

УДК 535.3, 535.5

І.М. Іванишин

Механізми утворення твердих розчинів SnTe-GaTe і SnTe-Ga₂Te₃ та їх дефектна підсистема

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

Методами кристалоквазіхімії зроблено аналіз механізмів утворення твердих розчинів квазібінарних систем SnTe-GaTe і SnTe-Ga₂Te₃ на основі кристалічної структури телуриду олова.

Показано, що при легуванні SnTe сполукою GaTe реалізуються одночасно як механізми вкорінення галію у тетраедричні порожнини (на початкових стадіях з утворенням структури цинкової обманки), так і заміщення галієм атомів олова. У системі SnTe-Ga₂Te₃ утворення твердого розчину відбувається за механізмом вкорінення з утворенням комплексів Ga₂Te₃.

Ключові слова: телурид олова, телурид галію, дефекти, октаедричні і тетраедричні порожнини.

Стаття поступила до редакції 13.09.2002; прийнята до друку 21.10.2002

I. Вступ

До числа актуальних проблем сучасного матеріалознавства слід віднести дослідження дефектної структури нестехіометричних сполук, вплив само- та домішкового легування на ступінь відхилення від стехіометрії, процеси упорядкування нестехіометричних дефектів і їх взаємодію з домішковими дефектами, особливостей механізмів утворення твердих розчинів на основі сполук перемінного складу. Не дивлячись на багаторічне вивчення цих питань для сполук A^{IV}B^{VI}, вони залишаються ще далекими від вирішення.

Сполука SnTe у силу вигідного поєднання ряду факторів: широка область гомогенності, кубічна ґратка, висока ступінь дефектності ґратки [1], є зручним модельним об'єктом для вивчення ролі процесів дефектоутворення. В завдання даної роботи входили: розробка модельних уявлень про механізм утворення твердих розчинів у системах Sn-Ga-Te; інтерпретація експериментальних залежностей "склад-властивість" на основі їх, співставлення з результатами теоретичних оцінок і розрахунків, які базуються на цих уявленнях.

II. Кристалічна структура і властивості SnTe, GaTe і Ga₂Te₃ і твердих розчинів на їх основі

При дослідженні діаграми стану системи Sn-Te знайдено одну сполуку SnTe, що конгруентно

плавиться при 700 °С. Максимум на кривій плавкості ($T_{\text{пл}}^{\text{max}} = 805,9 \text{ } ^\circ\text{C}$) не співпадає зі стехіометричним складом, а відповідає 50,4 ат. % Te (кристалохімічна формула Sn_{0,984}Te). Монотелурид олова є фазою змінного складу із широкою (~1 ат.%) односторонньою областю гомогенності [2]. SnTe кристалізується в структурі типу NaCl (пр. гр. Fm3m – O_n⁵), в якій атоми олова заповнюють октаедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру, координаційне число для атомів обох сортів дорівнює 6, кількість атомів в елементарній ґратці – 8. Сполука SnTe відноситься до напівпровідників із змішаним типом зв'язку (доля іонності становить ~75%). Валентні s- і p-рівні олова (E_p = 1,1 eV, E_s = 0,9 eV) розміщені приблизно на 1 eV вище валентного рівня телуру і, згідно критерію внутріатомної взаємодії, він проявляє "зонні властивості". Можна вважати, що олово в сполуці з телуром проявляє себе як дво- і як чотиривалентне [3, 4].

В результаті дослідження системи Ga-Te виявлено утворення сполук GaTe (T_{пл} = 835 °С) і Ga₂Te₃ (T_{пл} = 810 °С). Область гомогенності Ga₂Te₃ при 780 °С складає 59,5-60,0 ат. % Te. Область гомогенності GaTe повністю зміщена в бік галію і не включає стехіометричного складу. GaTe існує у двох модифікаціях: типу GaS (β-GaTe) і α-GaTe. α-GaTe має моноклінну ґратку (пр. гр. P2₁), в ґратці знаходиться 12 формульних одиниць. β-GaTe кристалізується в гексагональній шаруватій структурі (пр. гр. P6₃/mmc – D_{6h}⁴), в якій атоми Ga і Te розміщуються шарами, перпендикулярними осі c з послідовністю Te-Ga-Ga-Te. При цьому три атоми Te одного шару й атоми Ga' через шар, утворюють

