ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 3 (2006) С. 516-522

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 3 (2006) P. 516-522

УДК 246.481.24:544.022.384.2

ISSN 1729-4428

Л.Й. Межиловська, В.М. Бойчук, В.В. Борик

Механізми утворення твердих розчинів у системі PbTe-$MnTe_2$

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, м. Івано-Франківськ, 76008, Україна

На основі антиструктури PbTe запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів у системі PbTe-$MnTe_2$: для механізмів заміщення вакансій Плюмбуму (A) і вкорінення іонів Мангану у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Телуру (B). Показано, що домінуючим механізмом утворення твердих розчинів є заміщення іонами катіонних вакансій.

Ключеві слова: плюмбум телурид, манган (IV) телурид, тверді розчини, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття поступила до редакції 07.02.2006; прийнята до друку 15.06.2006

Вступ

Напівпровідникові сполуки $A^{IV}B^{VI}$ і тверді розчини на їх основі відносяться до матеріалів, що використовуються у пристроях інфрачервоної техніки і як термоелектричні перетворювачі енергії [1]. Крім того, в останній час інтенсивно ведуться дослідження напівмагнітних твердих розчинів [2].

Тверді розчини на основі PbTe дають можливість у значній мірі модифікувати його дефектну

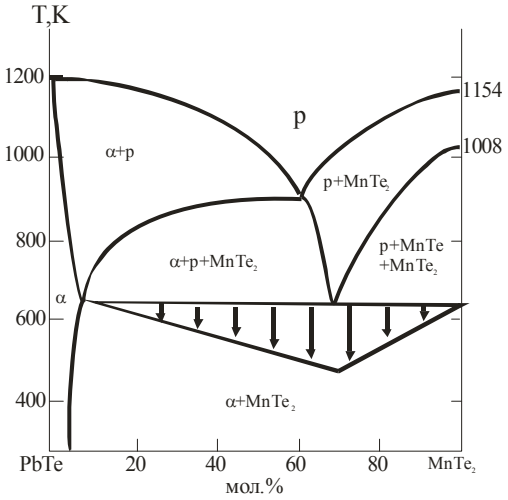

Рис. 1. Фазова діаграма рівноваги системи PbTe-$MnTe_2$

підсистему і, таким чином, змінювати фізико-хімічні властивості базового матеріалу. При цьому слід мати на увазі: характер взаємодії з базовою сполукою (діаграма стану, область гомогенності); відмінності в атомних (іонних, ковалентних) радіусах хімічних елементів; електронну структуру компонентів; характер переважаючого механізму входження елементів легуючої сполуки у базову структуру.

Сполука PbTe кристалізується у структурі типу NaCl і характеризується двосторонньою областю гомогенності, що визначає різний характер відхилення від стехіометричного складу і, відповідно, n- або p-типом провідності [3]. Що стосується власних точкових дефектів у нестехіометричній структурі типу PbTe, то її можна представити у першому наближенні як вакансії Плюмбуму V_{Pb}^{2-} в октаедричному оточенні Телуру (для p-PbTe) і вакансії Телуру V_{Te}^{2+} в октаедричному оточенні Плюмбуму відповідно. Крім того така структура характеризується наявністю незайнятих тетраедричних порожнин як в оточенні Телуру, так і в оточенні Плюмбуму. Зауважимо, що ці порожнини є тими місцями, в які можуть розміщуватися міжвузлові атоми Pb_i, Te_i або легуючі елементи.

У даній роботі, на основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул і результатів досліджень «властивості - склад», встановлено механізм утворення твердих розчинів у системі PbTe-$MnTe_2$.

I. Експеримент і його результати

Сплави системи $(PbTe)_{1-x}(MnTe_2)_x$ отримували згідно [2] сплавлянням наперед синтезованих сполук PbTe і $MnTe_2$ при температурах 1170-1200 К, взятих у співвідношеннях, що відповідали складам $0{,}0 \le x \le 0{,}4$. Після охолодження отримані злитки піддавалися гомонізуючому відпалу при температурі 600 К протягом 450 год.

