

Д.М. Фреїк¹, В.В. Прокопів (мол.)¹, М.О. Галушак²

Кристалохімічні моделі дефектоутворення у нестехіометричних кристалах CdTe, SnTe, PbTe

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: prk@pu.if.ua
²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, м.Івано-Франківськ, 76000, Україна

Зроблено аналіз кристалоквазіхімічних формул, які визначають дефектні підсистеми (власні точкові дефекти та їх комплекси) у нестехіометричних кристалах кадмій, станум і плюмбум телуридах. Наведено залежності концентрації дефектів та холлівської концентрації носіїв заряду від характеру та величини відхилення від стехіометричного складу. Визначено вид і зарядовий стан домінуючих точкових дефектів при різних відхиленнях від стехіометрії та умови реалізації термодинамічного n-p-(p-n)-переходів відповідно.

Ключові слова: кристалоквазіхімія, точкові дефекти, кадмій телурид, станум телурид, плюмбум телурид.

Стаття постуила до редакції 15.10.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Важливою проблемою напівпровідників є отримання матеріалів із наперед заданими фізико-хімічними властивостями, необхідними для конкретних практичних застосувань. Останні визначаються як самою природою (тип хімічного зв'язку, структурний тип, електронний і фононний спектри і т.д.), так і видом та зарядовим станом власних точкових дефектів чи їх комплексів.

Що стосується бінарних напівпровідників кадмій (станум, плюмбум) телуридів, то їх дефектна підсистема пов'язана із особливостями областей гомогенності та характером відхилення від стехіометричного складу. Так, зокрема, область гомогенності CdTe асиметрична і при температурах менших ніж 1000 К більша її частина лежить на боці надлишку кадмію, а для вищих температур – зміщується на бік телуру [1].

Область гомогенності станум телуриду лежить цілковито на на боці надлишку телуру відносно стехіометричного складу і має максимальну протяжність (50,1-50,90±0,1 ат. долі Te при 873 К [2].

Для плюмбум телуриду встановлено [3], що його область гомогенності є двосторонню із максимальним відхиленням на боці плюмбуму до $6,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ і телуру до $1,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 1133 К.

Рівноважний стан власних точкових дефектів кристалів CdTe, SnTe, PbTe визначається технологічними факторами отримання і наступним відпалом у парах металу чи телуру.

У даній роботі на основі кристалоквазіхімічних представлень зроблено аналіз дефектних підсистем

Cd(Sn,Pb)Te при різному характері відхилення від стехіометричного складу.

I. Елементи кристалохімічного опису нестехіометрії бінарних сполук

Більшість напівпровідникових бінарних сполук MX, до яких відносяться кадмій, станум, плюмбум телуриди, характеризуються перемінним складом у межах гомогенної області [1-3]. Це прямо не відображається у звичайних для нас хімічних формулах: CdTe, SnTe чи PbTe. Потреба у користуванні цілочисловими стехіометричними індексами у хімічних формулах, а також цілочисловими коефіцієнтами у хімічних рівняннях привели до пошуків різних варіантів їх представлення [4]. Так, зокрема, серед відомих у літературі спроб є такий запис CdTe_x , SnTe_x , PbTe_x із нестачею халькогену. Тут x – дробове число. Таким чином підкреслювали наявність області гомогенності у сполуці. Наступним кроком було використання формул із дробовою поправкою δ до цілочислового стехіометричного індексу: $\text{CdTe}_{1+\delta}$, $\text{SnTe}_{1+\delta}$, $\text{PbTe}_{1+\delta}$. Тут δ – відхилення від стехіометрії.

Особливий інтерес має, так зване, кристалохімічне представлення дефектів нестехіометрії (вакансії, міжвузлові атоми) у кристалічній ґратці сполуки за Ормонтом [4]. Для позначення вакансії пропонується вживати квадратні дужки [], а для міжвузлових атомів – круглі (). Щоб визначити підґратку (метал M чи халькоген X), у якій є дефект,

зліва внизу вказують знак елемента (M, X), а справа – індекс долі дефекту (x, y): M_x^p, X_y^q . Заряд (p^+, p^-), пов'язаний із дефектом, пропонується ставити зверху справа, наприклад, M_x^{p+}, X_y^{q-} . У такій інтерпретації кристалохімічна формула, наприклад, п्लомбум телуриду стехіометричного складу буде $Pb^{p+}Te^{q-}$ а з вакансіями у металевій підґратці – $Pb_{1-x}^{p+} []_x Te^{q-}$ і т.д.

Більш вдалий підхід до кристалохімічного запису дефектного стану кристалічної структури, який широко використовується і тепер багатьма дослідниками, запропонований у роботах Крегера [5]. Тут дефекти кристалічної ґратки мають такі символи: M_i, X_i – атоми у міжвузлях; V_M, V_X – вакансії; M_M, X_X – атоми у вузлі. Заряди дефектів позначаються як: \times – нейтральні, \bullet – позитивні, $'$ – негативні. Число цих значків відповідає кратності йонізації: M_i^\bullet – одно-, $M_i^{\bullet\bullet}$ – двократно йонізовані міжвузлові атоми металу відповідно.

Зауважимо, що таке обережне відношення до зарядового стану як атомів у вузлах кристалічної ґратки, так і вакансій пов'язане із його неоднозначністю. Це, по-перше, викликано тим, що хімічний зв'язок у бінарних сполуках складний, із певною долею ковалентності чи йонності. По-друге, заряд, як правило, нецілочисловий і відповідає долі йонної складової зв'язку (наприклад, для PbTe доля йонності складає 0,56). Крім того, і це по-третє, він може бути делокалізованим у кристалічній ґратці. Правда, в останній час ряд авторів, нехтуючи ці застереження, користуються цілочисловими значеннями заряду з відповідними знаками: M_i^+, M_i^{2+} чи V_M^-, V_M^{2-} [6]. Це значно спрощує розуміння символів і не впливає суттєво на зміст процесів, які розглядаються.

