

Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Л.В. Туровська, В.В. Борик

Дефектна підсистема та кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів PbTe-CrTe

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025, e-mail: freik@pu.if.ua

На основі моделі складного спектра точкових дефектів у кристалах n- і p-PbTe запропоновані кристалохімічні формули для різних механізмів утворення твердих розчинів PbTe-CrTe. Розраховано залежності концентрацій точкових дефектів і холлівської концентрації носіїв струму від складу.

Ключові слова: точкові дефекти, кристалохімічні формули, п्लомбум телурид, тверді розчини.

Стаття постуила до редакції 15.09.2008.; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Пломбум телурид привертає до себе увагу у першу чергу через широке його використання в інфрачервоній техніці і термоелектричних пристроях [1]. Він кристалізується у структурі типу NaCl ($a = 6,461 \text{ \AA}$) і характеризується двосторонньою областю гомогенності [2]. Згідно [3], CrTe має гексагональну структуру типу NiAs, яка переходить у моноклінну (деформовану NiAs) при 54,55 ат. % Te. Встановлено [4, 5], що стехіометричного CrTe не існує. Розчинність CrTe в PbTe є невелика і слабо змінюється з температурою (рис. 1). Система PbTe-CrTe квазібінарна [6]. Виявлена температурна залежність розчинності хром телуриду в п्लомбум телуриді, яка становить 1 мол. % при 500 К і 2 мол. % при 1100 К. Друга фаза являє собою хром телурид.

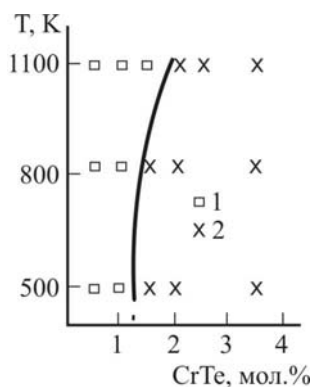


Рис. 1. Температурна залежність границі області гомогенності сплавів системи PbTe-CrTe (1 – однофазні, 2 – двофазні сплави) [6].

Із збільшенням вмісту хром телуриду у твердому розчині PbTe-CrTe стала кристалічної ґратки спочатку зменшується і після досягнення межі розчинності залишається практично незмінною (рис. 2 – крива – 1). Встановлено, що для області гомогенності із зростанням вмісту хром телуриду концентрація основних носіїв струму зменшується (рис. 2 – крива 2).

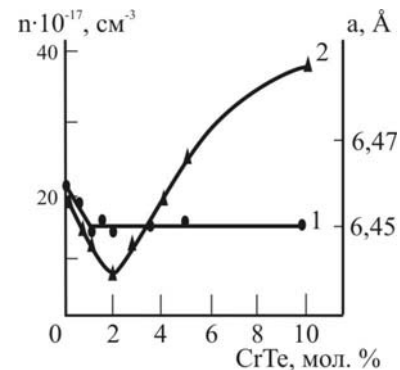


Рис. 2. Залежність параметра ґратки (1) та концентрації носіїв (2) від вмісту CrTe у системі PbTe-CrTe.

Що стосується електрофізичних параметрів при 1100 К, то встановлено (рис. 3), що із збільшенням вмісту хром телуриду коефіцієнт термо-е.р.с. (α) зростає (рис. 3 – крива 1), а питома термоелектрична потужність ($\alpha^2\sigma$) і питома електропровідність спадають (σ) (рис. 3 – криві 2 і 3). При досягненні межі розчинності спостерігається протилежний хід вказаних величин. Зразки володіють електронною провідністю.

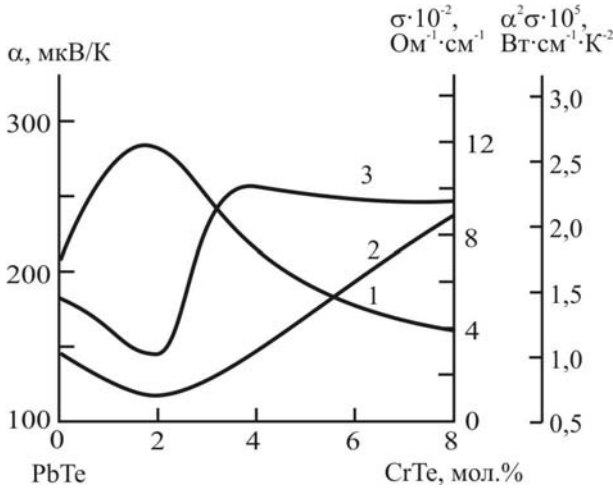
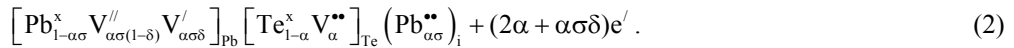


Рис. 3. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. (1 – α), питомої електропровідності (2 – σ) і питомої термоелектричної потужності (3 – $\alpha^2\sigma$) від вмісту CrTe у системі PbTe-CrTe.