тетраедр навколо інших Ga'' . В свою чергу атоми Ga'' утворюють тетраедр із трьома атомами Te через шар, а в центрі знаходяться атоми Ga' . Центри цих двох розвернутих тетраедрів (Ga' і Ga'') утворюють характерний зв'язок Ме-Ме. Один сорт атомів Ga має тетраедричну координацію; координаційне число

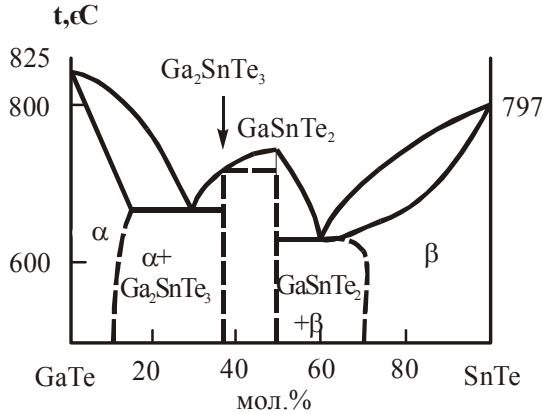


Рис. 1. Фазова діаграма системи SnTe-GaTe [5].

атомів телуру дорівнює 3, число атомів у гратці $Z = 4$. Хімічний зв'язок утворюється за рахунок sp^3 -гібридизації s^2p -валентних електронів атомів Ga і р-електронів атомів Te. Між окремими шарами в кристалі існує зв'язок Ван-дер-Ваальса. Взаємодія між атомами Ga і Te носить переважно ковалентний характер [4]. З точки зору правила валентностей формулу GaTe слід записувати у вигляді $Ga_{0,5}^{+1}Ga_{0,5}^{+3}Te^{-2}$.

Структура Ga_2Te_3 кристалізується в структурному типі сфалериту (ZnS), в основі якого лежить кубічна щільна упаковка атомів телуру, а атоми галію статистично займають 1/3 тетраедричних порожнин цієї упаковки (пр. гр. $43m - T_d^2$).

В роботі [5] вивчалися фазовий склад, структура і фізико-хімічні властивості сплавів SnTe-GaTe, SnTe- Ga_2Te_3 . На синтезованих і відпалених зразках проводили мікроструктурне і рентгенографічне дослідження, вимірювали мікротвердість H, термо-е.р.с.

α та електропровідність σ .

В системі SnTe-GaTe за даними робіт [5] і [6] розчиняється ~ 32 і 47 мол. % GaTe (сплав однофазний) відповідно (рис.1). Концентраційні залежності носять немонотонний характер (рис.3 а, б, 4) [5].

В системі SnTe- Ga_2Te_3 до ~2 мол.% Ga_2Te_3 сплави однофазні (рис.2). Мікротвердість H і коефіцієнт термо-е.р.с. α зростають до 2 мол.%, після чого залишаються сталими, а електропровідність і холлівська концентрація монотонно спадають на всьому концентраційному інтервалі (рис. 5 а, б).

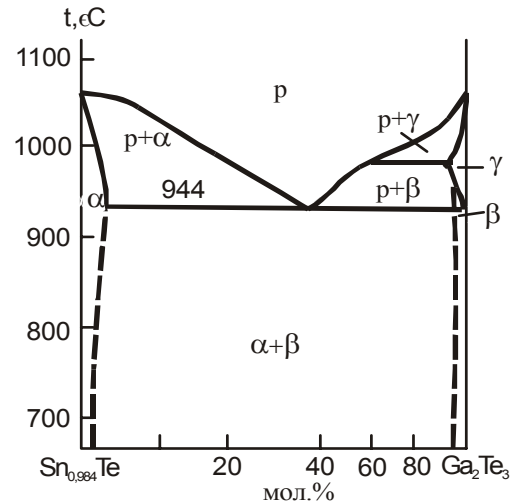
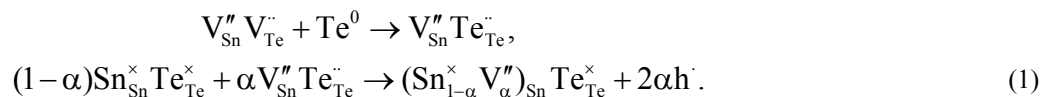


Рис. 2. Фазова діаграма системи SnTe- Ga_2Te_3 [1].

