

Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Н.І. Дикун, Р.І. Запухляк  
**Фізико-хімічні властивості і кристалохімія точкових дефектів  
твердих розчинів PbTe-CdTe**

*Фізико-технічний факультет, Фізико-хімічний інститут та науково-дослідна лабораторія „Термоелектричні матеріали” Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника і Інституту термоелектрики НАН і МОН України, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025, e-mail: freik@pu.if.ua*

Виконано аналіз фізико-хімічних властивостей плюмбум телуриду і твердого розчину на його основі PbTe-CdTe. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули n- і p-PbTe, а також твердих розчинів n-PbTe-CdTe та p-PbTe-CdTe. Розраховано залежності концентрації точкових дефектів, вільних носіїв і холлівської концентрації носіїв струму від характеру і величини відхилення від стехіометричного складу у плюмбум телуриді і хімічного складу твердих розчинів. На основі порівняння результатів розрахунків і експерименту зроблено висновок про домінуючі механізми утворення твердих розчинів.

**Ключові слова:** плюмбум телурид, точкові дефекти, кристалохімія, тверді розчини.

*Стаття постуила до редакції 07.10.2007; прийнята до друку 15.02.2008*

## Вступ

Сполуки плюмбум халькогенідів PbX (X=S, Se, Te) відзначаються тим, що мають двосторонню область гомогенності, тобто існують як із надлишком Плюмбуму (Pb), так і надлишком халькогену (X=S, Se, Te) [1]. На основі проведених експериментальних і теоретичних робіт [2-4] встановлено, що надлишок металу або недостача халькогену спричиняють n-тип провідності матеріалу, і, навпаки, надлишок халькогену або недостача металу – p-тип провідності. Насичення кристалів PbX елементами Pb та X можна достатньо ефективно здійснювати, використовуючи технологію двотемпературного відпалу, за рахунок величини як самої температури відпалу, так і парціального тиску пари металу чи халькогену при цьому відпалі [2].

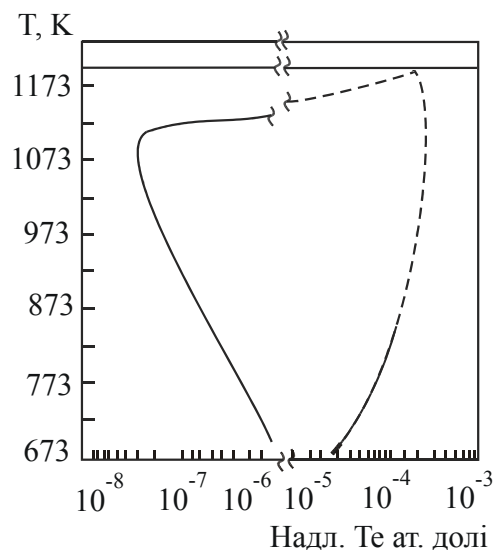
Тверді розчини на основі плюмбум халькогенідів дають можливість по-перше, змінювати область гомогенності самих сполук, що розширяє межі керованого впливу на їх властивості. По-друге, змінюючи хімічний склад можна створювати зовсім нові матеріали із наперед заданими функціональними характеристиками. Відзначені моменти є вагомими як для теоретичної науки, оскільки перевіряють вже встановлені підходи, а, можливо, і їх поглиблюють, так і для практики – визначають нові області використання матеріалів.

Мета цієї роботи – встановити механізми утворення твердих розчинів у системі PbTe-CdTe і на

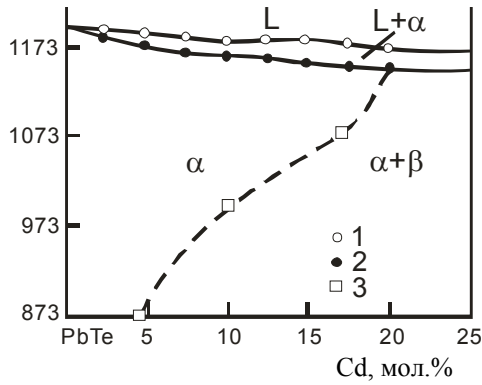
їх основі спрогнозувати зміни фізико-хімічних властивостей отриманого матеріалу.

## I. Фізико-хімічні властивості

*1.1. Система Pb-Te.* В системі Pb-Te існує одна хімічна сполука PbTe, що кристалізується у



Надл. Те ат. доли  
**Рис. 1.** Фрагмент T-X - проекції фазової діаграми рівноваги бінарної системи Pb-Te поблизу сполуки PbTe [1].



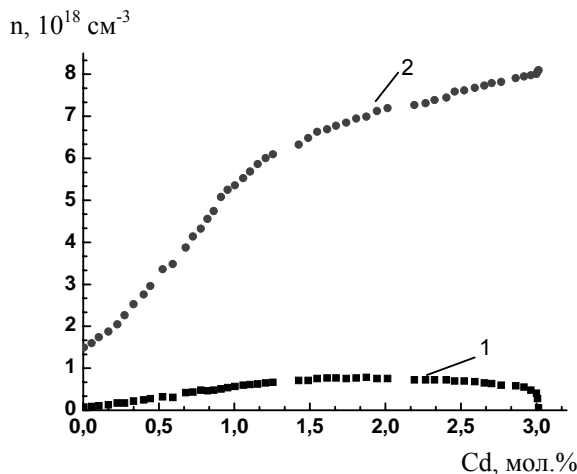
**Рис. 2.** Фрагмент Т-Х -проекції фазової діаграми рівноваги квазібінарної системи PbTe-CdTe в області існування твердих розчинів[5].