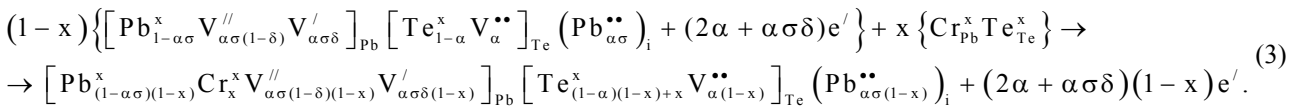
I. Кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів

В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу



її суперпозиція з легуючим кластером (1) представить кристалоквазіхімічну формулу твердого роз-

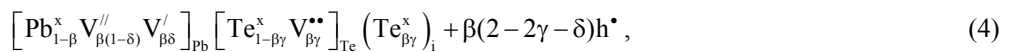
чину n-PbTe-CrTe:



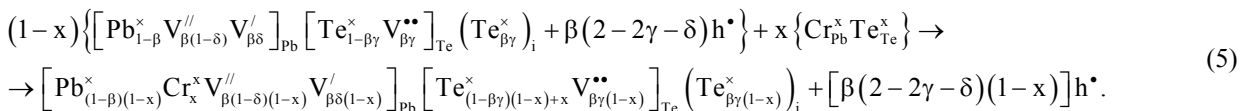
Тут x – мольна частка CrTe у твердому розчині, α – величина початкового відхилення від стехіометрії на бік Pb, δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій Плюмбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}, \text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$, σ – частка міжвузлових атомів Плюмбуму Pb_i^{2+} , e^{\prime} – електрони,

h^{\bullet} – дірки.

Аналогічно для твердих розчинів p-PbTe-CrTe. Кристалоквазіхімічна формула p-PbTe:



а твердого розчину:

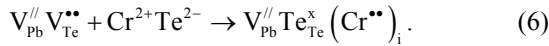


Тут β – величина початкового відхилення від стехі-

ометричного складу на бік Te, γ – частка міжвузло-

вих атомів Телуру Te_i^x .

Механізм В (вкорінення). Легуючий кластер:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для n-PbTe-CrTe:

$$(1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' V_{\alpha\sigma\delta}' \right]_{Pb} \left[Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e' \right\} + x \left\{ V_{Pb}'' Te_{Te}^x (Cr^{**})_i \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[Pb_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+x}'' V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{**})_i (Cr_x^{**})_i + \\ + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)e'. \quad (7)$$

Аналогічно кристалоквазіхімічна формула для твердих розчинів p-PbTe-CrTe:

$$(1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}'' V_{\beta\delta}' \right]_{Pb} \left[Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^* \right\} + x \left\{ V_{Pb}'' Te_{Te}^x (Cr^{**})_i \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+x}'' V_{\beta\delta(1-x)}' \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i (Cr_x^{**})_i + \\ + [\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)]h^*. \quad (8)$$

II. Розрахунок концентрації дефектів і носіїв струму

Запропонований механізм утворення твердих розчинів, а також кристалоквазіхімічні формули (3), (5), (7) і (8) дають можливість визначити як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв

струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α , β) і складу твердого розчину (x). У випадку реалізації механізму заміщення, зокрема для n-PbTe-CrTe, згідно кристалоквазіхімічної формули (3), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$q_n n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}'''] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] = q_p p + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}] + q_{Pb_i^{**}} [Pb_i^{**}], \quad (3')$$

де $p = 0$, $n = A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)$,
 $[V_{Pb}'''] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)$, $[V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$,
 $[V_{Te}^{**}] = A\alpha(1-x)$, $[Pb_i^{**}] = A\alpha\sigma(1-x)$.