III. Кристалоквазіхімічний механізм утворення твердих розчинів SnTe-GaTe (Ga_2Te_3)

Згідно уявлень кристалоквазіхімії [7] нестехіометричний монотелурид олова з надлишком телуру у границях області гомогенності описується такими рівняннями:

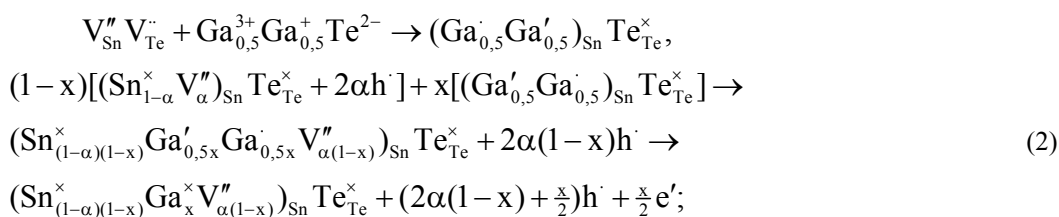


Тут V_{Sn}'' – двократноіонізована негативна вакансія олова (катіонна вакансія), V_{Te}'' – двократноіонізована позитивна вакансія телуру (аніонна вакансія), α – відхилення від стехіометрії. Як видно з рівняння (1) основними дефектами у нестехіометричному монотелуриді олова є катіонні вакансії, які й обумовлюють p-тип провідності.

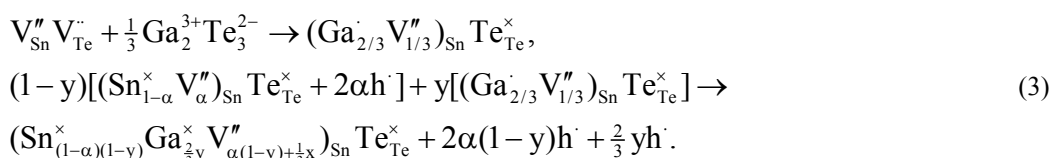
Суть методу кристалоквазіхімії полягає у накладанні кристалохімічного складу легуючої сполуки на антиструктуру основної матриці з утворенням

кристалоквазіхімічного кластера. Суперпозиція даного кластера з основною матрицею описує можливі процеси, які протікають при утворенні твердих розчинів. В даній статті розглядаємо тільки випадки збереження стехіометрії у легуючій сполуці за телуру, так як укорінення останнього є малоімовірним [8]. При реакції заміщення галієм вакансій олова отримаємо:

– для системи SnTe-GaTe:



– для системи SnTe-Ga₂Te₃:

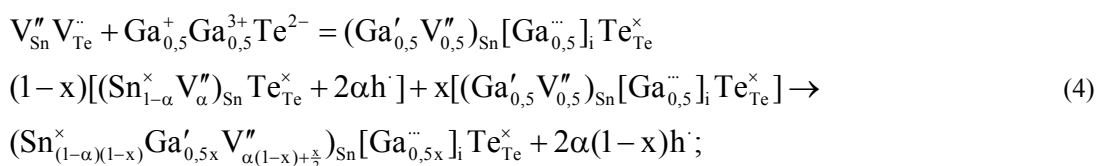


Тут x, y – мольна доля легуючого кластера. Як бачимо з формули (2) утворення твердого розчину SnTe-GaTe за реакцією заміщення призводить до зменшення ступеня дефектності сполуки за рахунок заповнення галієм вакансій олова, що викликає зменшення концентрації основних носіїв. Для системи SnTe-Ga₂Te₃ при даному механізмі концентрація як вакансій, так і вільних носіїв

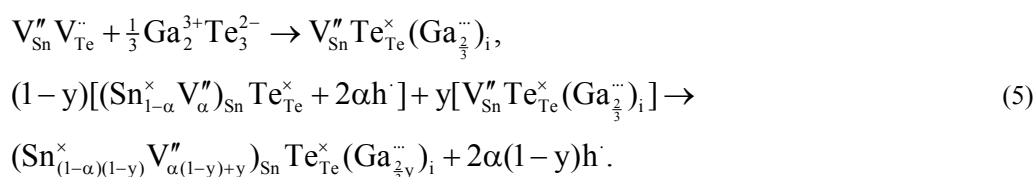
зростають (3).

