

УДК 535.3, 535.5

Л.Й. Межиловська, І.М. Іванишин, С.С. Лісняк, В.В. Борик, М.Г. Павликівська Зарядовий стан індію і атомні дефекти у твердих розчинах SnTe-InTe

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

Методом кристалоквазіхімії проаналізовано можливі механізми утворення твердого розчину у системі SnTe-InTe. Показано, що у кристалічній ґратці SnTe атоми індію перебувають у двох зарядових станах In^+ і In^{3+} .

Ключові слова: телурид олова, телурид індію, дефекти, зарядовий стан.

Стаття постуила до редакції 10.11.2001; прийнята до друку 12.02.2002.

I. Вступ

Природа твердих розчинів у системі SnTe-InTe, не дивлячись на детальні дослідження [1-6], до цього часу залишається дискусійною.

Телурид олова відноситься до фази перемінного складу, зміщеної на бік надлишку телуру [7, 8]. Наявність широкої області гомогенності (до ~ 1 ат.% Te) обумовлює р-тип провідності і високу концентрацію дірок (10^{20} - 10^{21} см^{-3}) [9]. Телурид олова кристалізується в структурі типу NaCl, параметр ґратки якої зменшується із збільшенням вмісту телуру в границях області гомогенності [3]. Останнє підтверджує те, що дефектами нестехіометричного SnTe є вакансії олова (V_{Sn}'') – октаедричні порожнини (ОП) у щільній упаковці атомів телуру. Тетраедричне щільне оточення атомів Te характеризується тетраедричними порожнинами (ТП), які у стехіометричному SnTe є незайнятими.

InTe має об'ємоцентровану тетрагональну ґратку типу TlSe із параметрами: $a = 8,437$ Е; $c = 7,136$ Е. У кристалічній ґратці InTe є атоми індію двох сортів. Атоми In I оточені у тетрагональній позиції 8 атомами Te на відстані 3,53 Е. Атоми In II – тетраедрично оточені 4 атомами Te із най-

меншими відстанями 2,84 Е [4].

Згідно результатів досліджень [1-5] виявлено, що межа області гомогенності твердих розчинів SnTe-InTe простягається до ~ 35 мол.% InTe. При цьому концентрація основних носіїв зростає із збільшенням вмісту легуючої домішки (рис. 1 – криві 1, 2) [1,10], що вказує на виключно акцепторну дію атомів індію. Параметр ґратки твердого розчину при цьому зменшується (рис. 1. – крива 3), що підтверджує процес генерування вакансій у кристалічній структурі основної матриці. Автори робіт [2-5], деталізуючи концентраційні залежності в межах області гомогенності, виділяють три характерні інтервали: 0-0,4; 0,4-3,0 і 3,0-35 мол.% InTe. В інтервалі розбавлених твердих розчинів (до $\sim 0,4$ мол.%) концентрація носіїв росте і індію виступає як акцептор (рис. 2 – крива 1). Для 0,4-3,0 мол.% InTe має місце деяке зменшення концентрації дірок, тобто індію проявляє донорний характер (рис. 2 – крива 1). Зміни параметра ґратки у концентраційному інтервалі 0-3 мол. % InTe несуттєві (рис. 2 – крива 2). У третьому концентраційному інтервалі індію знову проявляє акцепторні властивості і концентрація дірок