структуру NaCl, ( $a = 6,452 \text{ \AA}$ ), яка плавиться конгруентно при  $1196,9 \pm 10,5 \text{ K}$  [1]. Максимальна протяжність області гомогенності відмічена при  $1048 \text{ K}$  від  $49,994$  до  $50,013 \text{ ат.}\%$  Te. При цьому концентрація носіїв змінюється від  $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (електронів) при  $993 \text{ K}$  до  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (дірок) при  $1053 \text{ K}$  [1,2].

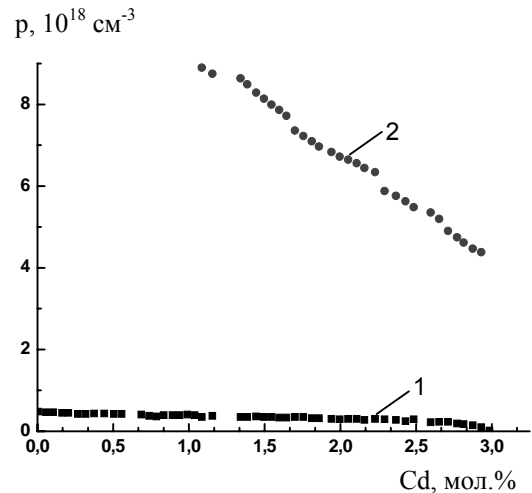
Тепер зупинимося на природі точкових дефектів у плюмбум телуриді. Зразу ж зауважимо, що у літературі відсутні до кінця достовірні дані як про їх вид, так і зарядовий стан. Це можна пов'язати з тим, що формування дефектної підсистеми у кристалах, у значній мірі, пов'язане із технологічними факторами їх вирощування та наступної обробки. Так, на основі експериментальних результатів із визначення коефіцієнта самодифузії від вмісту халькогену [2] встановлено, що домінуючими є дефекти Френкеля у катіонній підгратці ( $\text{Pb}_i\text{-V}_{\text{Pb}}$ ). Ці дані підтверджуються визначенням густини матеріалу. При цьому донорні рівні пов'язані із Плюмбумом у міжвузлях, а акцепторні – з вакансіями Плюмбуму [2-4]. Розрахунок енергетичного спектру точкових дефектів підтверджує, що  $\text{Pb}_i$  є двозарядним донором

( $\text{Pb}_i^{2+}$ ), а міжвузловий Te, швидше за все є електронейтральним ( $\text{Te}_i^0$ ) [4]. Вакансії Телуру – двозарядні донори ( $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ ), а вакансії Плюмбуму можуть існувати у двох зарядових станах  $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$  і  $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}$  [2-4]. Таким чином, направлена інженерія точкових дефектів у кристалах плюмбум телуриду дає можливість ефективно керувати як типом провідності, так і величиною концентрації носіїв струму матеріалу.

**1.2. Система PbTe-CdTe.** Літературні дані [5,6], а також аналіз фазової Т-х-діаграми рівноваги (рис.2) підтверджують існування обмеженої області твердих розчинів на основі плюмбум телуриду. Так, згідно [6] вона залежить від температури і складає 3 мол.% CdTe при  $523 \text{ K}$  і 18 мол.% CdTe при  $1073 \text{ K}$ . Автори [5] відзначають існування твердих розчинів до 20 мол. % CdTe при  $1139 \text{ K}$ . У будь-якому разі, слід стверджувати, що область гомогенності твердих розчинів  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  суттєво зростає із підвищенням температури і складає  $0,0 \leq x \leq 0,2$ . Це підтверджується і зростанням холлівської концентрації носіїв і збільшенням вмісту легуючої домішки (рис. 3,4). Іншою особливістю твердих розчинів є різний характер зміни концентрації основних носіїв із складом для матеріалу n- і p-типу провідності (рис. 3,4). Так, зокрема, для електронних кристалів із збільшенням вмісту легуючої сполуки CdTe у твердих розчинах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  концентрація носіїв зростає (рис. 3 – криві 1,2). Слід зауважити при цьому, що її максимальне значення при  $x = 3,5$  складає  $8,12 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , що є дещо менше від максимальної концентрації електронів у чистому n-PbTe ( $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) [2,6]. Що стосується твердих розчинів p-Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te, то із збільшенням вмісту CdTe концентрація дірок зменшується (рис. 4 – криві 1, 2). Слід відзначити також і те, що підвищення температури відпалу кристалів, що є причиною зростання концентрації носіїв, має місце їх більш



**Рис. 3.** Залежність концентрації електронів твердого розчину  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  від складу при  $300 \text{ K}$ . Температура відпалу кристалів  $T, \text{ K}$ : 523 (1), 1073 (2) [6].



**Рис. 4.** Залежність концентрації дірок твердого розчину  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  від складу при  $300 \text{ K}$ . Температура відпалу кристалів  $T, \text{ K}$ : 523(1), 1073(2) [6].

Таблиця 1

Електронна структура та радіуси Pb, Te і Cd [8].