Згідно даних диференціально-термічного і рентгенофазового аналізів, вимірювання

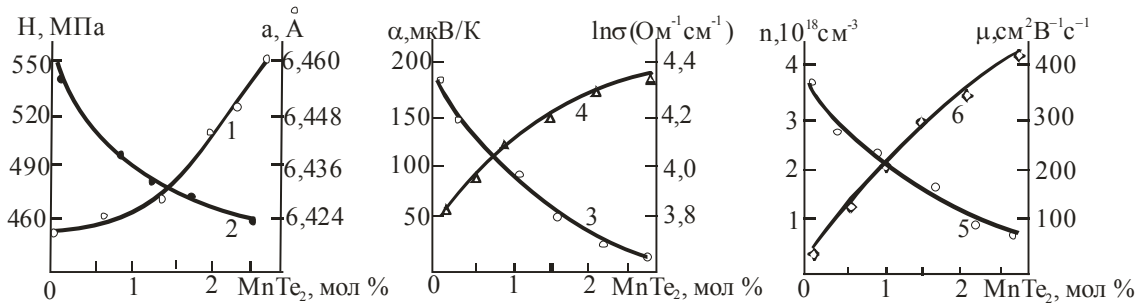

Рис. 2. Залежності мікротвердості (H-1), параметра гратки (a-2), питомої електропровідності (σ-3), коефіцієнта термо-е.р.с. (α-4), холлівської концентрації (n-5), рухливості (μ-6) твердого розчину p-PbTe-$MnTe_2$ від вмісту $MnTe_2$.

мікротвердості і електричних параметрів підтверджено існування обмеженої області твердих розчинів на основі плюмбум телуриду до 3 мол.% $MnTe_2$ при 300 К із збереженням структури типу NaCl (рис. 1, 2). При цьому виявлено деяке зменшення параметра гратки a (рис. 2 – крива 1), зростання величини мікротвердості H (рис. 2 – крива 2). Якщо питома електропровідність σ для гомогенних сплавів спадає із збільшенням вмісту $MnTe_2$ (рис. 2 – крива 3), то коефіцієнт термо-е.р.с. α має тенденцію до зростання (рис. 2 – крива 4). Зауважимо, що всі синтезовані сплави характеризувалися дірковою провідністю за умови зростання ширини забороненої зони, зменшення холлівської концентрації n (рис.2 –крива 5) і збільшення рухливості μ (рис.2 – крива 6) при збільшенні вмісту $MnTe_2$.

II. Кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів

В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполуки, утворених на основі антиструктури основної матриці [4]. Антиструктурою плюмбум телуриду є галеніт $V_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet}$, де $V_{Pb}^{//}$ і $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ – двократнозаряджені негативна вакансія Плюмбуму і позитивна вакансія Телуру, „/” і „·” – негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічна формула нестехіометричного p-PbTe (надлишок Телуру у границях області гомогенності), враховуючи легуючий кластер $V_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet} + Te^{0} \rightarrow V_{Pb}^{//}Te_{Te}^{\bullet\bullet}$ буде:

$$(1-\alpha)Pb_{Pb}^{\times}Te_{Te}^{\times} + \alpha(V_{Pb}^{//}Te_{Te}^{\bullet\bullet}) \rightarrow (Pb_{1-\alpha}V_{\alpha}^{//})_{Pb}Te_{Te}^{\times} + 2xh^{\bullet}. \quad (1)$$

Тут $Pb_{Pb}^{\times}$, $Te_{Te}^{\times}$ - Плюмбум і Телур у вузлах кристалічної гратки, “x” – нейтральний заряд, “o” – нульовий заряд, α - мольна одиниця легуючого компонента, $h^{\cdot}$ – концентрація дірок.

Аналогічно для n – PbTe (надлишок Плюмбуму у границях області гомогенності):

$$V_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet} + Pb^{o} \rightarrow Pb_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet},$$
$$(1-\beta)Pb_{Pb}^{x}Te_{Te}^{x} + \beta\left(Pb_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet}\right) \rightarrow Pb_{Pb}^{x}\left(Te_{(1-\beta)}^{x}V_{\beta}^{\bullet\bullet}\right)_{Te} + 2\beta e^{/}, \quad (2)$$

де $e^{/}$ –концентрація електронів, β–мольна доля легуючої домішки.

Таким чином, діркова провідність плюмбум телуриду пов'язана із вакансіями у катіонній $V_{Pb}^{//}$ (1), а електронна – у аніонній $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ (2) підгратках кристалічної структури PbTe.