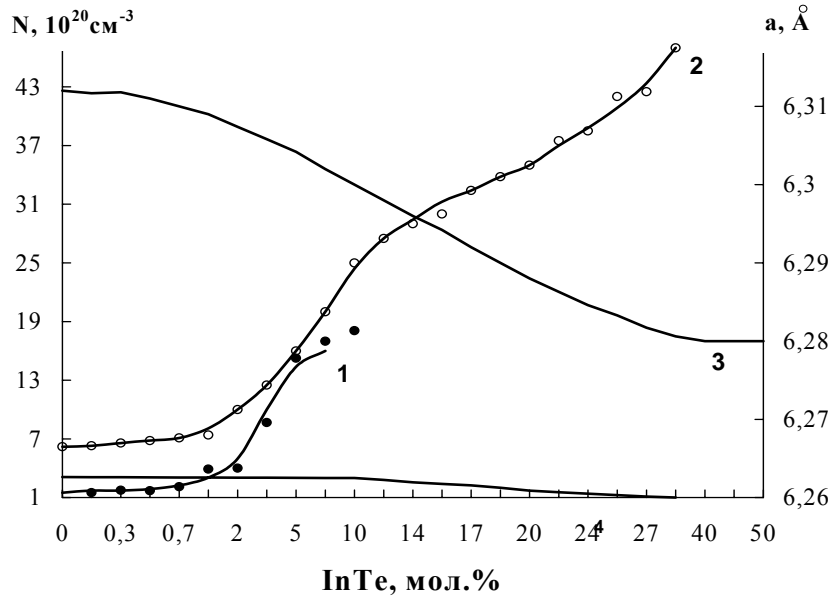


Рис 1. Залежність концентрації дірок (р – 1,2) і параметра ґратки (а – 3) твердих розчинів SnTe-InTe від вмісту InTe: ○ – дані роботи [1]; • – дані роботи [10].

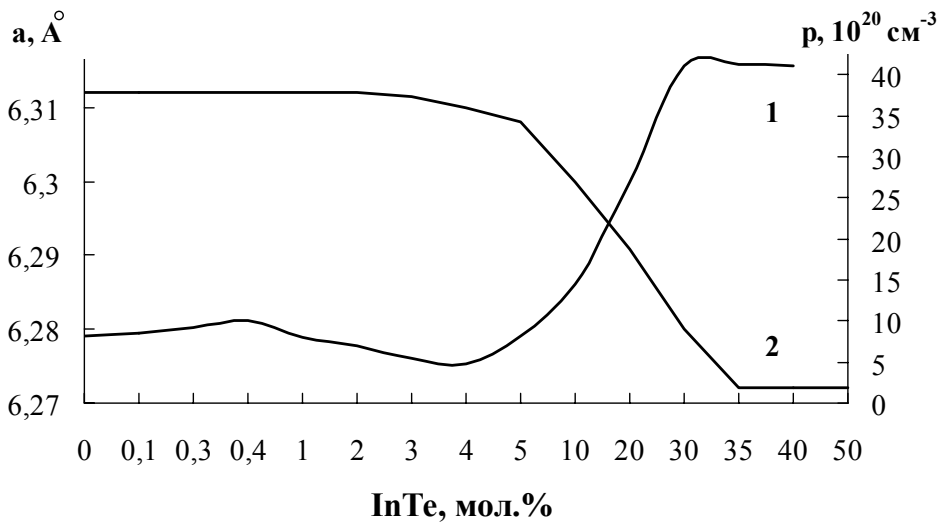


Рис. 2. Залежність концентрації дірок (крива 1) і параметра ґратки (крива 2) за роботою [4].

зростає (рис. 2 – крива 1), а параметр ґратки зменшується (рис. 2 – крива 2).

У даній роботі на основі кристалоквазі-хімічного підходу [11] розглянуто можливі механізми утворення твердих розчинів SnTe-InTe та формування у них дефектної підсистеми.

II. Кристалоквазіхімічний опис процесу легування

В основу методу покладена суперпозиція кристалохімічного складу легуючої сполуки і антиструктури основної матриці [11]. Розглянемо різні моделі утворення твердого розчину SnTe-InTe:

атоми індію заміщають атоми олова у ву-

злах кристалічної ґратки, заповнюючи катіонні вакансії, тобто октаедричні порожнини ($\text{In} \rightarrow \text{ОП}$, механізм А);

In^+ займає октаедричні порожнини підґратки телуру ($\text{In}^+ \rightarrow \text{ОП}$), а In^{3+} – тетраедричні ($\text{In}^{3+} \rightarrow \text{ТП}$) (механізм В).