елементи	Pb	Te	Cd
	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	$4d^{10}5s^25p^4$	$4d^{10}5s^2$
атомні	1,81	1,42	1,71
ковалентні	1,47	1,36	1,48
іонні	1,26 (2+)	2,11 (2-)	0,99 (2+)

різка зміна із збільшенням вмісту CdTe (рис. 3 і рис. 4 – криві 2).

Параметр ґратки твердого розчину  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  із збільшенням  $x$  зменшується (рис. 5). При цьому за зміною значення параметра ґратки чітко фіксується межа існування гомогенної фази твердого розчину (рис. 5). Видно, що із збільшенням температури відпалу кристалів область існування твердого розчину розширюється (рис. 5).

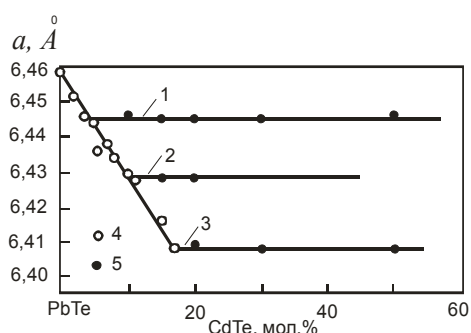


Рис. 5. Залежність параметра ґратки системи  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  від складу: 1 – відпал 28 днів при 873 К, 2 – відпал 14 днів при 993 К, 3 – відпал 7 днів при 1073 К, 4 – однофазні зразки, 5 – двофазні зразки [5].

## II. Кристалоквазіхімічні формули

**2.1. Нестехіометричний плюмбум телурид.** За умови існування складного спектру точкових дефектів і диспропорціонування вакансій у катіонній підґратці на дво- ( $V_{Pb}^{2-}$ ) і однозарядні ( $V_{Pb}^-$ ) кристалоквазіхімічні формули згідно [7] для нестехіометричного плюмбум телуриду записуються:

$$[Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\gamma\delta}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{**})_i + [2\alpha + \alpha\gamma\delta]e' \quad (1)$$

для n-PbTe(надлишок Плюмбуму) і

$$[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**}]_{Te} + [2\beta(1-\gamma) - \beta\delta]h^* \quad (2)$$

для p-PbTe(надлишок Телуру) відповідно.

Таким чином, діркова провідність плюмбум телуриду пов'язана із вакансіями у катіонній  $V_{Pb}^{2-}$ ,  $V_{Pb}^-$ , а електронна – у аніонній  $V_{Te}^{2+}$  підґратках. Тут  $Pb_{Pb}^x$ ,  $Te_{Te}^x$  – Плюмбум і Телур у вузлах кристалічної ґратки; „x”, „\*”, „’”, „’’” – нейтральний, позитивний і негативний заряди;  $\alpha$ ,  $\beta$  – відхилення від стехіометрії;  $\delta$  – коефіцієнт диспропорціонування вакансій у катіонній підґратці;  $e$ ,  $h$  – електрони і дірки,  $\gamma$  – вміст

міжвузлового Pb чи Te відповідно.

Одержані кристалоквазіхімічні формули (1) і (2) дають можливість розрахувати концентрацію точкових дефектів у катіонній та аніонній підґратках і вільних носіїв заряду (n, p) як в n-PbTe, так і p-PbTe відповідно, а також проаналізувати процеси самолегуювання компонентами (рис. 6).

Видно (рис. 6), що у випадку самолегуювання для n-PbTe:Te термодинамічний n-p-перехід із зростанням відхилення від стехіометрії на бік Pb зміщується до більших концентрацій Телуру (рис. 6, а). Відповідно, для p-PbTe:Pb реалізація цього ж переходу із зростанням відхилення від стехіометрії на бік Te – до більших концентрацій Плюмбуму (рис. 6, б).

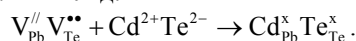
Показано, що при механізмі заміщення і вкорінення Телуру у міжвузля для n-PbTe:Te n-p-перехід зміщується на бік більших концентрацій халькогену.

### 2.2. Тверді розчини n-PbTe-CdTe, p-PbTe-CdTe.

Кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів відображають характер взаємодії точкових дефектів або їх комплексів базового матеріалу (у нашому випадку плюмбум телуриду) і легуючої сполуки. Зважаючи на те, що параметр ґратки кристалів системи PbTe-CdTe для області існування твердих розчинів зменшується (рис. 5) і, враховуючи співвідношення між радіусами елементів компонентів Pb, Cd і Te (табл. 1), можна запропонувати два можливі механізми їх утворення: заміщення Кадмієм вакансій Плюмбуму у p-PbTe або ж Плюмбуму у n-PbTe (механізм А); часткове заміщення Кадмієм вакансій Плюмбуму або самого Плюмбуму у катіонній підґратці та вкорінення Кадмію у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Телуру у плюмбум телуриді (механізм В). Зауважимо, що реалізація цих механізмів закладається у формуванні легуючого кластера.

Розглянемо кристалоквазіхімічні формули для цих механізмів утворення твердих розчинів PbTe-CdTe:

**Механізм А.** У цьому випадку легуючий кластер буде мати вигляд:



Кристалоквазіхімічна формула твердого розчину n-PbTe-CdTe згідно (1) представляється як:

$$(1-x)\{[Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\gamma\delta}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{**})_i + [2\alpha + \alpha\gamma\delta]e'\} + x(Cd_{Pb}^x Te_{Te}^x) \rightarrow [Pb_{(1-x)(1-\alpha\gamma)}^x Cd_x V_{\alpha\gamma(1-\delta)(1-x)}^{//} V_{\alpha\gamma\delta(1-x)}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha(1-x)}^{**}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma(1-x)}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x)e' \quad (3)$$

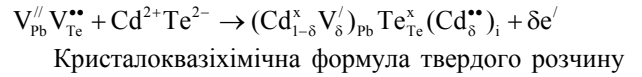
тут  $x$ -мольна доля CdTe.