Величина концентрації дефектів у загальноприйнятій термінології позначається квадратними дужками: $[M_i^\bullet], [M_i^+]$ і т. д.

Кристалохімічні формули дають можливість кращого опису дефектного стану сполук із нестехіометрією в області гомогенності. Це, зокрема, відноситься до визначення концентрації дефектів і пов'язаних з ними зарядів, що є однією із важливих задач сучасного матеріалознавства [7,8]. До слабких сторін кристалохімічних формул слід віднести труднощі у визначенні характеру взаємодії основної матриці із легуючими елементами та утворення твердих розчинів [9-11]. Кристалоквазіхімічні підходи до запису хімічних формул і рівнянь ґрунтуються на правильності вибору антиструктури для даного класу сполук [12]. Для халькогенідів свинцю антиструкту-

рою може бути природній сульфід свинцю – галеніт [9]. Новизна методу полягає в тому, що антиструктуру ($V_M^{\bullet\bullet}V_X^{\bullet\bullet}$ – галеніт) накладають (суперпозиція, резонанс) на кристалохімічну формулу сполуки ($M_M^{\times}X_X^{\times}$). Така суперпозиція дає можливість ефективно аналізувати процеси нестехіометрії.

Так, зокрема, для бінарної сполуки MX при надлишку металу M антиструктура стехіометричного галеніту $V_M^{\bullet\bullet}V_X^{\bullet\bullet}$ утворює кластер з катіонними вакансіями

$$V_M^{\bullet\bullet}V_X^{\bullet\bullet} + M^{\bullet\bullet} = M_M^{\bullet\bullet}V_X^{\bullet\bullet}.$$

Тоді при суперпозиції отриманого кластеру із квазіхімічною формулою стехіометричного складу отримаємо

$$\begin{aligned} (1-\alpha)M_M^{\times}X_X^{\times} + \alpha M_M^{\bullet\bullet}V_X^{\bullet\bullet} &= \\ &= (M_{1-\alpha}^{\times}M_{\alpha}^{\bullet\bullet})_M (X_{1-\alpha}^{\times}V_{\alpha}^{\bullet\bullet})_X = \\ &= M_M^{\times}(X_{1-\alpha}^{\times}V_{\alpha}^{\bullet\bullet})_X + 2\alpha e'. \end{aligned}$$

Тут α – мольні долі. Стає очевидним, що надлишок свинцю приводить до утворення донорних рівнів і обумовлює електронну провідність матеріалу.

При надлишку халькогену відповідно:

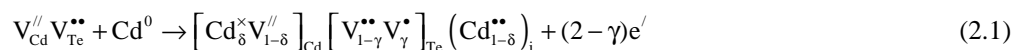
$$\begin{aligned} V_M^{\bullet\bullet}V_X^{\bullet\bullet} + X^0 &= V_M^{\bullet\bullet}X_X^{\bullet\bullet}, \\ (1-\beta)M_{Pb}^{\times}X_X^{\times} + \beta(V_M^{\bullet\bullet}X_X^{\bullet\bullet}) &= \\ &= (M_{1-\beta}^{\times}V_{\beta}^{\bullet\bullet})_M (X_{1-\beta}^{\times}X_{\beta}^{\bullet\bullet})_X = \\ &= (M_{1-\beta}^{\times}V_{\beta}^{\bullet\bullet})_{Pb} X_X^{\times} + 2\beta h'. \end{aligned}$$

Таким чином, надлишок халькогену обумовлює утворення акцепторних рівнів і додаткових дірок, тобто, матеріалу p-типу.

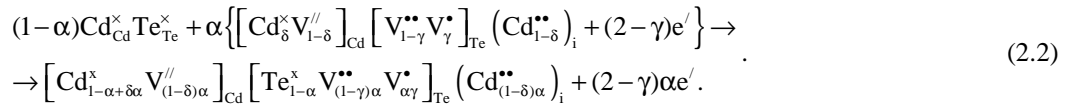
Такий вигляд мають кристалоквазіхімічні формули для випадку простих дефектів – вакансій у катіонній чи аніонній підґратках відповідно. Реальна ж природа дефектної підсистеми набагато складніша.

II. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного кадмію телуриду

За умови, що домінуючими дефектами є міжвузлові атоми кадмію при надлишку металу та міжвузлові атоми телуру при надлишку халькогену кристалоквазіхімічний кластер n-CdTe (надлишок кадмію у межах області гомогенності) запишеться як:

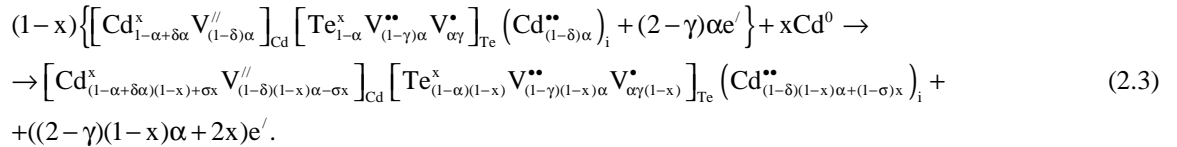


Кристалоквазіхімічна формула n-CdTe:



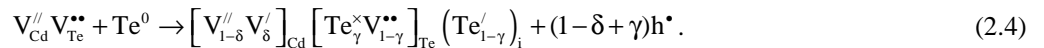
Тут α – початкове відхилення від стехіометрії в бік Cd.