Сполуку $\text{In}^{2+}\text{Te}^{2-}$, згідно з вищевказаними

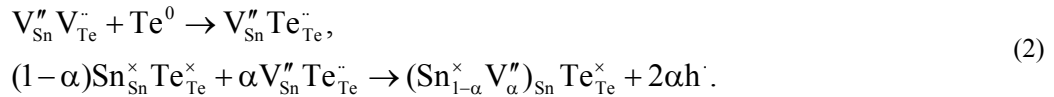
міркуваннями можна представити у вигляді $\text{In}^{2+}\text{Te}^{2-} \rightarrow (\text{In}_{0,5}^+ \text{In}_{0,5}^{3+})\text{Te}^{2-}$. У випадку механізму (А) при накладанні даного кристалохімічного складу на антиструктуру монотелуриду олова $V_{\text{Sn}}'' V_{\text{Te}}''$ отримаємо кристалоквазіхімічний кластер



де $V_{\text{Sn}}'' - V_{\text{Te}}''$ – двократнозаряджені негативна вакансія олова і позитивна вакансія телуру.

Кристалоквазіхімічне представлення

нестехіометричного телуриду олова з надлишком телуру в границях області гомогенності описується такими рівняннями:



Тут h' – відхилення від стехіометрії.

Як бачимо з (2), нестехіометрія монотелуриду олова пов'язана з надлишком телуру і обумовлена катіонними вакансіями V_{Sn}'' .

Суміщення даного кристалоквазіхімічно-

го кластеру із основною матрицею у розрахунку на 1 моль сполуки описується наступним рівнянням

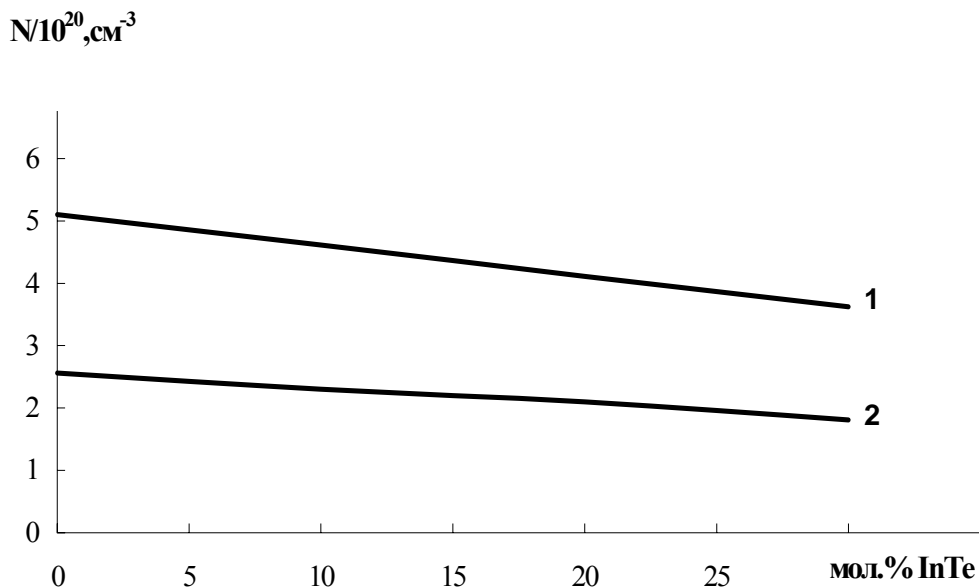
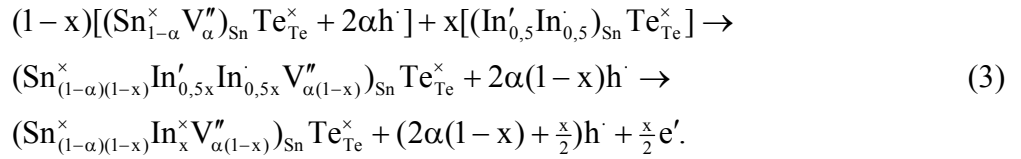
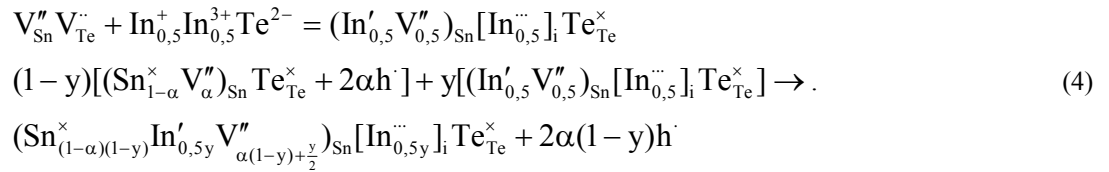