Для випадку  $p$ -PbTe-CdTe згідно (2):

$$(1-x)\{[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**}]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + [2\beta(1-\gamma) - \beta\delta]h^*\} + x\{Cd_{Pb}^x Te_{Te}^x\} \rightarrow$$

$$\rightarrow [Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x Cd_{x\beta(1-\delta)(1-x)}^x V_{\beta\delta(1-x)}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{**}]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i + (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x)h^* \quad (4)$$

*Механізм В.* Для випадку диспропорціонування вакансій Плюмбуму легуючим кластером буде:



**Таблиця 2.**

Залежність концентрації точкових дефектів  $N_i$  і холлівської концентрації носіїв струму  $n_H$  твердого розчину  $n$ -PbTe-CdTe для механізму заміщення Кадмієм Плюмбуму (механізм А) (відхилення від стехіометричного складу на бік Плюмбуму  $\alpha=0,006$  ат.%, вміст міжвузлового Плюмбуму  $\gamma = 0,4$  ат.%, коефіцієнт диспропорціонування вакансій в катіонній підгратках  $\delta = 0,008$ )

CdTe, мол.%	$[Cd_{Pb}^x], \text{см}^{-3}$	$[V_{Pb}^{2-}], \text{см}^{-3}$	$[V_{Pb}^{-}], \text{см}^{-3}$	$[V_{Te}^{2+}], \text{см}^{-3}$	$[Pb_i^{2+}], \text{см}^{-3}$	$[n_H], \text{см}^{-3}$
0,02	$5,94 \cdot 10^{18}$	$7,06 \cdot 10^{15}$	$5,7 \cdot 10^{13}$	$1,780 \cdot 10^{18}$	$7,12 \cdot 10^{15}$	$3,56 \cdot 10^{18}$
0,04	$1,19 \cdot 10^{19}$	$7,08 \cdot 10^{15}$	$5,71 \cdot 10^{13}$	$1,784 \cdot 10^{18}$	$7,14 \cdot 10^{15}$	$3,57 \cdot 10^{18}$
0,06	$1,79 \cdot 10^{19}$	$7,09 \cdot 10^{15}$	$5,72 \cdot 10^{13}$	$1,788 \cdot 10^{18}$	$7,15 \cdot 10^{15}$	$3,58 \cdot 10^{18}$
0,08	$2,39 \cdot 10^{19}$	$7,11 \cdot 10^{15}$	$5,73 \cdot 10^{13}$	$1,792 \cdot 10^{18}$	$7,17 \cdot 10^{15}$	$3,58 \cdot 10^{18}$
0,10	$3,00 \cdot 10^{19}$	$7,12 \cdot 10^{15}$	$5,75 \cdot 10^{13}$	$1,795 \cdot 10^{18}$	$7,18 \cdot 10^{15}$	$3,59 \cdot 10^{18}$
0,12	$3,60 \cdot 10^{19}$	$7,14 \cdot 10^{15}$	$5,76 \cdot 10^{13}$	$1,799 \cdot 10^{18}$	$7,20 \cdot 10^{15}$	$3,60 \cdot 10^{18}$
0,14	$4,21 \cdot 10^{19}$	$7,15 \cdot 10^{15}$	$5,77 \cdot 10^{13}$	$1,803 \cdot 10^{18}$	$7,21 \cdot 10^{15}$	$3,61 \cdot 10^{18}$
0,16	$4,84 \cdot 10^{19}$	$7,19 \cdot 10^{15}$	$5,80 \cdot 10^{13}$	$1,811 \cdot 10^{18}$	$7,24 \cdot 10^{15}$	$3,62 \cdot 10^{18}$
0,18	$5,45 \cdot 10^{19}$	$7,20 \cdot 10^{15}$	$5,81 \cdot 10^{13}$	$1,815 \cdot 10^{18}$	$7,26 \cdot 10^{15}$	$3,63 \cdot 10^{18}$
0,20	$6,07 \cdot 10^{19}$	$7,22 \cdot 10^{15}$	$5,82 \cdot 10^{13}$	$1,819 \cdot 10^{18}$	$7,28 \cdot 10^{15}$	$3,64 \cdot 10^{18}$

**Таблиця 3.**

Залежність концентрації точкових дефектів  $N_i$  і холлівської концентрації носіїв струму  $n_H$  твердого розчину  $p$ -PbTe-CdTe для механізму заміщення Кадмієм Плюмбуму (механізм А) (відхилення від стехіометричного складу на бік Телуру  $\beta=0,008$  ат.%, вміст міжвузлового Телуру  $\gamma = 0,4$  ат.%, коефіцієнт диспропорціонування вакансій в катіонній підгратках  $\delta = 0,008$ )