За умови, що заряди дефектів мають цілочислове значення $q_n = q_{V_{Pb}''} = q_p = 1$, $q_{V_{Pb}'} = q_{V_{Te}^{**}} = q_{Pb_i^{**}} = 2$, рівняння (3') прийме вигляд:

$$A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + 2A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + A\alpha\sigma\delta(1-x) = 2A\alpha(1-x) + 2A\alpha\sigma(1-x). \quad (3'')$$

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, Z – число структурних одиниць в елементарній комірці, a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму $n_H - |n - p|$ буде визначатися як:

$$n_H = A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x). \quad (3''')$$

Аналогічно для p-PbTe-CrTe, згідно (5), повне рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$q_n n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}'''] + q_{V_{Pb}'} [V_{Pb}'] = q_p p + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}], \quad (5')$$

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

$$[V_{Pb}'''] = A\beta(1-\delta)(1-x),$$

$$[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1-x),$$

$$[V_{Te}^{**}] = A\beta\gamma(1-x), \quad q_n = q_{V_{pb}^{2-}} = q_p = 1,$$

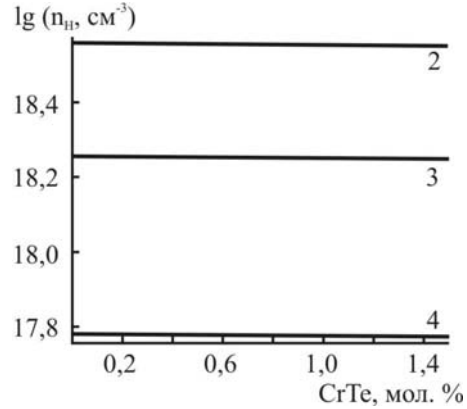
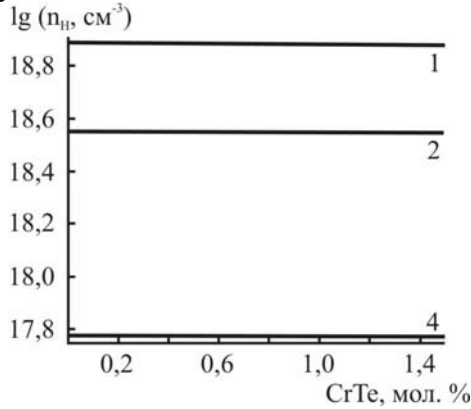
$$q_{V_{pb}^{2-}} = q_{V_{Te}^{**}} = 2.$$

$$2A\beta(1-\delta)(1-x) + A\beta\delta(1-x) = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 2A\beta\gamma(1-x), \quad (5'')$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x). \quad (5''')$$

Аналогічні розрахунки можна провести для механізму В.



Результати проведених розрахунків холлівської концентрації та концентрації точкових дефектів наведено на рис. 4–6.

Рис. 4. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів p-PbTe-CrTe (а) та n-PbTe-CrTe (б) від складу для різного значення початкового відхилення від стехіометрії α (β): 0,013 (1); 0,006 (2); 0,003 (3), 0,001 (4); механізм А (ат. %: $\delta = 0,8$, σ (γ) = 0,4).

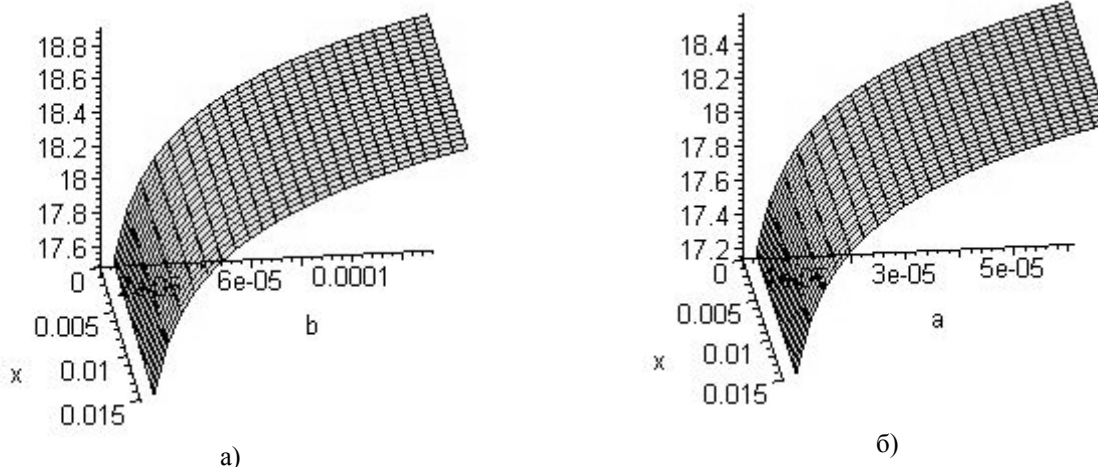


Рис. 5. Просторові діаграми залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів p-PbTe-CrTe (а) і n-PbTe-CrTe (б) від складу (x) і початкового відхилення від стехіометрії α (β): механізм А (ат. %: $\delta = 0,8$, σ (γ) = 0,4).

III. Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз отриманих даних (рис. 4, 5) свідчить про відсутність відмінності у загальних тенденціях зміни холлівської концентрації носіїв заряду для розглянутих механізмів. У випадку p-PbTe-CrTe (рис. 4, а) зміна холлівської концентрації зі збільшенням вмісту CrTe незначна, і її значення тим більші, чим більше відхилення від стехіометрії. Для n-PbTe-CrTe

(рис. 4, б) холлівська концентрація слабо зменшується.

Особливості, що спостерігаються у зміні холлівської концентрації носіїв заряду (рис. 4, 5), зв'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 6). Так, зокрема, для механізму А концентрації дефектів змінюються незначно (рис. 6, а, б). Суттєвий вплив на холлівську концентрацію для р-типу мають двозарядні вакансії Плюмбуму V_{pb}^{2-} (рис. 6, а), а для n-типу – вакансії халькогена V_{Te}^{2+} (рис. 6, б).

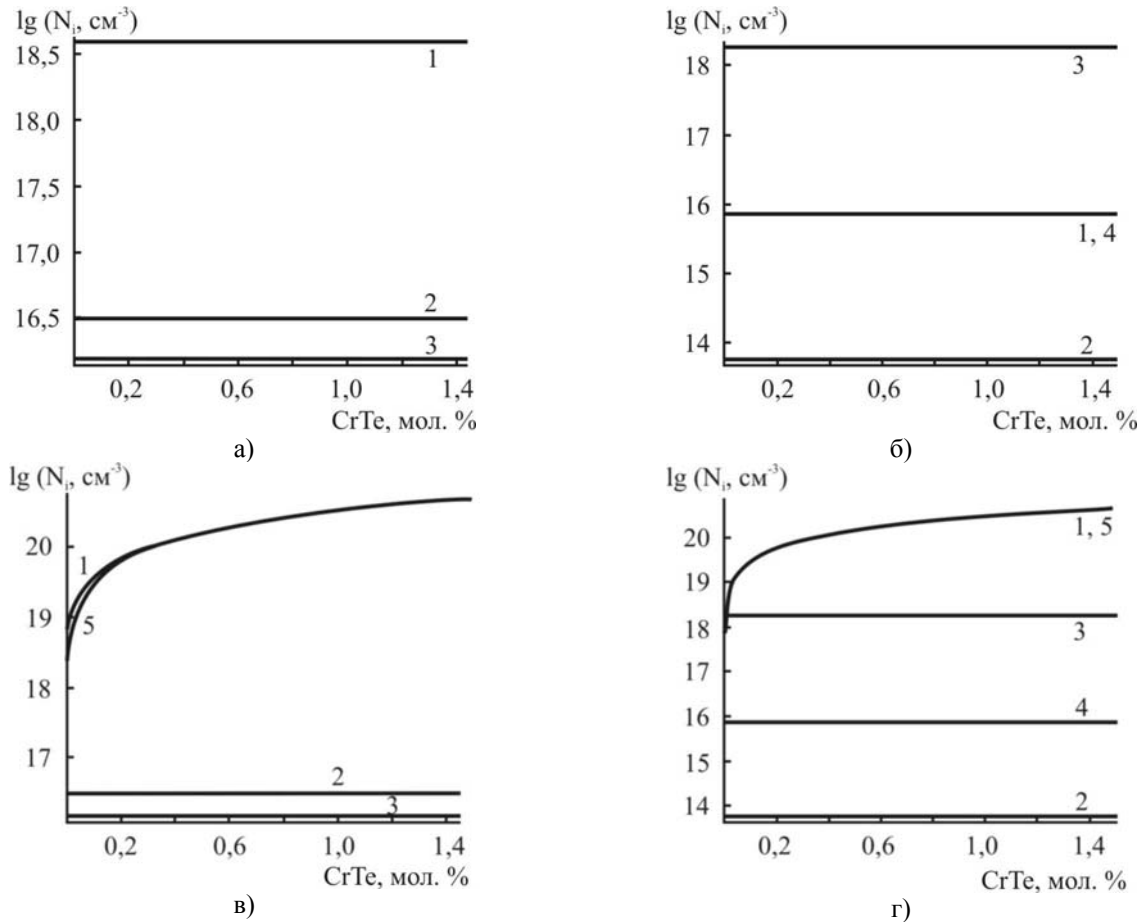


Рис. 6. Залежність концентрації дефектів (N_i) для кристалів p-PbTe-CrTe (а – механізм А, в – механізм В) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) і n-PbTe-CrTe (б – механізм А, г – механізм В) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$): від складу: 1 – $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$, 2 – $[V_{\text{Pb}}^{1-}]$, 3 – $[V_{\text{Te}}^{2+}]$; 4 – $[Pb_i^{2+}]$, 5 – $[Cr_i^{2+}]$.