Збільшення вмісту кадмію описується як:

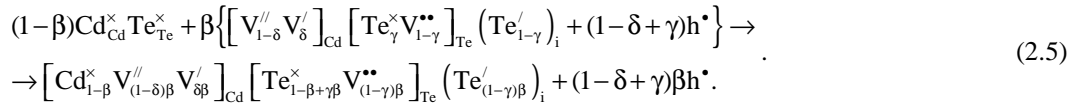


Тут $(\alpha+x)$ – надлишок Cd в межах області гомогенності, δ – коефіцієнт диспропорціювання надстехіометричного кадмію, γ – коефіцієнт диспропорціювання вакансій у аніонній підгратці; e^{\prime} – електрони.

Аналогічно кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p-CdTe (надлишок телуру у межах області гомогенності) описується як:



а кристалоквазіхімічна формула:



Тут β – початкове відхилення від стехіометрії в бік телуру.

Збільшення вмісту телуру описується кристалоквазіхімічним рівнянням:

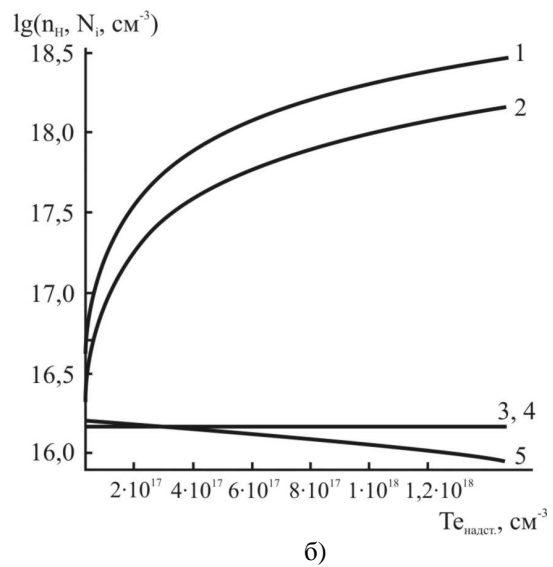
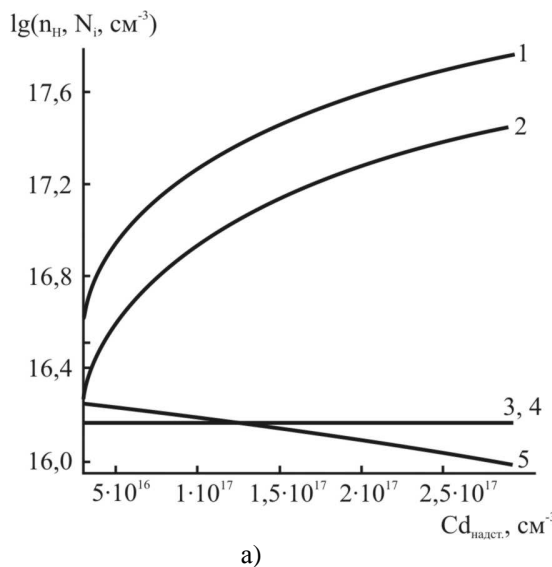


Рис. 1. Розраховані залежності холлівської концентрації носіїв заряду ($1 - n_H$) та концентрації точкових дефектів N_i у кристалах CdTe від вмісту надлишкового кадмію (а) та телуру (б):

- а): 2 – Cd_i^{2+} , 3 – $\text{V}_{\text{Te}}^{1+}$, 4 – $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, 5 – $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$;
 б): 2 – Te_i^{1-} , 3 – $\text{V}_{\text{Cd}}^{1-}$, 4 – $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$, 5 – $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$

$$(1-z)\left\{\left[\text{Cd}_{1-\beta}^{\times} \text{V}_{(1-\delta)\beta}^{\prime\prime} \text{V}_{\delta\beta}^{\prime}\right]_{\text{Cd}} \left[\text{Te}_{1-\beta+\gamma\beta}^{\times} \text{V}_{(1-\gamma)\beta}^{\bullet\bullet}\right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{(1-\gamma)\beta}^{\prime}\right)_i + (1-\delta+\gamma)\beta h^{\bullet}\right\} + z\text{Te}^0 \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\text{Cd}_{(1-\beta)(1-z)}^{\times} \text{V}_{(1-\delta)(1-z)\beta}^{\prime\prime} \text{V}_{\delta\beta(1-z)}^{\prime}\right]_{\text{Cd}} \left[\text{Te}_{(1-\beta+\gamma\beta)(1-z)+\sigma z}^{\times} \text{V}_{(1-\gamma)(1-z)\beta-\sigma z}^{\bullet\bullet}\right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{(1-\gamma)(1-z)\beta+(1-\sigma)z}^{\prime}\right)_i + ((1-\delta+\gamma)(1-z)\beta + 2z)h^{\bullet}$$
(2.6)

Тут $(\beta+z)$ – надлишок телуру в межах області гомогенності; h^{\bullet} – дірки.

Одержані кристалоквазіхімічні формули дають можливість розрахувати концентрацію точкових дефектів та вільних носіїв заряду (n , p) як в n -CdTe, так і p -CdTe відповідно.

