R$  – октаедричний радіус атома Стануму (1,52 Å),  $V_M$  – молярний об'єм SnTe (38,093–37,156  $\text{см}^3$  при 50,0–50,9 ат. % Te відповідно).



**Рис. 4.** Залежності концентрації носіїв струму (1– $p$ ), концентрації вакансій Стануму (2– $N_{V_{Sn}}$ ) та кількості носіїв на одну вакансію (3– $n_H / N_{V_{Sn}}$ ) від вмісту телуру.



**Рис. 5.** Теоретично розрахована залежність кількості носіїв, що припадають на одну вакансію Стануму ( $n_H / N_{V_{Sn}}$ ) від вмісту телуру.

На основі холлівських вимірювань проведено розрахунок кількості носіїв, що припадають на одну вакансію ( $n_H/N_v$ ) із врахуванням відхилення від стехіометрії. Аналогічний розрахунок проведено на основі кристалоквазіхімічних даних, які визначають аналітичні залежності концентрації вакансій  $V_{Sn}^{2-}$  і  $V_{Sn}^{4-}$  та холлівської концентрації носіїв струму  $n_H$  від вмісту телуру (5'). Результати експерименту і розрахунків для станум телуриду представлені на рис. 4, 5. Із приведених даних видно, що при лінійному зростанні концентрації дірок (рис. 4 – крива 1) зі збільшенням вмісту телуру у межах області гомогенності сполуки SnTe зростає концентрація вакансій (рис. 4, – крива 2). При цьому кількість носіїв, які припадають на одну вакансію ( $n_H / N_{V_{Sn}}$ ) суттєво залежить від вмісту телуру (рис. 4 – крива 3).

Відмітимо також, що якщо при незначному відхиленні від стехіометричного складу на боці телуру домінують чотиризарядні вакансії Стануму  $V_{Sn}^{4-}$ , то збільшення вмісту надлишкового телуру обумовлює зростання частки двозарядних вакансій  $V_{Sn}^{2-}$  (рис. 4 – крива 3). Ці результати підтверджуються кристалохімічними розрахунками (рис. 5).

### Висновки

1. Проведено квазіхімічний та кристалоквазіхімічний аналіз дефектної підсистеми для нестехіо-

- метричного стану телуриду.
2. Розраховано величину коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану катіонних вакансій у кристалах SnTe від вмісту телуру.
  3. Визначено залежності концентрації точкових дефектів для SnTe з урахуванням диспропорціонування зарядового стану вакансій Стануму від парціального тиску пати телуру та величини відхилення від стехіометрії.
  4. Показано, що якщо при незначному відхиленні від стехіометрії на боці телуру у SnTe переважають чотиризарядні вакансії Стануму  $V_{Sn}^{4-}$ , то

збільшення його вмісту веде до росту концентрації двозарядних вакансій  $V_{Sn}^{2-}$ .

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

**Туровська Л.В.** – студент.

**Юрчишин Л.Д.** – аспірант.

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

- [1] R.F. Brebrick Deviations from stoichiometry and electrical properties in SnTe // *J. Phys. Chem. Solids*, **24** (1), pp. 27-36 (1963).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с (1975).
- [3] В.П. Зломанов. *P-T-x – диаграммы двухкомпонентных систем*. МГУ, М. (1980).
- [4] 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).
- [5] В.Л. Кузнецов. Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств системе Sn–Te // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **32** (3), сс. 261–272 (1996).
- [6] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. *Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. За заг. ред. Фреїка Д.М. Плай, Івано-Франківськ. (2002).*
- [7] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников группы  $A^{IV}B^{VI}$  // *Ж. Эксперим. и теор. физики*, **75** (4), сс. 1362-1379 (1978).
- [8] В.П. Зломанов, А.М. Гаськов. Собственные и примесные дефекты в соединениях группы  $A^{IV}B^{VI}$  // *Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: Новые методики, легирование, критерии функциональной пригодности материалов*, Новосибирск, сс. 116-133 (1984).
- [9] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. Кристаллохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ . За заг. ред. Фреїка Д.М. Плай, Івано-Франківськ. 162 с. (1999).
- [10] D. Baltrunas, S. Motiejunas, E. Rogacheva. Effect of the Deviation from Stoichiometry on the Mossbauer Parameters of SnTe // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **97**, pp 131-133 (1986).
- [11] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів Квазіхімічний опис нестехіометрії телуриду олова // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2** (2), сс. 223-227 (2001).
- [12] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, В.В. Борик, Я.І. Дроняк. Кристаллохімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 543–548 (2001).
- [13] Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин, Л.Й. Межиловська. зарядовий стан вакансій і власні точкові дефекти монотелуриду олова // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(4), сс. 700–706 (2003).
- [14] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **32** (2), сс. 1913–1917 (1992).

D.M. Freik, L.V. Turovska, L.D. Yurchyshyn, L.Yo. Mezhylovska

## Point Defects and Charge State of Cation Vacancies in SnTe, GeTe Crystals

*Physicochemical Institute*

*Department of Physics and Chemistry of Solid State*

*at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University*

*57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua*

By methods of quasichemical and crystal-quasichemical formalisms, that take into account doubly-charged  $V_{Sn}^{2-}$  ( $V_{Ge}^{2-}$ ) and fourfold-charged  $V_{Sn}^{4-}$  ( $V_{Ge}^{4-}$ ) cation vacancy, dependences of concentration of point defects and Hall's concentration of current carriers from partial pressure of tellurium pair  $P_{Te_2}$  at two-temperature annealing, values of deviation from stoichiometrical composition of SnTe (GeTe) and degree of disproportion of charge state of cation vacancies are specified. It is set that at low values of  $P_{Te_2}$  and insignificant deviations from stoichiometry  $V_{Sn}^{4-}$  ( $V_{Ge}^{4-}$ ) prevail, but at their growth a concentration of  $V_{Sn}^{2-}$  ( $V_{Ge}^{2-}$ ) increase.