

І.М. Іванишин, В.В. Борик

## ДЕФЕКТИ У ТЕЛУРИДІ ОЛОВА, ЛЕГОВАНОМУ ГАЛІЄМ

Методами кристалоквазіхімії запропоновані моделі дефектної підсистеми у телуриді олова при легуванні галієм. Показано, що при незначному легуванні галієм (до 0,1 ат.%) відбувається заповнення як октаедричних, так і тетраедричних порожнин кристалічної структури основної матриці. При більших концентраціях галію переважає механізм заповнення тільки октаедричних порожнин.

### 1. Вступ

Одним з напрямів підвищення ефективності термоелектричних матеріалів є зміна складу шляхом легування та утворення твердих розчинів на їх основі.

Телурид олова характеризується значним відхиленням від стехіометрії на боці халькогену і наявністю широкої області гомогенності, що і обумовлює високі концентрації ( $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>) власних атомних дефектів (вакансій олова) і носіїв струму р-типу [1]. Легування таких сполук може супроводжуватись не тільки вкоріненням чи заміщенням атомів матриці домішковими атомами, але й їх взаємодією, внаслідок якої змінюється електрична активність

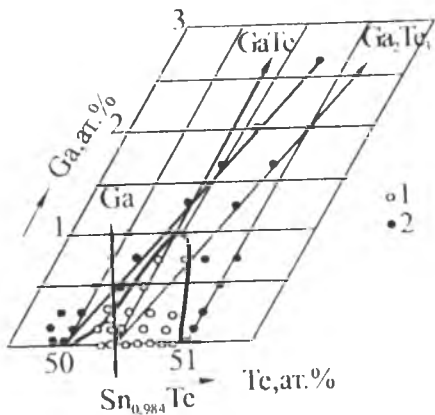
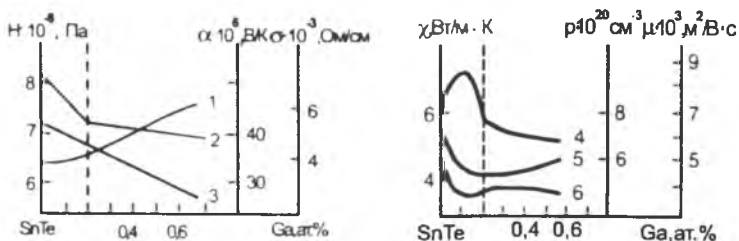


Рис. 1. Діаграма розчинності системи Sn-Ga-Te

як катіонних вакансій, так і самих атомів в кристалічній ґратці [2]. Це у значній мірі впливає на термоелектричні властивості матеріалів.

У відповідності з даними ізотерми розчинності (рис.1) в системі *Sn-Ga-Te* межа області гомогенності відповідає ~1 ат.% *Ga* [4]. В інтервалі малих концентрацій домішки галію (до 0,1 ат.%) концентрація вільних носіїв *p*-типу зростає (рис.2 – крива 4),

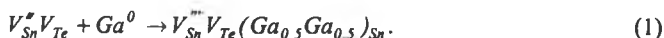


**Рис.2.** Залежності мікротвердості (1), електропровідності (2), коефіцієнта термо-е.р.с. (3), холівської концентрації носіїв заряду (4), загальної теплопровідності (5) та рухливості носіїв (6) від вмісту галію у телуриді олова [3].

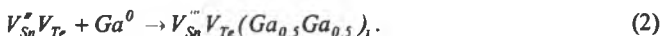
мікротвердість має тенденцію до зростання (рис.2 – крива 1), а коефіцієнт термо-е.р.с., теплопровідність і рухливість спадають (рис.2 – криві 3, 5, 6). Поза межами даної області концентрація дірок, їх рухливість і коефіцієнт теплопровідності практично не змінюються (рис.2 – криві 4, 5, 6), а коефіцієнт термо-е.р.с. і питома електропровідність спадають (рис.2 – криві 2, 3).