Зазначимо, що для механізму В у випадку р-типу провідності значний внесок в холлівську концентрацію вкладають точкові дефекти V_{Pb}^{2-} та Cr_i^{2+} (рис. 6, в). Для n-типу помітну роль відіграють дефекти V_{Pb}^{2-} , Cr_i^{2+} , V_{Te}^{2+} , концентрація яких зростає із збільшенням вмісту CrTe (рис. 6, г).

Кристалоквазіхімічний аналіз процесів дефектоутворення у твердих розчинах PbTe-CrTe вказує на можливість реалізації як механізму заміщення (3), (5), так і механізму вкорінення (7), (8) Хрому, які для електронного п्लомбум телуриду виявляють акцепторну дію – обумовлюють зменшення концентрації електронів (рис. 4, б), що спостерігається на експерименті (рис. 2 – крива 2).

Аналізуючи дані експерименту (рис. 2) та теоретичні розрахунки (рис. 4 – б), а також порівнюючи значеннями атомних і ковалентних радіусів Pb і Cr, можна зробити висновок про переважання того чи іншого механізму утворення твердих розчинів. Так як іонний радіус Хрому значно менший за іонний радіус Пломбуму: $r_{\text{Cr}^{2+}} < r_{\text{Pb}^{2+}}$ ($r_{\text{Cr}^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$, $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,26 \text{ \AA}$) [9], то реалізація механізму заміщення буде причиною зменшення параметра ґратки. Механізм вкорінення в свою чергу буде спричиняти зростання параметра ґратки, що суперечить експерименту (рис. 2 – крива 1). Отже, домінуючим є механізм заміщення.

Висновки

1. Представлено залежність фізико-хімічних властивостей твердого розчину PbTe-CrTe від складу.
2. Виконано кристалохімічний аналіз механізмів утворення твердого розчину.
3. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів n-PbTe-CrTe та p-PbTe-CrTe, які враховують складний спектр точкових дефектів у п्लомбум телуриді.
4. Розраховано залежності холлівської концентрації носіїв струму та точкових дефектів твердих розчинів від складу та початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці.
5. Показано, що у твердому розчині PbTe-CrTe реалізується механізм заміщення Пломбуму атомами Хрому.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Бойчук В.М. – кандидат хімічних наук, доцент;

Туровська Л.В. – студент фізико-технічного факультету;

Борик В.В. – інженер патентознавець I категорії.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плаї, Івано-Франківськ. 250 с. (2000).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с (1975).
- [3] I. Oftedal. Uber einige Kristallstrukturen vom Typus NiAs // *Z. Phys. Chem*, **128**, pp. 135–153 (1927).
- [4] M. Chevreton, E.F. Bertuat, F. Jellinek. Quelques remarques sur le systeme Cr–Te CrTe // *Acta Crystallogr.*, **16**, pp. 431–435 (1963).
- [5] T. Hiron, S. Chiba. On the Magnetic Anisotropy of Single Crystal of Chromium Telluride // *J. Phys. Soc. Jpn.*, **15** (11), pp. 1991–1994 (1960).
- [6] С.А.Стравпанидис, А.А. Куция, Р.А. Маркелия, Г.А. Кейян, Ю.А. Мальцев. Система PbTe–CrTe // *Неорган. материалы*, **22** (5), сс. 744–746 (1986).
- [7] 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** (2), сс. 131-134 (2000).
- [8] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегуювання // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8** (2), сс. 366-373 (2007).
- [9] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, **21** (4), сс. 752-758 (1976).

D.M. Freik, V.M. Boychuk, L.V. Turovska, V.V. Boryk

Defective Subsystem and Crystal-Chemical Mechanisms of Formation of PbTe–CrTe Solid Solutions

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua

On the basis of model of the difficult spectrum of point defects in n-and p-PbTe crystals crystal-quasichemical formulas for different mechanisms of formation of PbTe–CrTe solid solution are offered. Dependences of concentrations of point defects and Holl's concentration of transmitters of current from composition are calculated.