Рис. 3. Концентрація вакансій (крива 2) і носіїв заряду (крива 1) при механізмі заміщення.

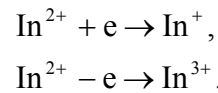


Згідно (3), заміщення в катіонній підґратці $\text{In} \rightarrow \text{Sn}$ призводить до зменшення кількості катіонних вакансій і концентрації дірок ($2\alpha(1-x)$). У випадку механізму (B)

процеси дефектоутворення описуються такими кристалоквазіхімічними рівняннями:



При даному механізмі утворення твердого розчину спостерігається зростання концентрації катіонних вакансій за рахунок вкорінення атомів індію (згідно принципу Ле Шательє).



Беручи до уваги октаедричні та тетраедричні радіуси порожнин кристалічного SnTe у щільній упаковці підґратки телуру ($R_{\text{оп}} = 1,58 \text{ \AA}$ і $R_{\text{тп}} = 1,37 \text{ \AA}$) [9] і радіуси In^+ (1,65 E) та In^{3+} (1,27 E) можна стверджувати, що In^+ буде заповнювати октаедричні порожнини, займаючи положення олова, а In^{3+} – тетраедричні порожнини, що описується рівнянням (4). При дуже малих концентраціях InTe вкорінення In^{3+} в тетраедричні порожнини не викликає великих спотворень кристалічної ґратки (рис. 1 – крива 3; рис. 2 –

III. Аналіз результатів досліджень

На основі даних експерименту (рис. 1, 2), а також кристалоквазіхімічних рівнянь можна прийти до таких висновків.

Акцепторна дія InTe в SnTe пояснюється тим, що In^{2+} розчиняється в стані In^+ , а донорна – в стані In^{3+} згідно:

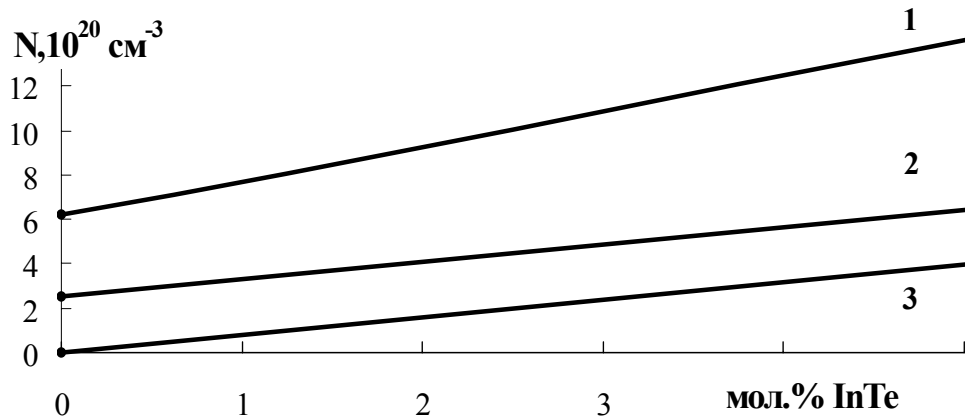


Рис. 4. Концентрація носіїв заряду (крива 1), вакансій олова (крива 2) та вкорінених атомів In (крива 3) при врахуванні різної локалізації атомів індію.