Легування плюмбум телуриду манган (IV) телуридом може здійснюватися шляхом заміщення вакансій Плюмбуму (октаедричних порожнин щільної упаковки атомів Телуру кристалічної гратки PbTe) іонами Мангану – механізм A. Для цього випадку кристалоквазіхімічний кластер легуючої домішки за умови стехіометрії за металом буде (AI):

$$V_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet} + Mn^{4+}Te_{2}^{2-} \rightarrow (Mn)_{Pb}^{\bullet\bullet}Te_{Te}^{x}Te_{i}^{//}. \quad (3)$$

При збереженні стехіометрії за халькогеном (механізм AII) відповідно:

$$V_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet}+\tfrac{1}{2}Mn^{4+}Te_2^{2-}\rightarrow(Mn_{0,5}^{\bullet\bullet}V_{0,5}^{//})_{Pb}Te_{Te}^{x}. \qquad (3^{/})$$

Крім того, утворення твердого розчину може відбуватися таким чином, що атоми Мангану вкорінюються у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Телуру кристалічної гратки плюмбум телуриду ($Mn^{4+}\rightarrow Mn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$), які незайняті (механізм В). При збереженні стехіометрії за металом у легуючому кластері (ВІ):

$$V_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet}+Mn^{4+}Te_2^{2-}\rightarrow V_{Pb}^{//}Te_{Te}^{x}(Mn^{\bullet\bullet\bullet\bullet})_i(Te^{//})_i. \qquad (4)$$

За умови збереження стехіометрії за халькогеном (механізм ВІІ):

$$V_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet}+\tfrac{1}{2}Mn^{4+}Te_2^{2-}\rightarrow V_{Pb}^{//}Te_{Te}^{x}(Mn_{0,5}^{\bullet\bullet\bullet\bullet})_i. \qquad (4^{/})$$

Розглянемо суперпозицію легуючих кластерів із основною матрицею p- і n-типу (1) і (2) відповідно для різних механізмів утворення твердих розчинів (3), ($3^{/}$), (4), ($4^{/}$).

Для матеріалу p-PbTe маємо:

Механізм АІ:

$$\begin{aligned}&(1-x)[(Pb_{1-\alpha}V_{\alpha}^{//})_{Pb}Te_{Te}^{\times}+2\alpha h^{\bullet}]+x[(Mn)_{Pb}^{\bullet\bullet}Te_{Te}^{x}Te_i^{//}]\rightarrow\\&\rightarrow[Pb_{(1-x)(1-\alpha)}^{x}Mn_x^{\bullet\bullet}V_{\alpha(1-x)}^{//}]_{Pb}Te_{Te}^{x}(Te_x^{//})_i+2\alpha(1-x)h^{\bullet}\rightarrow\\&\rightarrow[Pb_{(1-x)(1-\alpha)}^{x}Mn_x^{\bullet\bullet}V_{\alpha(1-x)}^{//}]_{Pb}Te_{Te}^{x}(Te_x^{x})_i+2\alpha(1-x)h^{\bullet}+2xe^{/}\end{aligned}. \qquad (5)$$

Механізм (АІІ):

$$\begin{aligned}&(1-x)[(Pb_{1-\alpha}V_{\alpha}^{//})_{Pb}Te_{Te}^{\times}+2\alpha h^{\bullet}]+x[(Mn_{0,5}^{\bullet\bullet}V_{0,5}^{//})_{Pb}Te_{Te}^{x}]\rightarrow\\&\rightarrow[Pb_{(1-x)(1-\alpha)}^{x}Mn_{0,5x}^{\bullet\bullet}V_{\alpha(1-x)+0,5x}^{//}]_{Pb}Te_{Te}^{x}+2\alpha(1-x)h^{\bullet}\end{aligned}. \qquad (5^{/})$$

Для матеріалу n – PbTe.