Рівняння електронейтральності, згідно (2.3), буде:

$$n + 2\left[\text{V}_{\text{Cd}}^{\prime\prime}\right] = p + 2\left[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}\right] + \left[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet}\right] + 2\left[\text{Cd}_i^{\bullet\bullet}\right], \quad (2.7)$$

де $p = 0$, $n = \alpha(2-\gamma)(1-x) + 2x$,

$$\left[\text{V}_{\text{Cd}}^{\prime\prime}\right] = \alpha(1-\delta)(1-x) - \sigma x, \quad \left[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}\right] = \alpha(1-\gamma)(1-x),$$

$$\left[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet}\right] = \gamma\alpha(1-x), \quad \left[\text{Cd}_i^{\bullet\bullet}\right] = (1-\delta)(1-x)\alpha + (1-\sigma)x.$$

Тоді холлівська концентрація буде:

$$n_H = \alpha(2-\gamma)(1-x) + 2x. \quad (2.8)$$

Для надстехіометрії телуру рівняння електронейтральності, згідно (2.6), буде:

$$n + 2\left[\text{V}_{\text{Cd}}^{\prime\prime}\right] + \left[\text{V}_{\text{Cd}}^{\prime}\right] + \left[\text{Te}_i^{\prime}\right] = p + 2\left[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}\right], \quad (2.9)$$

де $n = 0$, $p = \beta(1-\delta-\gamma)(1-z) + 2z$,

$$\left[\text{V}_{\text{Cd}}^{\prime\prime}\right] = \beta(1-\delta)(1-z), \quad \left[\text{V}_{\text{Cd}}^{\prime}\right] = \beta\delta(1-z),$$

$$\left[\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}\right] = \beta(1-\gamma)(1-z) - \sigma z,$$

$$\left[\text{Te}_i^{\prime}\right] = \beta(1-\gamma)(1-z) + (1-\sigma)z.$$

Холлівська концентрація буде рівною:

$$n_H = \beta(1-\delta+\gamma)(1-z) + 2z. \quad (2.10)$$

Таким чином, діркова провідність кадмій телуриду пов'язана із вакансіями у катіонній підґратці $\text{V}_{\text{Cd}}^{\prime\prime}$ та міжвузловим телуром Te_i^{\prime} , а електронна – із вакансіями у аніонній підґратці $\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$, $\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet}$, а також кадмі-

єм в міжвузлі $\text{Cd}_i^{\bullet\bullet}$ кристалічної структури кадмій телуриду.

У випадку n -CdTe, згідно рис. 1 а, крива 2 зі збільшенням надстехіометричного кадмію зростають значення холлівської концентрації та концентрація міжвузлового кадмію $\text{Cd}_i^{\bullet\bullet}$. Варто відзначити, що при цьому, спостерігається різке зменшення концентрації вакансій кадмію $\text{V}_{\text{Cd}}^{\prime\prime}$ з ростом надлишкового кадмію рис. 1 а, крива 5. Концентрації інших дефектів змінюються незначно рис. 1.

Відповідно для p -типу, як видно з рис. 1, б зі зростанням вмісту надстехіометричного телуру зростають холлівська концентрація носіїв заряду за рахунок збільшення концентрації міжвузлових атомів телуру Te_i^{\prime} (рис. 1, б – крива 2). Зазначимо, при надлишку халькогену спостерігається значне зменшення концентрації вакансій телуру $\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ (рис. 2, а – крива 5).

III. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричних кристалів станум телуриду

Кристалоквазіхімічний кластер p -SnTe (надлишок телуру в межах області гомогенності) за умови існування дво- та чотирьохкратно йонізованих вакансій в катіонній підґратці $\text{V}_{\text{Sn}}^{2-} \rightarrow (\text{V}_{1-z}^{2-})_{\text{Sn}} + (\text{V}_z^{4-})_{\text{Sn}} + 2zh^+$, буде представлений як:

$$\text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet} + \text{Te}^0 \rightarrow \text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2h^{\bullet} \rightarrow \left[\text{V}_{1-z}^{\prime\prime} \text{V}_z^{\prime\prime\prime}\right]_{\text{Sn}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2(1+z)h^{\bullet}. \quad (3.1)$$

а кристалоквазіхімічна формула p -SnTe запишеться

наступним чином:

$$(1-\delta)\text{Sn}_{\text{Sn}}^{\times} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + \delta\left\{\left[\text{V}_{1-z}^{\prime\prime} \text{V}_z^{\prime\prime\prime}\right]_{\text{Sn}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2(1+z)h^{\bullet}\right\} \rightarrow \left[\text{Sn}_{1-\delta}^{\times} \text{V}_{\delta(1-z)}^{\prime\prime} \text{V}_{\delta z}^{\prime\prime\prime}\right]_{\text{Sn}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2\delta(1+z)h^{\bullet}. \quad (3.2)$$

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

На основі кристалоквазіхімічної формули (3.2) 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 (3.2), буде:

$$q_{\text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime}} \left[\text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime}\right] + q_{\text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime\prime}} \left[\text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime\prime}\right] = p. \quad (3.3)$$

Тут:

$$\begin{aligned} p &= 2A\delta(1+z); \\ [V_{Sn}^{//}] &= A\delta(1-z); \\ [V_{Sn}^{///}] &= A\delta z; \\ n_H &= 2A\delta(1+z); \end{aligned} \quad (3.3')$$

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

Результати розрахунку приведено на рис. 3.

Кристалоквазіхімічний аналіз проведених розрахунків (рис. 3) 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 збільшенні вмісту Te змінюються незначно (рис. 3 – крива 3).

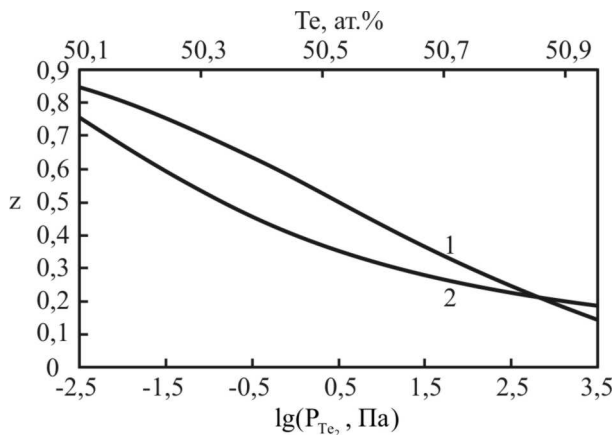


Рис. 2. Залежність коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану вакансій стануму від парціального тиску пари телуру (1) та вмісту телуру (2) в кристалах SnTe при $T = 1000$ К.