крива 1). Крім того, на початкових стадіях не відбувається взаємодія між власними і домішковими дефектами. Це дає можливість

припустити, що входження In і Te відбувається незалежно одне від одного. Тоді на основі рівняння (4) отримаємо:

$$(\text{Sn}_{(1-\alpha)(1-y)}^{\times} \text{In}_{0,5y}^{\times} \text{V}_{\alpha(1-y)+\frac{y}{2}}^{\prime\prime})_{\text{Sn}} [\text{In}_{0,5y}^{\times}]_{\text{I}} \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + [2\alpha(1-y) + y] h^{\cdot} \quad (5)$$

Як бачимо, при цьому відбувається зростання концентрації носіїв р-типу, що свідчить про акцепторну дію InTe в SnTe на початкових стадіях легування (рис. 4).

Наявність великої кількості власних точкових дефектів (заряджених вакансій олова) і домішкових атомів вкорінення (In^{3+} в ТП)

може обумовити взаємодію цих дефектів з утворенням нейтральних комплексів In_2Te_3 зі структурою ZnS із залученням додаткових вакансій, які утворилися внаслідок побудови телуrom аніонної підґратки, що описуватиметься рівнянням:

$$(\text{Sn}_{(1-\alpha)(1-y)}^{\times} \text{In}_{0,5y}^{\times} \text{V}_{\alpha(1-y)}^{\prime\prime})_{\text{Sn}} [(\text{In}_{0,5y}^{\times} \text{V}_{0,5y}^{\prime\prime}) \text{Te}_y^{\times}]_{\text{c}} \text{Te}_{1-y}^{\times} + 2\alpha(1-y) h^{\cdot} + \frac{y}{2} e^{\prime} \quad (6)$$

Отже, при зв'язуванні In^{3+} в комплекси спостерігається зменшення кількості вакансій в катіонній підґратці, а також концентрації носіїв заряду, що свідчить про донорний характер дії телуриду індію в основній матриці (рис. 5).

При подальшому збільшенні концентрації InTe утворення комплексів In_2Te_3 стає чого не спостерігається на експерименті. Отже, можна припустити, що більшість

неможливим у зв'язку з недостатньою кількістю вакансій, необхідних для комплексоутворення, а також внаслідок зменшення ступеня відхилення від стехіометрії за рахунок заповнення катіонних вакансій іонами In^+ . Крім того, вкорінення індію в дуже великих кількостях призводить до значного спотворення кристалічної ґратки, атомів індію заповнюють октаедричні порожнини підґратки телуру, утворюючи ком-