CdTe, мол.%	$[Cd_{Pb}^x], \text{см}^{-3}$	$[V_{Pb}^{2-}], \text{см}^{-3}$	$[V_{Pb}^{-}], \text{см}^{-3}$	$[V_{Te}^{2+}], \text{см}^{-3}$	$[n_H], \text{см}^{-3}$
0,02	$5,94 \cdot 10^{18}$	$4,71 \cdot 10^{15}$	$1,19 \cdot 10^{17}$	$9,49 \cdot 10^{16}$	$4,735 \cdot 10^{19}$
0,04	$1,19 \cdot 10^{19}$	$4,72 \cdot 10^{15}$	$1,19 \cdot 10^{17}$	$9,51 \cdot 10^{16}$	$4,734 \cdot 10^{19}$
0,06	$1,79 \cdot 10^{19}$	$4,73 \cdot 10^{15}$	$1,19 \cdot 10^{17}$	$9,53 \cdot 10^{16}$	$4,733 \cdot 10^{19}$
0,08	$2,39 \cdot 10^{19}$	$4,74 \cdot 10^{15}$	$1,19 \cdot 10^{17}$	$9,55 \cdot 10^{16}$	$4,732 \cdot 10^{19}$
0,10	$3,00 \cdot 10^{19}$	$4,75 \cdot 10^{15}$	$1,20 \cdot 10^{17}$	$9,57 \cdot 10^{16}$	$4,731 \cdot 10^{19}$
0,12	$3,60 \cdot 10^{19}$	$4,76 \cdot 10^{15}$	$1,20 \cdot 10^{17}$	$9,59 \cdot 10^{16}$	$4,730 \cdot 10^{19}$
0,14	$4,21 \cdot 10^{19}$	$4,77 \cdot 10^{15}$	$1,20 \cdot 10^{17}$	$9,61 \cdot 10^{16}$	$4,729 \cdot 10^{19}$
0,16	$4,84 \cdot 10^{19}$	$4,79 \cdot 10^{15}$	$1,21 \cdot 10^{17}$	$9,65 \cdot 10^{16}$	$4,729 \cdot 10^{19}$
0,18	$5,45 \cdot 10^{19}$	$4,80 \cdot 10^{15}$	$1,21 \cdot 10^{17}$	$9,68 \cdot 10^{16}$	$4,728 \cdot 10^{19}$
0,20	$6,07 \cdot 10^{19}$	$4,81 \cdot 10^{15}$	$1,21 \cdot 10^{17}$	$9,70 \cdot 10^{16}$	$4,727 \cdot 10^{19}$

$n$ -PbTe-CdTe представляється як:

$$(1-x)\{[Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\gamma\delta}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{**})_i + [2\alpha + \alpha\gamma\delta]e^{\prime}\} + x\{(Cd_{1-\delta}^x V_{\delta}^{\prime})_{Pb} Te_{Te}^x (Cd_{\delta}^{**})_i + \delta e^{\prime}\} \rightarrow$$

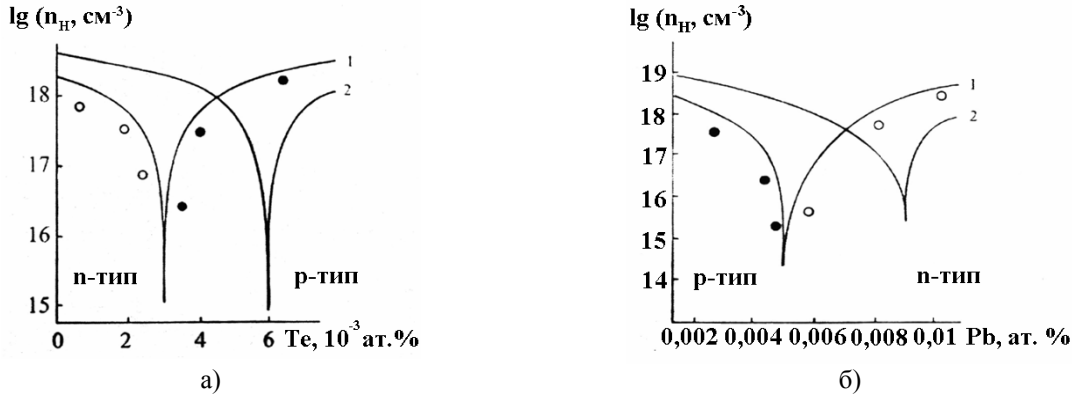
$$\rightarrow [Pb_{(1-x)(1-\alpha\gamma)}^x Cd_{x(1-\delta)}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)(1-x)}^{//} V_{\alpha\gamma\delta(1-x)+x\delta}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha(1-x)}^{**}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma(1-x)}^{**})_i (Cd_{\delta x}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x)e^{\prime} + x\delta e^{\prime} \quad (5)$$

Для твердого розчину  $p$ -PbTe-CdTe відповідно:

