

## ДЕФЕКТИ У НЕСТЕХІОМЕТРИЧНОМУ ТЕЛУРИДІ ОЛОВА ПРИ ТЕТРАЕДРИЧНОМУ І ОКТАЕДРИЧНОМУ РОЗМІЩЕННІ ІНДІЮ

*Проведено моделювання процесів дефектоутворення у нестехіометричному телуриді олова легованому атомарним індієм. Побудовано залежності зміни концентрації носіїв заряду та точкових дефектів у залежності від вмісту індію.*

### І. Вступ

Структурні і електрофізичні властивості матеріалу залежать у великій мірі від його складу та ступеня дефектності структури. Тому дослідження кристалів з широкою областю нестехіометричної фази є дуже актуальним. Телурид олова характеризується широкою (~0,9-1 ат.%) односторонньою областю гомогенності, зміщеною на сторону надлишку телуру. Максимум на кривій плавкості при 870 К відповідає складу 50,4 ат.% Te ( $\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$ ) [1]. Зменшення параметру ґратки з підвищенням вмісту телуру у межах області ( $a$  (Å) = 6,3278-0,0354 (x-50) і зростання концентрації дірок пов'язують із вакансіями у металевій підґратці [2].

Структура SnTe являє собою гранецентровану кубічну ґратку типу NaCl, просторова група Fm3m. В елементарній комірці міститься 4 формульні одиниці. Аніони телуру утворюють найщільнішу кубічну упаковку. Між атомами, що утворюють найщільніші упаковки,

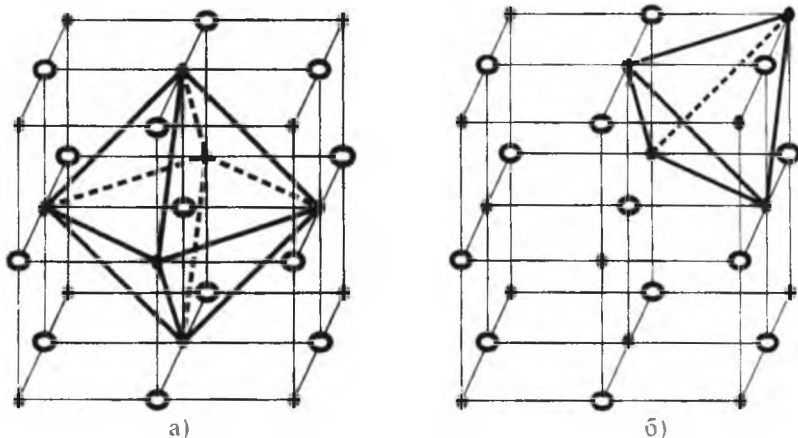


Рис. 1. Кристалічна структура монотелуриду олова з октаедричними (а) і тетраедричними (б) пустотами

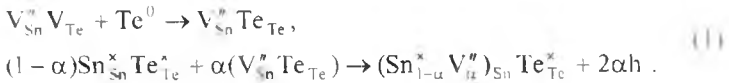
● - Te, ○ - Sn.

знаходяться октаедричні і тетраедричні порожнини (рис.1) радіусами відповідно, визначеними геометричним способом. На  $n$  куль найшльішньої упаковки припадає  $n$  октаедричних (рис.1а) і  $2n$  тетраедричних порожнин (рис.1б). При стехіометричному складі сполуки SnTe всі октаедричні пустоти підґратки телуру заповнені атомами олова. У випадку нестехіометрії деяка частина цих пустот залишається незаповненою. Тетраедричні ж пустоти, як правило, є незайнятими. Домішкові атоми можуть розмішатися як в октаедричних позиціях (структури заміщення), так і в тетраедричних позиціях (структури вкорінення) [3].

## II. Кристалоквазіхімічний опис нестехіометричного телуриду олова

Проблема хімічних формул для опису реальних фаз і рівнянь реакцій за останні роки піддавалася багаторазовому перегляду. Одною з причин була необхідність відобразити існування сполук змінного складу і недопустимість розрахунку без введення нецілочисельних стехіометричних індексів. Кристалоквазіхімічний метод опису процесів дефектоутворення полягає у накладанні кристалоквазіхімічного кластеру на основну матрицю. Кристалоквазіхімічний кластер отримуємо накладанням кристалохімічних складових на антиструктуру сполуки SnTe ( $V_{Sn}'' V_{Te}$ ) [4].