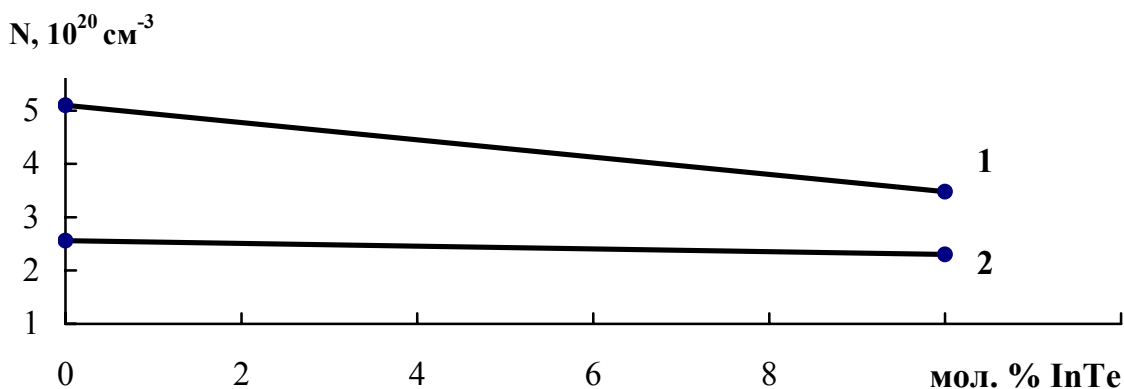


Рис. 5. Концентрація носіїв заряду (крива 1) та вакансій (крива 2) при утворенні комплексів In_2Te_3 .

плекси InTe ($[In'_{0,5}In_{0,5}]Te$), які не впливають на концентрацію носіїв заряду. Отже, основний вклад в провідність вносять атоми індію в тетраедричних порожнинах. Концентрація носіїв при цьому зростатиме, що говорить про акцепторну дію InTe.

Реалізація прямого заміщення In^+ і In^{3+} октаедричних порожнин щільної упаковки атомів Te у структурі SnTe згідно схеми, яку представляє рівняння (2) мало ймовірна, оскільки призводить до зменшення концентрації дірок (рис. 3 – крива 2), що суперечить результатам експерименту (рис. 1, 2 – крива 3)

IV. Висновки

1. Утворення твердого розчину SnTe-InTe відбувається за двома механізмами: заміщення в катіонній підґратці індієм вакансій олова і вкорінення атомів індію.

2. Атоми індію у кристалічній ґратці SnTe перебувають у двох зарядових станах In^+ і In^{3+} .

3. Атоми In^+ , розміщені в октаедричних порожнинах підґратки телуру, беруть участь в утворенні комплексів InTe.

4. Атоми In^{3+} при відповідному співвідношенні домішкових атомів і катіонних вакансій займають тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Te кристалічної структури SnTe з утворенням комплексів In_2Te_3 .

Л.Й. Межиловська – к.ф.-м.н., доцент;

І.М. Іванишин – аспірант;

С.С. Лісняк – д.х.н., професор;

В.В. Борик – аспірант,

М.Г. Павликівська – студент.

- [1] 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).
- [2] 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).
- [3] Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . За заг. ред. Фреїка Д.М. – Івано-Франківськ: Плай. – 164 с. (1999)
- [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_2Te_3 в SnTe // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **11** (9), сс. 1702–1703 (1975).
- [6] Рогачева Е.И., Дзюбенко Н.И., Лаптев С.А., Косевич В.М., Объедков А.Г. Влияние индия на свойства SnTe с различной степенью отклонения от стехиометрии // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **19** (4), сс. 573–577 (1983).
- [7] Дзюбенко Н.И., Рогачева Е.И., Косевич В.М., Лаптев С.А., Аранкин А.В. Влияние индия, галлия, сурьмы и висмута на свойства теллурида олова // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **19** (9), сс. 1457–1461 (1983).
- [8] С.С. Лісняк. Кристаллоквазіхімічна модель досліджень в хімії твердого тіла // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **29** (9), сс. 1913–1917 (1992).
- [9] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы / *Кристаллография*, **21** (4), сс. 752–758 (1976).

L.Y. Mezhylovska, I.M. Ivanyshyn, S.S. Lisnyak, V.V. Boryk, M.G. Pavlykivska

Charge State of Indium and Atomic Defects in Solid Solution SnTe-InTe

*Physics-Chemistry Institute at the Vasil Stefanik Precarpathian University
57, Shevchenko St., 76000, Ivano-Frankivsk, tel.: 03422-596082, E-mail: irvan@rambler.ru*

By the crystalloquasichemical method the analysis of probable mechanisms of solid solution formation in SnTe-InTe system is given. It is shown, that in SnTe crystal lattice the Indium atoms are in two charging states In^+ and In^{3+} .