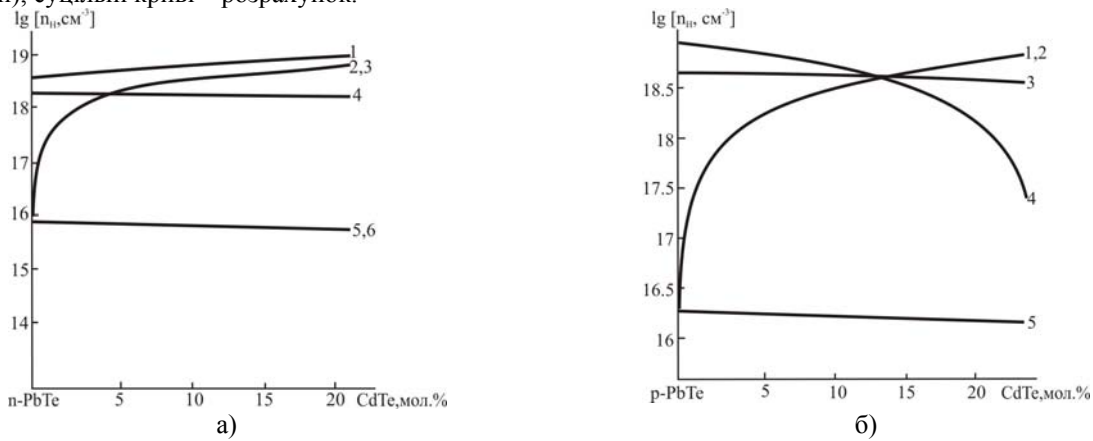
$$(1-x)\{[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{\prime} ]_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**}]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + [2\beta(1-\gamma) - \beta\delta]h^*\} + x\{(Cd_{1-\delta}^x V_{\delta}^{\prime})_{Pb} Te_{Te}^x (Cd_{\delta}^{**})_i + \delta e^{\prime}\} \rightarrow$$

$$\rightarrow [Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x Cd_{x(1-\delta)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+x(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta(1-x)+\delta x}^{\prime} ]_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{**}]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i (Cd_{\delta x}^{**})_i + (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x)h^* + x\delta e^{\prime} \quad (6)$$

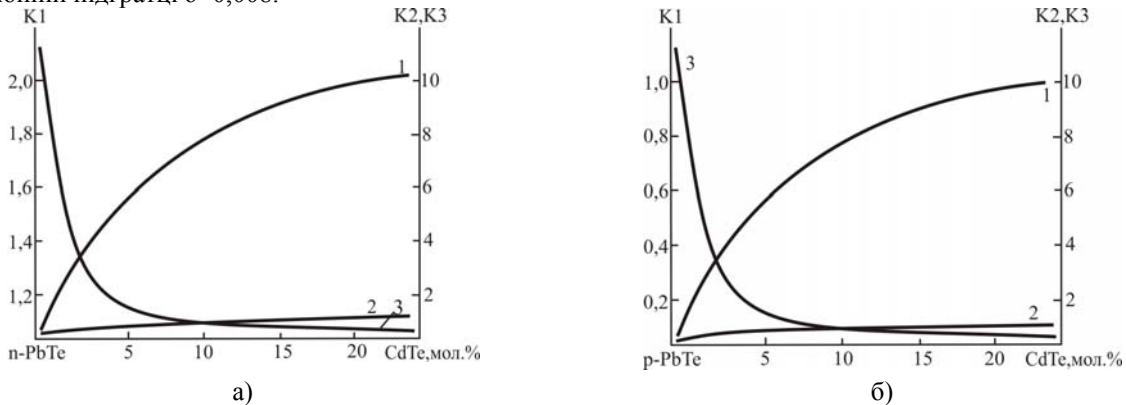
Результати деяких розрахунків залежності



**Рис. 6.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H$ ) самолегованих n-PbTe:Te (а) і p-PbTe:Te (б) від вмісту надстехіометричного елемента Te і Pb відповідно для різного початкового відхилення від стехіометрії  $\alpha - \alpha$ , ат.% Pb: 0,003 (1), 0,006(2); б –  $\beta$ , ат.% Te: 0,005 (1), 0,009 (2).  $\circ$  - експеримент ( $\circ$  - n-тип,  $\bullet$  - p-тип), суцільні криві – розрахунок.



**Рис. 7.** Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду ( $n_H - 1$ ) та концентрації точкових дефектів:  $[V_{Pb}^-]$ -2,  $[Cd_{Pb}^{2+}]$ -3,  $[V_{Te}^{2+}]$ -4,  $[V_{Pb}^{2-}]$ -5,  $[Pb_i^{2+}]$ -6 від вмісту CdTe у твердих розчинах n-PbTe-CdTe (а) та p-PbTe-CdTe (б) для їх утворення за механізмом В. Відхилення від стехіометрії  $\alpha=0,006$  ат.% (а),  $\beta=0,008$  ат.%(б); вміст міжвузлових Плюмбу(Телуру)  $\gamma=0,4$  ат.%; коефіцієнт диспропорціонування вакансій в катіонній підґратці  $\delta=0,008$ .



**Рис. 8.** Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів у кристалах для утворення твердих розчинів за механізмом В від вмісту легуючої сполуки n-PbTe-CdTe (а):  $K1 = \frac{[Cd_i^{2+}]}{\Sigma[N^-]}$ ,  $K2 = \frac{[V_{Pb}^-]}{\Sigma[N^+]}$ ,

$K3 = \frac{[V_{Te}^{2+}]}{\Sigma[N^-]}$  та p-PbTe-CdTe (б):  $K1 = \frac{[Cd_i^{2+}]}{\Sigma[N^-]}$ ,  $K2 = \frac{[V_{Pb}^-]}{\Sigma[N^+]}$ ,  $K3 = \frac{[V_{Pb}^{2-}]}{\Sigma[N^-]}$ .