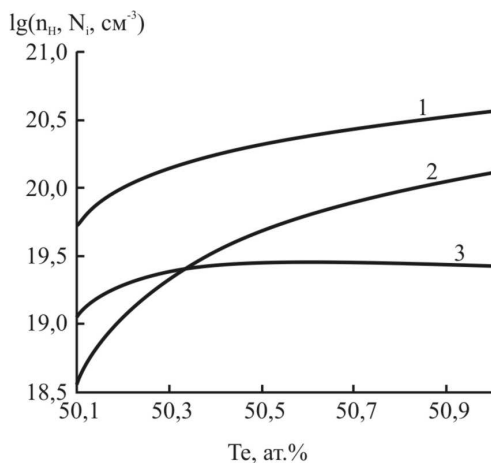


Рис. 3. Залежність концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв струму від атомної частки телуру в кристалах SnTe: 1 – n_H , 2 – V_{Sn}^{2-} , 3 – V_{Sn}^{4-} .

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:

$$N_v = \frac{M_0 \left(\frac{1}{\rho_\pi} - \frac{1}{\rho_x} \right)}{4/3\pi R^3 V_M}, \quad (3.4)$$

де M_0 – формульна маса нестехіометричного SnTe, ρ_π, ρ_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 комірочки (см^3); R – октаедричний радіус атома стануму ($1,52 \text{ \AA}$), V_M – молярний об'єм SnTe ($38,093$ – $37,156 \text{ см}^3$ при $50,0$ – $50,9$ ат.% Te відповідно).

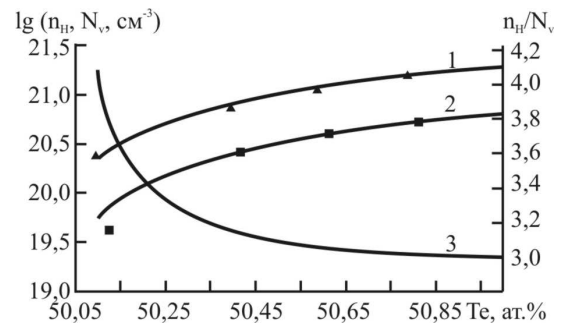


Рис. 4. Залежності концентрації носіїв струму (1– p), концентрації вакансій стануму (2– $N_{V_{Sn}^{2-}}$) та кількості носіїв на одну вакансію (3– $n_H / N_{V_{Sn}^{2-}}$) від вмісту телуру.

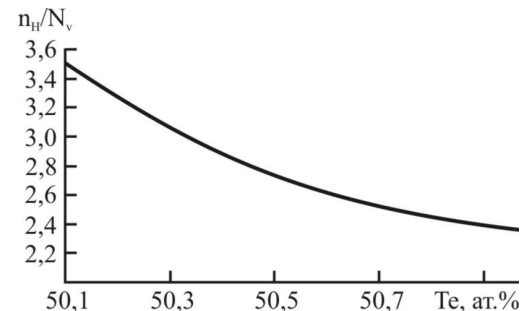


Рис. 5. Теоретично розрахована залежність кількості носіїв, що припадають на одну вакансію стануму ($n_H / N_{V_{Sn}^{2-}}$) від вмісту телуру.

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 (3.3'). Результати експерименту і розрахунків для станум телуриду представлені на рис. 4, 5. Із наведених 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).

IV. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного п्लомбум телуриду

Кристалоквазіхімічна формула $n - PbTe$ (надлишок п्लомбуму у межах області гомогенності) з врахуванням диспропорціювання вакансій у катіонній підгратці буде:

$$(1-\alpha)[Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x] + \alpha\{[Pb_{(1-\gamma)}^{//} V_{\gamma}^{//}]_{Pb} [V_{\gamma}^x V_{1-\gamma}^{**}]_{Te} (Pb_{\gamma}^{**})_i\} \rightarrow [Pb_{1-\alpha}^{x} Pb_{\alpha(1-\gamma)}^{//} V_{\alpha\gamma}^{//}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha\gamma}^x V_{\alpha(1-\gamma)}^{**}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{**})_i \rightarrow [Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma}^{//}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha\gamma}^{**}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{**})_i + 2\alpha(1-\gamma)e' \rightarrow [Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\gamma\delta}^{//}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha\gamma}^{**}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{**})_i + [2\alpha + \alpha\gamma\delta]e' \quad (4.1)$$

Тут: $[V_{\alpha\gamma}^{//}]_{Pb} \rightarrow [V_{\alpha\gamma(1-\delta)}^{//}]_{Pb} + [V_{\alpha\gamma\delta}^{//}]_{Pb} + \alpha\gamma\delta e'$
 $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**} + Pb^0 \rightarrow [Pb_{(1-\gamma)}^{//} V_{\gamma}^{//}]_{Pb} V_{Te}^{**} (Pb_{\gamma}^x)_i \rightarrow [Pb_{(1-\gamma)}^{//} V_{\gamma}^{//}]_{Pb} [V_{\gamma}^x V_{1-\gamma}^{**}]_{Te} (Pb_{\gamma}^{**})_i$

Аналогічно кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного $p-PbTe$ (надлишок телуру у ме-

жах області гомогенності) описується як

$$(1-\beta)[Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x] + \beta\{[V_{(1-\gamma)}^{//} V_{\gamma}^{//}]_{Pb} (Te_{\gamma}^x)_i\} \rightarrow [Pb_{1-\beta}^x V_{\beta}^{//}]_{Pb} [Te_{1-\beta}^x Te_{\beta(1-\gamma)}^{**} V_{\beta\gamma}^{**}]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i \rightarrow [Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{//}]_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**}]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + [2\beta(1-\gamma) - \beta\delta]h^* \quad (4.2)$$

Тут $[V_{\beta}^{//}]_{Pb} \rightarrow [V_{\beta(1-\delta)}^{//}]_{Pb} + [V_{\beta\delta}^{//}]_{Pb} + \beta\delta e'$.