Для випадку, коли утворення твердого розчину проходить за механізмом укорінення галію у тетраедричні порожнини структури SnTe при збереженні стехіометрії за телуром у легуючому кластері отримаємо:

– для SnTe-GaTe:



– для SnTe-Ga₂Te₃ – рівняння



В цьому випадку утворення твердих розчинів SnTe-GaTe та SnTe-Ga₂Te₃ супроводжується зростанням концентрації дефектів акцепторного типу – катіонних вакансій та вкорінених іонів галію $(\text{Ga}_{\frac{2}{3}y}^{\cdot})_i$, що є причиною різкого зростання концентрації вільних носіїв заряду.

IV. Аналіз результатів досліджень

Утворення твердих розчинів при збереженні стехіометрії за телуром у легуючому кластері означає, що атоми телуру домішки добудовують аніонну підгратку телуриду олова. Це обумовлює

появу еквівалентної кількості незайнятих вузлів у катіонній підгратці (ОП). Октаедричні та тетраедричні радіуси порожнин кристалічного SnTe у щільній упаковці підгратки телуру складають $R_{\text{ОП}} = 1,58 \text{ \AA}$ і $R_{\text{ТП}} = 1,37 \text{ \AA}$, а радіуси іонів галію відповідно $R_{\text{Ga}^+} = 1,47 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ga}^{3+}} = 1,16 \text{ \AA}$ [9]. Тому можна стверджувати, що Ga^+ буде заповнювати тільки октаедричні порожнини, займаючи положення олова, а Ga^{3+} як октаедричні, так і тетраедричні порожнини. За аналогією до системи SnTe-InTe [10] і з огляду на експериментальні дані, для гомогенної області має місце механізм вкорінення іонів Ga^{3+} в у тетраедричні пустоти щільної упаковки атомів телуру основної матриці з утворенням комплексів Ga₂Te₃, що підтверджується даними роботи [8]. Так,

на думку авторів даної роботи, у легованому кристалі відбувається хімічна взаємодія між вкоріненими атомами галію і телуrom з участю катіонних

вимірювання пікнометричної та рентгенівської густин значенням концентрації вакансій (N_V) (рис. 3, б – криві 1, 2, 3). Зважаючи на те, що для

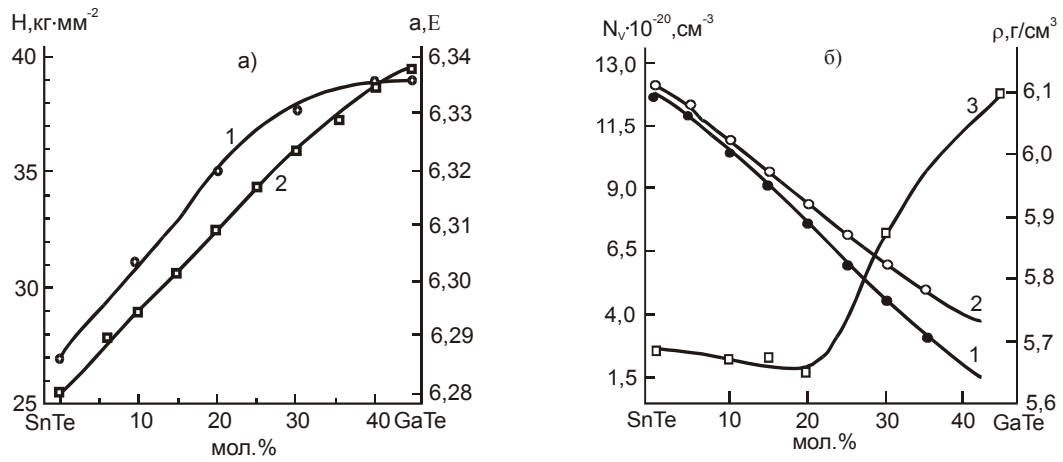


Рис. 3. Залежності: а) – мікротвердості (1) і параметра ґратки (2); б) – рентгенівської (1), пікнометричної (2) густин і концентрації вакансій (3) сплаву SnTe-GaTe від складу.