## II. Кристалоквазіхімічний опис дефектної підсистеми

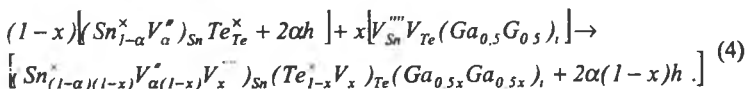
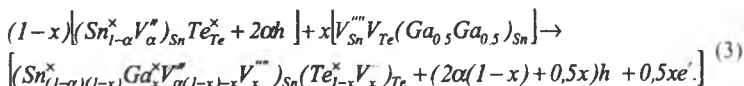
Дефектну підсистему легованого телуриду олова можна пояснити за допомогою кристалоквазіхімічного підходу [5]. Суть методу полягає у накладанні кристалохімічної формули легуючої домішки ( $Ga^0$ ) на антиструктуру основної матриці ( $V_{Sn}^+V_{Te}^-$ ), що веде до утворення кристалоквазіхімічного кластера (1). При заміщенні галієм вакансій олова отримуємо кластер



Вкорінення галію в кристалічну ґратку *SnTe* реалізується за реакцією



Суміщення даних кластерів із основною матрицею нестехіометричного  $SnTe$  ( $(Sn_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{\bullet})_{Sn} Te_{Te}^{\bullet} + 2\alpha h$ ) показує можливі варіанти утворення дефектів при легуванні галієм:



Як бачимо з рівнянь (3) і (4) дефектність ґратки легovanого телуриду олова значно відрізняється від нелегованого, де основними дефектами є двозарядні вакансії олова. Легування сполуки атомарним галієм призводить до утворення чотиризарядних вакансій олова  $V_{Sn}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$  та двозарядних вакансій телуру  $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ . Крім того, заміщення і вкорінення веде до утворення інших видів дефектів – домішкових атомів заміщення і вкорінення відповідно.

### III. Обговорення результатів дослідження

Припущення про однакову поведінку металічних вакансій у твердих розчинах різного складу не виправдовує себе. Як правило, при цьому змінюється положення атомів у ґратці, структура найближчого оточення, появляється можливість взаємодії легуючих складових як з вакансіями, так і з атомами основних компонентів матеріалу [2].

Виходячи з рівняння електронейтральності для нестехіометричного телуриду олова  $Sn_{1-\alpha}^{\times} Te^{2-} \rightarrow Sn_{1-2\alpha}^{2+} Sn_{\alpha}^{4+} Te^{2-}$  на металічних позиціях знаходяться як дво- так і чотиризарядні іони олова ( $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ). При легуванні  $SnTe$  атомарним галієм відбувається їх взаємодія з атомами і вакансіями основної матриці, внаслідок чого має місце перерозподіл зарядів між компонентами кристалу. Атоми  $Sn^{4+}$  як більш електронегативні приєднують електрони від нейтральних атомів галію і відновлюються до стану  $Sn^{2+}$ , чим зумовлюють появу чотиризарядних вакансій олова  $V_{Sn}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ , існування яких припущено в роботах [6, 7]. Між атомами галію в сполуці  $SnTe$ ,

як і у випадку індію [7], відбувається перерозподіл зарядів, внаслідок якого в основній матриці вони перебувають в двох зарядових станах –  $Ga^+$  і  $Ga^{3+}$  ( $s^2p$  і  $sp^2$ -електронна конфігурація). У випадку легування  $SnTe$  галієм основною взаємодією є взаємодія  $Ga-Te$ , так як з оловом цей елемент не утворює хімічних сполук.

Порівняння експериментальних даних і кристалоквазіхімічних рівнянь приводить до висновку, що на початкових стадіях легування переважає механізм вкорінення галію ( $Ga^{3+}$ ) у тетраедричні пустоти кристалічної ґратки телуриду олова, оскільки воно супроводжується збільшенням концентрації акцепторних центрів – аніонних вакансій ( $V_{Te}^-$ ) і вкоріненого галію  $(Ga_{0.5x}Ga_{0.5x})_i$  (4), які здатні захоплювати електрони, що і є причиною зростання концентрації вільних носіїв  $p$ -типу в даній сполуці.