а $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**} + Te^0 \rightarrow V_{Pb}^{//} [V_{(1-\gamma)}^{//} V_{\gamma}^{//}]_{Te} (Te_{\gamma}^x)_i$ – кластер.

Таким чином, діркова провідність п्लомбум телуриду пов'язана із вакансіями у катіонній $V_{Pb}^{//}$, $V_{Pb}^{//}$ (4.1), а електронна – у аніонній V_{Te}^{**} (4.2) підгратках кристалічної структури п्लомбум телуриду.

Одержані кристалоквазіхімічні формули (4.1) і

(4.2) дають можливість розрахувати концентрацію точкових дефектів у катіонній та аніонній підгратках і вільних носіїв заряду (n , p) як у $n-PbTe$, так і $p-PbTe$ відповідно.

Рівняння електронейтральності для (4.1):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{//}} [V_{Pb}^{//}] + q_{V_{Pb}^{//}} [V_{Pb}^{//}] = q_p p + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}] + q_{Pb_i^{**}} [Pb_i^{**}], \quad (4.3)$$

де $p = 0$, $n = A(2\alpha + \alpha\gamma\delta)$, $[V_{Pb}^{//}] = A\alpha\gamma(1-\delta)$, $[V_{Pb}^{//}] = A\alpha\gamma\delta$, $[V_{Te}^{**}] = A\alpha$,

$[Pb_i^{**}] = A\alpha\gamma$, $q_n = q_{V_{Pb}^{//}} = q_p = 1$, $q_{V_{Pb}^{//}} = q_{V_{Te}^{**}} = q_{Pb_i^{**}} = 2$.

де Z – число структурних одиниць (молекул) в елементарній комірниці ($Z=4$).

$$\text{Тут} \quad A = \frac{2Z}{a^3} \alpha.$$

a – параметр елементарної комірки.

Тоді холлівська концентрація $n_H = n - p$ буде:

$$n_H = A(2\alpha + \alpha\gamma\delta). \quad (4.4)$$

Для надстехіометрії телуру рівняння електронейтральності згідно (4.2) буде:

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{//}} [V_{Pb}^{//}] + q_{V_{Pb}^{//}} [V_{Pb}^{//}] = q_p p + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}], \quad (4.5)$$

де $q_n = q_{V_{Pb}^{//}} = q_p = 1$, $q_{V_{Pb}^{//}} = q_{V_{Te}^{**}} = 2$.

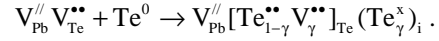
$n = 0$, $p = 2A\beta(1-\gamma) - A\beta\delta$, $[V_{Pb}^{//}] = A\beta(1-\delta)$, $[V_{Pb}^{//}] = A\beta\delta$, $[V_{Te}^{**}] = A\beta\gamma$.

Холлівська концентрація $n_H = n - p$ буде:

$$n_H = 2A\beta(1 - \gamma) - A\beta\delta. \quad (4.6)$$

Для n-PbTe процес самолегування телуром опи-

шується наступним чином:



$$\begin{aligned} & (1-x) \{ [Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)}'' V_{\alpha\gamma\delta}']_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\gamma\delta)e' \} + x \{ V_{Pb}'' [Te_{1-\gamma}^{**} V_{\gamma}^{**}]_{Te} (Te_{\gamma}^x)_i \} \rightarrow \\ & \rightarrow [Pb_{(1-\alpha\gamma)(1-x)}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)(1-x)+x}'' V_{\alpha\gamma\delta(1-x)}']_{Pb} [Te_{(1-\alpha)(1-x)+(1-\gamma)x}^x V_{\alpha(1-x)+\gamma x}^{**}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma(1-x)}^{**})_i (Te_{\gamma x}^x)_i + \\ & + (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x)e' + 2(1-\gamma)xh'. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Рівняння електронейтральності для (4.7):

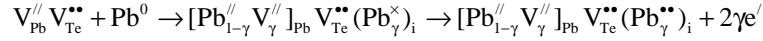
$$q_n n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}''] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] = q_p p + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}] + q_{Pb_i^{**}} [Pb_i^{**}], \quad (4.8)$$

де $p = 2Ax(1 - \gamma)$, $n = A(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1 - x)$, $[V_{Pb}''] = A((\alpha\gamma(1 - \delta)(1 - x) + x))$, $[V_{Pb}'] = A\alpha\gamma\delta(1 - x)$, $[V_{Te}^{**}] = A(\alpha(1 - x) + \gamma x)$, $[Pb_i^{**}] = A\alpha\gamma(1 - x)$, $q_n = q_{V_{Pb}'} = q_p = 1$, $q_{V_{Pb}''} = q_{V_{Te}^{**}} = q_{Pb_i^{**}} = 2$.

Холлівська концентрація у цьому випадку буде:

$$n_H = A[(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1 - x) - 2x(1 - \gamma)]. \quad (4.9)$$

Для випадку п्लомбум телуриду з переважаючою дірковою провідністю при легуванні п्लомбумом отримаємо:



$$\begin{aligned} & (1-x) \{ [Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}'' V_{\beta\delta}']_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**}]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)h' \} + x \{ [Pb_{1-\gamma}'' V_{\gamma}'']_{Pb} V_{Te}^{**} (Pb_{\gamma}^{**})_i + 2\gamma e' \} \rightarrow \\ & \rightarrow [Pb_{(1-\beta)(1-x)+(1-\gamma)x}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+\gamma x}'' V_{\beta\delta(1-x)}']_{Pb} [Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x V_{\beta\gamma(1-x)+x}^{**}]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i (Pb_{\gamma x}^{**})_i + \\ & + (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x)h' + 2xe'. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Рівняння електронейтральності буде мати вигляд: $q_n n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}''] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] = q_p p + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}] + q_{Pb_i^{**}} [Pb_i^{**}]$, (4.11)

де $q_n = q_{V_{Pb}'} = q_p = 1$, $q_{V_{Pb}''} = q_{V_{Te}^{**}} = q_{Pb_i^{**}} = 2$.