вакансій, які і формують структуру цинкової обманки. Утворення цього комплексу обумовлює виникнення додаткової напруженості кристалічної ґратки, що веде до зростання величини мікротвердості і параметра ґратки (рис. 3, а – криві 1, 2). Це також підтверджується обчисленням на основі

системи SnTe-GaTe на початкових етапах легування має місце зменшення σ (рис. 4 – крива 1), що можливо при зменшенні концентрації основних носіїв. Це описується реакцією:

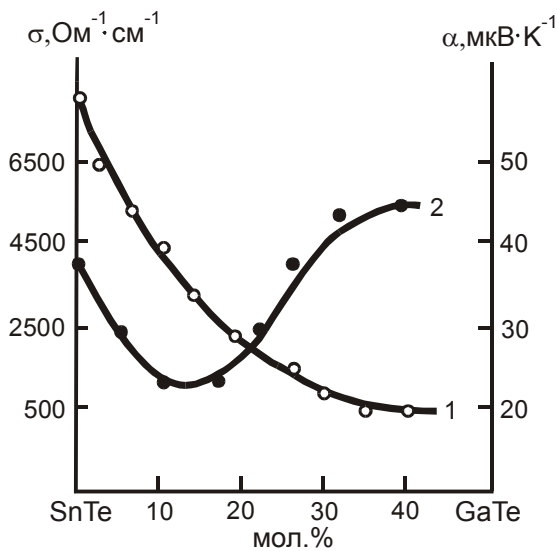
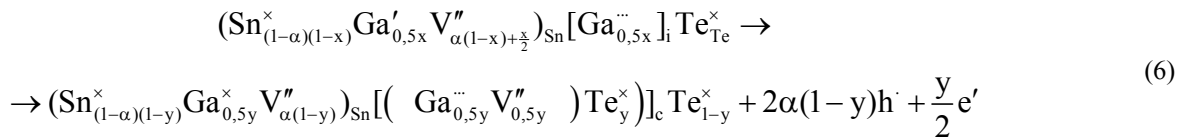
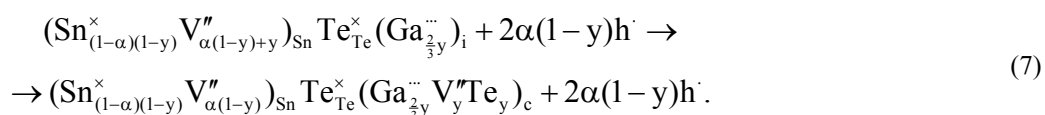


Рис. 4. Залежність електропровідності (1) і термо-е.р.с. (2) сплаву SnTe-GaTe від складу.

яка визначає утворення структурного комплексу типу цинкової обманки.

Подальші зміни в концентраційних залежностях питомої електропровідності σ (рис.4 – крива 1), коефіцієнта термо-е.р.с. α (рис. 4 – крива 2), мікротвердості та параметра ґратки при вмісті GaTe більше за 20 мол. % указують на процес заміщення галієм октаедричних порожнин щільної упаковки телуру у кристалічній ґратці SnTe згідно (2), що обумовлює зменшення концентрації основних носіїв.

Про переважачий механізм утворення твердого розчину SnTe-Ga₂Te₃ однозначно стверджувати важко. Як видно (рис. 5 а, б), в області складів до ~2 мол.% Ga₂Te₃ концентраційні залежності мікротвердості, електропровідності і носіїв струму носять монотонний характер. Зменшення концентрації носіїв струму при утворенні твердого розчину SnTe-Ga₂Te₃ з кристалоквазіхімічної точки зору можна пояснити утворенням комплексів Ga₂Te₃ на початкових стадіях легування, що описується рівнянням:



При цьому, за рахунок вкоріненого $\text{Ga}^{\prime\prime\prime}$, який був ефективним акцепторним центром, утворюється хімічна сполука, в якій sp^2 -електрони галію ($5s^1 5p^2$) і p -електрони телуру ($5s^2 5p^4$) утворюють хімічні зв'язки.

ZnS. Значне легування зумовлює заміщення галієм атомів олова основної матриці.

Утворення твердого розчину $\text{SnTe-Ga}_2\text{Te}_3$ здійснюється за механізмом вкорінення галію у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру з утворенням комплексів Ga_2Te_3 .