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного телуриду олова з надлишком телуру у границях області гомогенності описується такими рівняннями:

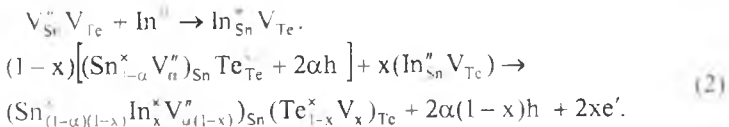


Тут  $V_{Sn}''$  – двократноіонізована негативна вакансія олова (катіонна вакансія),  $V_{Te}^{\alpha}$  – двократноіонізована позитивна вакансія телуру (аніонна вакансія),  $\alpha$  – відхилення від стехіометрії.

Як бачимо, нестехіометрія монотелуриду олова пов'язана з надлишком телуру і обумовлена катіонними вакансіями.

## III. Дефектоутворення при октаедричному розміщенні

Кристалоквазіхімічний опис дефектоутворення при реакції заміщення індієм атомів олова у SnTe має вигляд:



Отже, локалізація атомів індію у катіонних вакансіях супроводжується поряд із зменшенням останніх, як аніонних вакансій, так і дефектів нового типу – домішкових атомів заміщення [5]. Окрім цього, заповнюючи катіонні вакансії, атоми In зменшують концентрацію основних носіїв, проявляючи донорні властивості (рис.2).

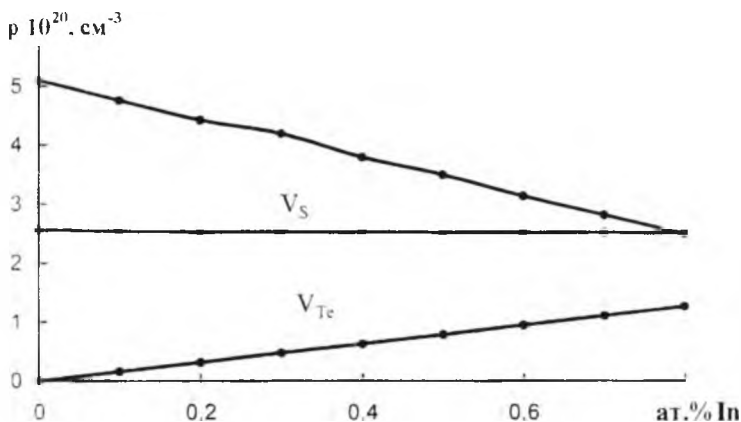
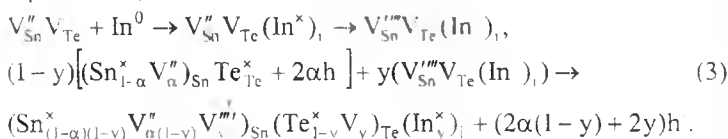


Рис.2. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів від вмісту In у сполуці SnTe при реакції заміщення.

#### IV. Дефектоутворення при тетраедричному розміщенні

У випадку реакції вкорінення, врахувавши рівняння електронейтральності, маємо:



Поява негативних чотиризарядних вакансій олова свідчить про присутність в основній матриці крім  $Sn^{2+}$  і  $Sn^{4+}$ , що є цілком ймовірним [6]. Як показує кристалоквазіхімічне рівняння, локалізація атомів індію у тетраедричних порожнинах щільної упаковки атомів телуру супроводжується збільшенням кількості дефектів акцепторного типу у підграді олова – чотиризарядних вакансій олова, що призводить до різкого зростання концентрації носіїв заряду (рис. 3).

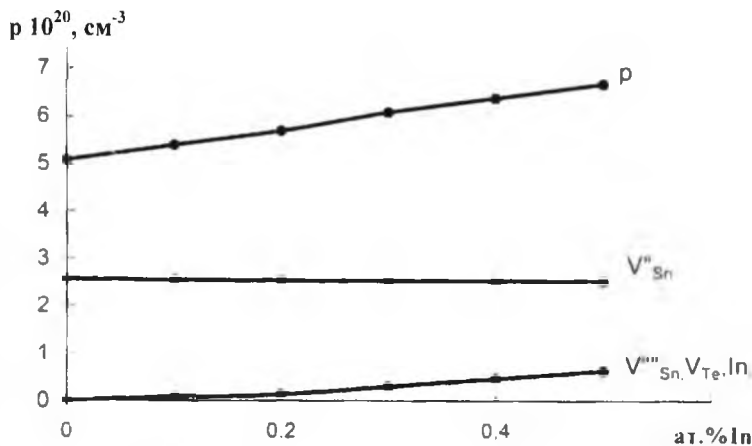


Рис.3. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів від вмісту In у сполуці SnTe при реакції вкорінення.

### Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічний механізм опису процесів дефектоутворення в нестехіометричному SnTe.
2. Показано, що при реакції заміщення атоми індію призводять до зменшення дефектності структури, займаючи вакантні катіонні вузли і тим самим до зменшення концентрації основних носіїв.
3. При реакції вкорінення атоми індію виступають у ролі акцепторних центрів і призводять до додаткової генерації як катіонних, так і аніонних вакансій, що є причиною значного спотворення кристалічної ґратки.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку наукової проблеми та цінні зауваження.

*In this article the modelling of defect formation processes in nonstoichiometric telluride of tin doped by different doses of atomic indium is made, the concentration dependences of charge carriers concentration and point defects versus a dose of indium are constructed.*

1. Рогачева Е.И., Горне Г.В., Жигарева Н.К., Иванова А.Б. Область гомогенности монотеллурида олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т.27. – №1. – С.267–270.
1. Brebrick R.F. Composition Stability Limits for the Rocksalt Structure Phase  $(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_{1-x}\text{Te}_x$  from Lattice Parameter Measurements // J. Phys. Chem. Solid – 1971. V.32. №2. – P.551–562

3. Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа – 1982. – 528 с.
4. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічна модель досліджень в хімії твердого тела / Неорган. матеріали. – 1992. – Т.29. – №9. – С.1913–1917.
5. Рогачева Е.И. Влияние индия на свойства SnTe с различной степенью отклонения от стехиометрии // Неорган. материалы. 1983. – Т.19. – №4. – С. 573–578.

**Д.М. Фреїк, Л.Й. Межиловська, М.В. Пиц, В.В. Борик, Г.Д. Матеїк**

## **ВПЛИВ ТЕРМІЧНИХ ВІДПАЛІВ НА ПАРАМЕТРИ РЕАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК ТЕЛУРИДУ ОЛОВА**

*Методами двокристалльної рентгенівської дифрактометрії досліджено зміни параметри кристалічної ґратки, областей когерентного розсіювання, мозаїчності і мікродформації епітаксієвих плівок SnTe (111) BaF<sub>2</sub> при термічному відпалі у вакуумі і на повітрі.*

### **I. Вступ**

Пильне вивчення телуриду олова пов'язане з перспективним використанням сполук на його основі у джерелах та приймачах інфрачервоного випромінювання, термоелектричних пристроях [1-3].

Властивості тонкоплівкового матеріалу, що визначають їх області функціонування, завдячують стану їх кристалічної структури та її змінам під впливом зовнішніх факторів [4].

Метою цієї роботи є вивчення впливу термічних відпалів у вакуумі і на повітрі на основні структурні параметри епітаксієвих плівок телуриду олова.

### **II. Спосіб вирощування плівок і методики їх дослідження**

Порівняно низькі температури плавлення SnTe ( $T=1063$  К), а також незначна його дисоціація на компоненти (Sn, Te<sub>2</sub>) і мала ймовірність утворення димерів (Sn<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>) при випаровуванні [5] сприяють успішному використанню вакуумних термічних методів осадження тонкоплівкового матеріалу [4].

Для вирощування тонких плівок телуриду олова нами використаний спосіб вирощування у вакуумі із парової фази методом гарячої стінки [4]. В якості навіски були наперед синтезовані кристали р-SnTe із концентрацією дірок  $\sim 2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Температурні інтервали процесу вирощування варіювалися у таких межах: температура випаровування  $T_B=720-950$  К; температура стінок камери  $T_C=750-1000$  К; температура підкладок  $T_H=400-700$  К. Підкладками були свіжі сколи (111) монокристалів BaF<sub>2</sub>. Швидкість росту плівок SnTe складала  $\sim 3$  нм·с<sup>-1</sup>, а їх товщина 5-8 мкм.