$n = 2Ax$, $p = A(\beta(1 - \gamma) - \beta\delta)$, $[V_{Pb}''] = A(\beta(1 - \delta)(1 - x) + \gamma x)$, $[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1 - x)$, $[V_{Te}^{**}] = A(\beta\gamma(1 - x) + x)$, $[Pb_i^{**}] = A\gamma x$.

Холлівська концентрація $n_H = n - p$:

$$n_H = A[2x - \beta(1 - \gamma) + \beta\delta]. \quad (4.12)$$

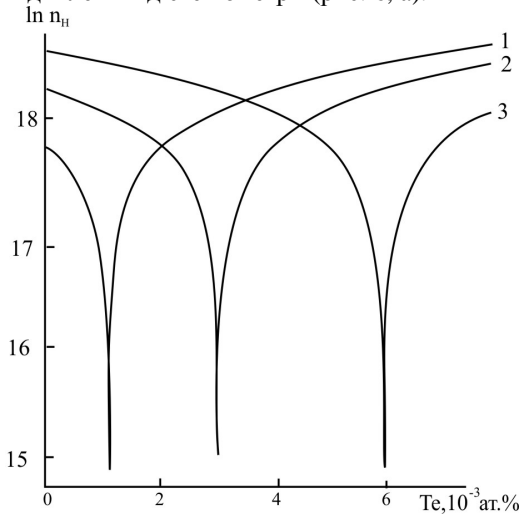
Результати розрахунків концентрації дефектів (N), носіїв заряду (n, p) і холлівської концентрації (n_H) вказують на те, що у випадку n-PbTe:Pb із збільшенням надстехіометричного п्लомбуму (α) зростають значення холлівської концентрації (n_H), концентрації вільних носіїв заряду (n) та концентрації таких дефектів, як одно- і двозарядні вакансії п्लомбуму (V_{Pb}' , V_{Pb}''), міжвузлові атоми п्लомбуму (Pb_i^{**}); концентрація двозарядних вакансій телуру (V_{Te}^{**}) змінюється незначно. Зі зростанням величини диспропорціонування (δ) збільшується концентрація міжвузлового п्लомбуму, одно- і двозарядних вакансій п्लомбуму; значення холлівської концентрації носіїв заряду; концентрації вільних носіїв струму та вакансій Телуру практично залишається

без змін. Із збільшенням вмісту міжвузлового п्लомбуму (γ) зростають концентрації одно- і двозарядних вакансій п्लомбуму. Зміна холлівської концентрації носіїв заряду, концентрації вільних носіїв струму і вакансій телуру незначна. Концентрації міжвузлового п्लомбуму, одно- і двозарядних вакансій п्लомбуму є малі в порівнянні з концентраціями вільних носіїв струму і вакансій телуру.

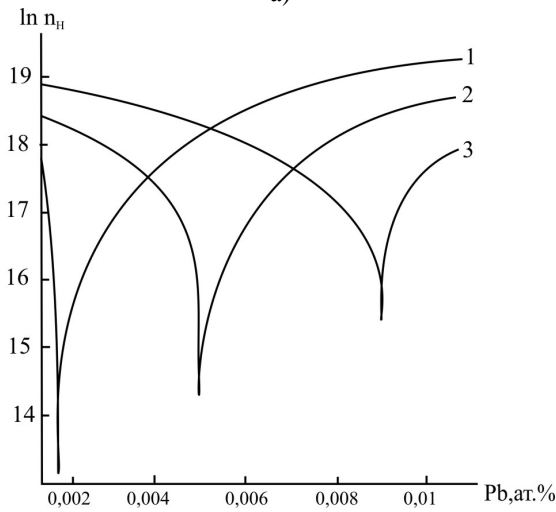
Відповідно для р-типу із зростанням вмісту надстехіометричного телуру зростають холлівська концентрація носіїв заряду, концентрація вільних носіїв струму та концентрації одно- і двозарядних вакансій п्लомбуму і вакансій телуру. Із збільшенням величини диспропорціонування вакансій у катіонній підгратці зменшується холлівська концентрація носіїв заряду та концентрація вільних носіїв, зростають концентрації однозарядних вакансій п्लомбуму, а концентрації двозарядних вакансій п्लомбуму і Телуру залишаються без змін. Із зрос-

танням вмісту міжвузлого телуру зменшуються холлівська концентрація носіїв заряду і концентрація вільних носіїв струму, зростає концентрація однозарядних вакансій плумбуму; концентрації двозарядних вакансій плумбуму і телуру змінюються незначно. Концентрації однозарядних вакансій плумбуму і двозарядних вакансій телуру є незначними в порівнянні з концентраціями вільних носіїв струму і двозарядних вакансій плумбуму.

Цікавим є те, що у випадку самолегування для n-PbTe графік залежності холлівської концентрації від відхилення від стехіометрії зміщується в бік більших концентрацій телуру для різних початкових відхилень від стехіометрії (рис. 6, а).