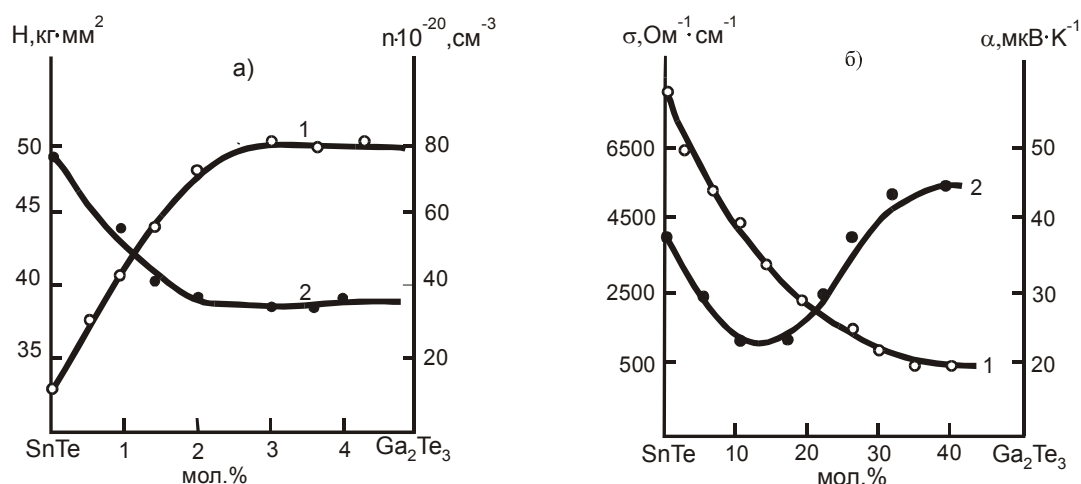


Рис. 5. Залежності: а – мікротвердості (1), концентрації носіїв (2); б – електропровідності (1) і термо-е.р.с. (2) $\text{SnTe-Ga}_2\text{Te}_3$ від складу сплаву.

V. Висновки

Запропоновано кристалоквазіхімічну модель утворення твердих розчинів SnTe-GaTe , $\text{SnTe-Ga}_2\text{Te}_3$.

Показано, що основним механізмом дефектоутворення у твердому розчині SnTe-GaTe на початкових етапах легування є вкорінення галію у тетраедричні порожнини з утворенням структури типу

Автор висловлює щирі вдячність професору Фрейку Д.М. за постановку наукової задачі та цінні консультації.

І.М. Іванишин – аспірант кафедри фізики твердого тіла Прикарпатського університету імені Василя Стефаника

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. Наука, М. 192 с. (1968).
- [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] Л.М. Даутов, Б.Д. Журкабаев, Э.Р. Ишкенов, И.К. Эргард. Электронное строение атомов олова в твердых телах по данным мёссбауэровской и рентгеновской спектроскопии // Физика твердого тела, **27** (10), сс. 3150-3152 (1985).
- [4] Т.А. Смородина, А.И. Цуранов. Использование методов эмиссионной спектроскопии для определения величины эффективного переноса заряда и степени ионности халькогенидов свинца, олова и германия // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, **20** (8), сс. 1358–1361 (1984).
- [5] К. Довлетов, Х. Эрниязов, А. Малкова. Фазовые равновесия в системах GaTe-SnTe , InTe-SnTe // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, **12** (11), сс. 1964–1968 (1976).

- [6] М.А. Алиджанов, П.Г. Рустамов, М.Г. Сафаров. Взаимодействие в системе из теллуридов галлия и олова // *Азербайджанский химический журнал*, **1**, сс. 103-107 (1967).
- [7] С.С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **29** (9), сс. 1913–1917 (1992).
- [8] Е.И. Рогачева, Н.И. Дзюбенко, Н.М. Панасенко. Исследование структуры сплавов и областей твердых растворов в системах SnTe-In(Ga)Te и SnTe-In₂(Ga₂)Te₃. // *М. – Ден. в ВИНИТИ*, **8** (70). – 11 с (1977).
- [9] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы / *Кристаллография*, **21** (4), сс. 752–758 (1976).
- [10] Д.И. Балтрунас, Г.В. Горне, С.А. Лаптев, С.В. Матеюнас, Е.И. Рогачева. О природе твердых растворов на основе SnTe в системе SnTe-InTe // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **23** (8), сс. 1298–1301 (1987).

I.M. Ivanyshyn

Mechanisms of SnTe-GaTe and SnTe-Ga₂Te₃ solid solution formation, its defects subsystem

*Vasyl Stefanyk Prekarpathian University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,*

By the crystalquasichemistry methods the analysis of mechanisms of solid solutions formation of SnTe-GaTe and SnTe-Ga₂Te₃ quasibinary systems on the basis of Tin Telluride crystal structure is made.

It is shown, that at doping of SnTe by GaTe compound both as mechanisms of introduction of Gallium in tetrahedral vacuums (at initial stages with formation of ZnS structure), as substitution by Gallium atoms of metallic sites are realized. In system SnTe-Ga₂Te₃ the formation of a solid solution occurs by the mechanism of introduction with formation of Ga₂Te₃ complexes.