Це підтверджується і даними вимірювання мікротвердості. Малопомітне зростання  $H_u$  свідчить про вкорінення атомів галію у тетраедричні порожнини, що компенсується утворенням аніонних вакансій (згідно принципу Ле-Шательє). Підтвердженням також є різке зменшення ґраткової теплопровідності і спад холлівської рухливості  $\mu$  за рахунок розсіювання носіїв заряду на домішкових дефектах (рис.2 – криві 5, 6).

В області концентрацій  $>0,1$  ат.%  $Ga$  очевидно має місце процес заміщення атомами галію атомів олова шляхом заповнення катіонних вакансій, що описується рівнянням (3). Цей процес пояснює спадання концентрації основних носіїв (рис.2 – крива 4) і електропровідності (рис.2 – крива 2) Процес заліковування ґратки і призводить до незначного збільшення загальної теплопровідності і малопомітного зменшення рухливості носіїв заряду (рис.2 – криві 5, 6). Концентраційна залежність  $\alpha$  від вмісту  $Ga$  в даному концентраційному інтервалі носить аномальний характер: термо-е.р.с. спадає із зменшенням концентрації основних носіїв (рис.2 – крива 3), що спостерігалось також в роботі [8].

#### IV. Висновки.

1. Методами кристалоквазіхімії запропоновані моделі утворення дефектів при легуванні галієм нестехіометричного телуриду олова.

2. Встановлено, що: легування атомарним галієм призводить до утворення чотиризарядних вакансій олова і перерозподілу зарядів між компонентами сполуки.

3. Початкове легування атомарним галієм (до  $\sim 0,1$  ат.%)  $\text{SnTe}$  приводить до вкорінення тривалентного галію у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру. При концентраціях галію більших за  $0,1$  ат.% переважає механізм заповнення галієм катіонних вакансій.

*The defective subsystem of Tin Telluride at the it doping by Gallium with the help crystalloquasichemical method is described. It is shown, that at insignificant doping of Gallium (up to 0,1 at. %) there is a filling of both octahedral, and tetrahedral vacuums of crystal structure of the basic matrix. At the large concentration of Gallium the mechanism of filling only octahedral vacuums prevails.*

- [1]. Е.И. Рогачева, Г.В. Горне, Н.К. Жигарева, А.Б. Иванова. Область гомогенности монотеллурида олова // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т.27. – №1. – С. 267-270.
- [2]. Л.С. Палатник, Е.И. Рогачева, А.Н. Мелихова, И.И. Дзюбенко. Характер растворимости третьего компонента в бинарном полупроводниковом соединении // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. – 1977. – Т.13. – №4. – С. 591-595.
- [3]. 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. Материаллы. – 1983. – Т.19. – №9. – С. 1457-1461.
- [4]. Дзюбенко Н.И., Рогачева Е.И. Взаимодействие в системах  $\text{SnTe-GaTe}$  и  $\text{SnTe-Ga}_2\text{Te}_3$  // Изв. АН СССР. Неорганические. материаллы. – 1987. – Т.23. – №6. – С. 1736-1737.
- [5]. С.С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. – 1992. – Т.29. – №9. – С. 1913-1917.
- [6]. Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич. Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{Te})$  // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т.34. – №8. – С. 935-938.
- [7]. Д.И. Балтрунас, Г.В. Горне, С.А. Лаптев, С.В. Мотекюнас, Е.И. Рогачева. О природе твердых растворов на основе  $\text{SnTe}$  в системе  $\text{SnTe-InTe}$  // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т.24. – №10. – С. 1634-1638.
- [8]. Б.А. Ефимова, В.И. Кайданов, Б.Я. Мойжес, И.А. Черник. О зонной модели  $\text{SnTe}$  // Физика твердого тела. – 1965. – Т.7. – №10. – С. 2524-2527.