а)



б)

Рис. 6. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) самолегованих n-PbTe (а) і p-PbTe (б) від вмісту надстехіометричного елементу Te і Pb для різного початкового відхилення від стехіометрії – α , ат % Pb: 0,001 (1), 0,003 (2), 0,006 (3) (а); β , ат % Te: 0,001 (1), 0,005 (2), 0,009 (3) (б).

Відповідно для p-PbTe графік залежності холлівської концентрації від відхилення від стехіометрії зміщується в бік більших концентрацій плумбуму для різних значень початкових відхилень від стехіометрії (рис. 6, б).

При реалізації механізму заміщення і вкорінен-

ня телуру в міжвузля для n-PbTe n-p- перехід зміщується в бік більших концентрацій халькогену (рис. 7)

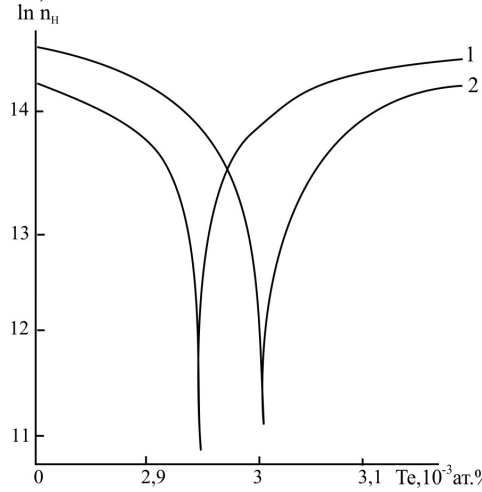


Рис. 7. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для n-PbTe:Te від концентрації домішки при різних механізмах легування: 1 – заміщення телуром аніонних вакансій; 2 – заміщення і вкорінення телуру у міжвузля.

Висновки

1. Зроблено аналіз різних підходів запису хімічних формул бінарних сполук. Показано переваги кристалоквазіхімічного підходу над кристалохімічним і, особливо, хімічними формами аналізу сполук із перемінним складом.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричних кристалів n-CdTe: Cd та p-CdTe: Te, визначено вид і зарядовий стан домінуючих дефектів та їх залежність від характеру та величини відхилення від стехіометричного складу.
3. На основі кристалоквазіхімічних формул для p-SnTe: Te розраховано величину коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану катіонних вакансій від вмісту телуру та визначено залежності концентрації точкових дефектів з урахуванням диспропорціонування зарядового стану вакансій стануму від парціального тиску пари телуру та величини відхилення від стехіометрії. Показано, що якщо при незначному відхиленні від стехіометрії на боці телуру переважають чотиризарядні вакансії стануму V_{Sn}^{4-} , то збільшення його вмісту веде до росту концентрації двозарядних вакансій V_{Sn}^{2-} .
4. Для нестехіометричних n-PbTe: Pb і p-PbTe: Te та самокомпенсованих кристалів n-PbTe: Pb і p-PbTe: Te із складним спектром точкових дефектів V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{-} , V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} ; V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{-} , V_{Te}^{2+} , Te_i^0 на основі кристалоквазіхімічних формул розраховано їх залежності від відхилення від стехіометричного складу та виявленої їх перерозподіл як у катіонній так і у аніонній

підгратках.

Робота виконана у рамках наукових проектів Держкомінформ України (державний реєстраційний номер 0110U007675) та МОН України (державний реєстраційний номер 0110U006768).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор

Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Прокопів В.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Галушак М.О. – доктор фізико-математичних наук, проректор з навчально-педагогічної роботи, професор.

- [1] Ю.М. Иванов, В.А. Лейбов, А.В. Ванюков. Область гомогенности теллурида кадмия // *Рефераты, доклады и сообщения XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. Наука, М. **1**. сс. 50-51 (1981).
- [2] R.F. Vrebrick, A.J. Strauss // *J. Chem. Phys.* **41**(1), p. 197 (1964).
- [3] В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. *P-T-x-диаграммы состояния системы металл-халькоген*. Наука, М. 207 с. (1987).
- [4] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*. Высшая школа, М. (1982).
- [5] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. (1969).
- [6] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плаї, Івано-Франківськ (2000).
- [7] Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.В. Горічок, Н.Д. Фреїк. Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Том III. *Сполуки $A^{IV}B^{VI}$. Частина I. Кадмій телурид: монографічний збірник*. Видав. Ів.-Франк. нац. техн. ун-ту нафти і газу, Івано-Франківськ. 394 с. (2010).
- [8] Д.М. Фреїк, В.Ф. Пасічняк, В.В. Борик, Б.С. Дзундза, О.Л. Соколов. *Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Том I. Кристали $A^{IV}B^{VI}$* . Видав.-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ 338 с (2007).
- [9] С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 131-133 (2000).
- [10] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(2), сс. 366–373 (2007).
- [11] Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, Л.Д. Юрчишин, Л.Й. Межиловська. Точкові дефекти і зарядовий стан катіонних вакансій у кристалах SnTe, GeTe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**(2), сс. 381-385 (2010).
- [12] С.С. Лісняк. Кристаллоквазіхімічна модель дослідований в хімії твердого тіла // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).

D.M. Freik¹, V.V. Prokopiv (Jr)¹, M.O. Galuschak²

Crystal Chemical Models of Defect Formation in CdTe, SnTe, PbTe Nonstoichiometric Crystals

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University

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

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,

15, Carpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The analysis of crystal-quasichemical formulas which determine defective subsystems (own point defects and their complexes) in cadmium, tin and lead telluride nonstoichiometric crystals are done. Dependences of defect concentration and Hall concentration of current carriers on character and size of deviation from stoichiometric composition are represented. Kind and charge state of dominant point defects at different deviations from stoichiometry and conditions of realization of thermodynamic n-p-(p-n)-transitions accordingly are specified.

Key words: crystal-quasichemical, point defects, Cadmium Telluride, Tin Telluride, Lead Telluride .