концентрації точкових дефектів  $N_i$ , вільних носіїв заряду (n, p) та холлівської концентрації ( $n_H$ ) від вмісту CdTe для різних механізмів утворення твердих розчинів n-PbTe-CdTe та p-PbTe-CdTe наведено в табл. 2, 3 та рис. 7-9 відповідно.

### III. Обговорення результатів дослідження. Дискусія.

Зупинимося дещо детальніше на аналізі результатів розрахунків концентрації точкових дефектів  $N_i$  і холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H$ ), отриманих згідно кристалоквазіхімічних формул для різних механізмів утворення твердих розчинів PbTe-CdTe ((3) і (4) – табл. 2, 3 (механізм А); (5) і (6) – рис. 7 - рис. 9, механізм В). При реалізації механізму А згідно табл. 2, 3 маємо деяке зростання концентрації дірок для твердих розчинів p-PbTe-CdTe, то зростання холлівської концентрації відбувається значно повільніше (табл. 2), ніж на експерименті (рис. 3). Наведені результати однозначно протирічать реалізації цього механізму утворення твердих розчинів PbTe-CdTe. Для механізму В (часткове заміщення Кадмієм вакансій Плюмбуму або самого Плюмбуму у катіонній підґратці та одночасне вкорінення Кадмію у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Телуру) для n-PbTe-CdTe чітко проглядається зростання холлівської концентрації носіїв струму (рис. 7, а – крива 1). Це пов'язано, у першу чергу, із концентрацією донорних двозарядних центрів вкоріненого  $[Cd_i^{2+}]$  (рис. 7, а – крива 3), для яких парціальний коефіцієнт компенсації зростає із збільшенням вмісту CdTe у твердому розчині (рис. 8, а – крива 1). Що стосується донорних центрів, пов'язаних із вакансіями Телуру  $[V_{Te}^{2+}]$ , то концентрація зменшується (рис. 7, а – крива 4), а також має місце значне зменшення коефіцієнта компенсації із збільшенням вмісту CdTe (рис. 8, а – крива 3). Зауважимо крім того, що компенсація донорної дії точкових дефектів  $Cd_i^{2+}$  та  $V_{Te}^{2+}$  акцепторними центрами, пов'язаними із вакансіями у катіонній підґратці  $V_{Pb}^-$  і  $V_{Pb}^{2-}$  є незначною через мале значення коефіцієнта компенсації для однозарядних вакансій Pb (рис. 8, а – крива 2) та значне його зменшення для двозарядних із збільшенням вмісту CdTe.

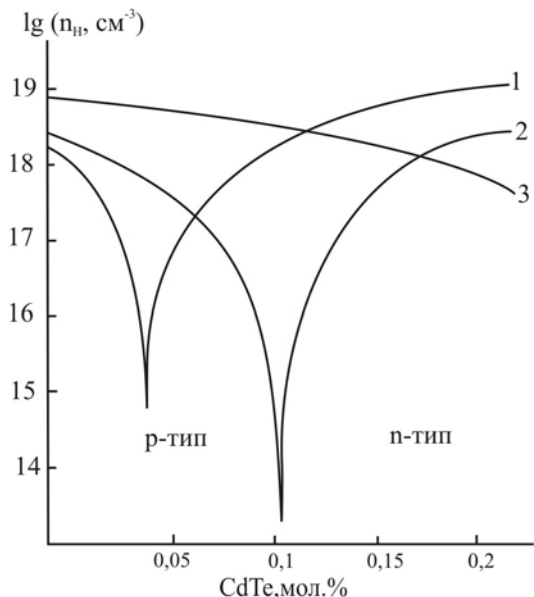
Тепер відносно твердого розчину p-PbTe-CdTe. Для відзначеного механізму його утворення (механізм В) має місце чітке зменшення холлівської концентрації із збільшенням вмісту кадмій телуриду (рис. 7, б – крива 1). Це пов'язано із значною концентрацією міжвузлового Кадмію  $[Cd_i^{2+}]$  (рис. 7, б – крива 3), компенсація їх двозарядними вакансіями Плюмбуму  $[V_{Pb}^{2-}]$  зменшується (рис. 8, б – крива 3).

Слід також відзначити те, що якщо для n-PbTe-CdTe концентрація двозарядних вакансій Плюмбуму

$[V_{Pb}^{2-}]$  і  $[Pb_i^{2+}]$  є незначними (рис. 7, а – криві 5, 6), то у випадку p-PbTe-CdTe вже  $[V_{Te}^{2+}]$  більш як на два порядки величини є меншою від інших точкових дефектів (рис. 7, б – крива 4).

Механізм одночасного заміщення і вкорінення (механізм В) достатньо добре якісно пояснює наявний експеримент для твердих розчинів n-PbTe-CdTe (рис. 3) і p-PbTe-CdTe (рис. 4): зростання концентрації електронів у першому випадку і зменшення концентрації дірок – у другому відповідно. Зростання ж концентрації електронів (рис. 3 – крива 2) і дірок (рис. 4 – крива 2) при підвищенні температури відпалу кристалів пов'язане із розширенням області гомогенності твердого розчину як на бік металу, у першому випадку, так і на бік Телуру – у другому випадку відповідно.

З погляду практичного застосування, цікавою обставиною є реалізація термодинамічного p-n-переходу у твердому розчині p-PbTe-CdTe (рис. 9). Слід відзначити, що легуюча сполука CdTe для основної матриці із початковою дірковою провідністю p-PbTe виступає як донор, ефективність дії якого визначається величиною відхилення від стехіометричного складу у плюмбум телуриді. Так, зокрема, із збільшенням величини відхилення від стехіометричного складу на бік Телуру концентрація CdTe, що відповідає області формування твердого розчину p-типу зсувається до більших значень легуючої сполуки CdTe (рис. 9). Ця обставина має однозначне кристалоквазіхімічне пояснення, пов'язане із додатковою генерацією акцепторних центрів  $V_{Pb}^{2+}$  і  $V_{Pb}^-$ , які необхідно компенсувати за рахунок міжвузлового  $Cd_i^{2+}$  (рис. 7, б; рис. 8, б).



**Рис. 9.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму  $n_H$  твердих розчинів p-PbTe-CdTe від вмісту легуючої сполуки для різних відхилень від стехіометричного складу на бік Te,  $\beta$ , ат. %: 0,002(1), 0,006(2), 0,013(3). Вміст між вузлового Телуру  $\gamma=0,4$  ат.%; коефіцієнт диспропорціонування вакансій в катіонній підґратці  $\delta=0,008$ .

#### IV. Висновки

1. Показано, що у системі PbTe-CdTe існує обмежена область твердих розчинів на основі плюмбум телуриду, яка сягає до 20 мол.% CdTe при 1139 К.
2. На основі вперше запропонованих кристалоквазіхімічних формул встановлено, що домінуючим механізмом утворення твердих розчинів PbTe-CdTe є заміщення Кадмієм вакансій (атомів) Плюмбуму у р(n)-PbTe із одночасним вкориненням Кадмію у міжвузля  $Cd_i^{2+}$ .
3. Встановлено, що за рахунок домінування донорних точкових дефектів  $Cd_i^{2+}$  і  $Te_i^{2+}$  для твердих розчинів n-PbTe-CdTe має місце зростання концентрації електронів, а для р-PbTe-CdTe – зменшення концентрації дірок із

збільшенням вмісту кадмій телуриду.

4. Показано, що донорний вплив кадмій телуриду у твердому розчині PbTe-CdTe визначається ступенем відхилення від стехіометричного складу основної матриці: збільшення відхилення від стехіометрії на бік Телуру у р-PbTe для р-PbTe-CdTe зміщує реалізацію термодинамічного р-n-переходу в область більших значень CdTe.

**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.

**Дикун Н.І.** – аспірант;

**Запухляк Р.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^I B^{VI}$* . - М.: Наука, 1975. - 196 с.
- [2] Равич Ю.Н., Ефимова В.А., Смирнова В.А. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. - М.: Наука, 1968. - 384 с.
- [3] Крегер Ф. *Химия несовершенных кристаллов*. - М.: Мир, 1969. - 654 с.
- [4] Сизов Ф.Ф. Нестехиометрические дефекты в узкощелевых полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  // *Неорганические материалы*, **24** (12), сс. 1972-1976 (1988).
- [5] Heinrich H. Defects in IV-VI compounds // *Lect. Notes*. **133**, pp. 407-426 (1980).
- [6] Гаськов А.М., Зломанов В.П., Новоселова А.В. Область гомогенности телурида свинца // *Неорганические материалы*, **15** (8), сс. 1476-1478 (1979).
- [7] Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у столуках  $A^{IV}B^{VI}$* . - Івано-Франківськ: Плай, 1999. - 164 с.
- [8] Хариф Я.Л., Аветисов И.Х., Ковтуненко П.В. Физико-химический метод определения растворимости Те в PbTe // *Электронная техника: Материалы*, **2**, сс. 72-74 (1984).
- [9] Хариф Я.Л., Аветисов И.Х., Ковтуненко П.В. Температурная инверсия растворимости в PbTe // *Неорганические материалы*, **22** (8), сс. 1271-1274 (1986).
- [10] Зломанов В.П., Гаськов А.М. Проблемы стехиометрии и дефектообразования в материалах электронной техники // *Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок*. - Новосибирск, сс. 182-187 (1988).
- [11] Заячук Д.М., Шендеровський В.А. Власні дефекти і електронні процеси в  $A^{IV}B^{VI}$  // *Український фізичний журнал*. **36** (11), сс. 1691-1713 (1991).
- [12] С.С. Лисняк. Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992)

D.M. Freik, V.M. Boychuk, N.I. Dykun, R.I. Zapuhlyak

### Physical-Chemical Properties and Crystal-Chemistry of Point Defects of PbTe-CdTe Solid Solution

*Physical-Technical Faculty,  
Physical-Chemical Institute and Scientific Experimental Laboratory  
"Thermoelectric materials" at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University  
and Institute of Thermoelectricity of National Academy of Science  
and Ministry of Education and Science of Ukraine,  
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

Physical-chemical properties of Lead Telluride and solid solution on its basis PbTe-CdTe are analyzed. Crystal-quasichemical formulas of n- and p-PbTe and also of n-PbTe-CdTe and p-PbTe-CdTe solid solution are offered. Dependences of concentrations of point defects, free transmitters of current and Holl's concentrations of transmitters of current from character and amount of deviation from the stoichiometry of Lead Telluride and chemical composition of PbTe are calculated. On the basis of comparison of results of the experiment and calculations the conclusion about prevailing mechanisms of formation of solid solution are made.