Механізм АІ:

$$\begin{aligned}&(1-x)[Pb_{Pb}^{x}\left(Te_{(1-\beta)}^{x}V_{\beta}^{\bullet\bullet}\right)_{Te}+2\beta e^{/}]+x[(Mn)_{Pb}^{\bullet\bullet}Te_{Te}^{x}Te_i^{//}]\rightarrow\\&\rightarrow[Pb_{(1-x)}^{x}Mn_x^{\bullet\bullet}]_{Pb}[Te_{(1-x)(1-\beta)+x}^{x}V_{\beta(1-x)}^{\bullet\bullet}]_{Te}(Te_y^{//})_i+2\beta(1-x)e^{/}\rightarrow\\&\rightarrow[Pb_{(1-x)}^{x}Mn_x^{\bullet\bullet}]_{Pb}[Te_{(1-x)(1-\beta)+x}^{x}V_{\beta(1-x)}^{\bullet\bullet}]_{Te}(Te_y^{x})_i+2\beta(1-x)e^{/}+2xe^{/}\end{aligned}. \qquad (6)$$

Механізм АІІ:

$$\begin{aligned}&(1-x)[Pb_{Pb}^{x}\left(Te_{(1-\beta)}^{x}V_{\beta}^{\bullet\bullet}\right)_{Te}+2\beta e^{/}]+x[(Mn_{0,5}^{\bullet\bullet}V_{0,5}^{//})_{Pb}Te_{Te}^{x}]\rightarrow\\&\rightarrow[Pb_{(1-x)}^{x}Mn_{0,5x}^{\bullet\bullet}V_{0,5x}^{//}]_{Pb}[Te_{(1-x)(1-\beta)+x}^{x}V_{\beta(1-x)}^{\bullet\bullet}]_{Te}+2\beta(1-x)e^{/}\end{aligned}. \qquad (6^{/})$$

Механізм вкорінення для матеріалу p-типу плюмбум телуриду.

Механізм ВІ:

$$\begin{aligned}&(1-x)[(Pb_{1-\alpha}V_{\alpha}^{//})_{Pb}Te_{Te}^{\times}+2\alpha h^{\bullet}]+x[V_{Pb}^{//}Te_{Te}^{x}(Mn^{\bullet\bullet\bullet\bullet})_i(Te^{//})_i]\rightarrow\\&\rightarrow[Pb_{(1-x)(1-\alpha)}^{x}V_{\alpha(1-x)}^{//}]_{Pb}Te_{Te}^{x}(Mn_x^{\bullet\bullet\bullet\bullet})_i(Te_x^{//})_i+2\alpha(1-x)h^{\bullet}\rightarrow\\&\rightarrow[Pb_{(1-x)(1-\alpha)}^{x}V_{\alpha(1-x)}^{//}]_{Pb}Te_{Te}^{x}(Mn_x^{\bullet\bullet\bullet\bullet})_i(Te_x^{x})_i+2\alpha(1-x)h^{\bullet}+2xe^{/}\end{aligned}. \qquad (7)$$

Механізм ВІІ:

$$\begin{aligned}&(1-x)[(Pb_{1-\alpha}V_{\alpha}^{//})_{Pb}Te_{Te}^{\times}+2\alpha h^{\bullet}]+x[V_{Pb}^{//}Te_{Te}^{x}(Mn_{0,5}^{\bullet\bullet\bullet\bullet})_i]\rightarrow\\&\rightarrow[Pb_{(1-x)(1-\alpha)}^{x}V_{\alpha(1-x)+x}^{//}]_{Pb}Te_{Te}^{x}(Mn_{0,5x}^{\bullet\bullet\bullet\bullet})_i+2\alpha(1-x)h^{\bullet}\end{aligned}. \qquad (7^{/})$$

Механізм вкорінення для матеріалу n-PbTe:

Механізм BI:

$$\begin{aligned}&(1-x)[Pb^{x}_{Pb}\left(Te^{x}_{(1-\beta)}V^{\bullet\bullet}_{\beta}\right)_{Te}+2\beta e^{/}]+x[V^{//}_{Pb}Te^{x}_{Te}(Mn^{\bullet\bullet\bullet\bullet})_{i}(Te^{//})_{i}]\rightarrow\\&\rightarrow[Pb^{x}_{(1-x)}V^{//}_{x}]_{Pb}[Te^{x}_{1-\beta(1+x)+x}V^{\bullet\bullet}_{\beta(1-x)}]_{Te}(Mn^{\bullet\bullet\bullet\bullet}_{x})_{i}(Te^{//}_{x})_{i}+2\beta(1-x)e^{/}\rightarrow\\&\rightarrow[Pb^{x}_{(1-x)}V^{//}_{x}]_{Pb}[Te^{x}_{1-\beta(1+x)+x}V^{\bullet\bullet}_{\beta(1-x)}]_{Te}(Mn^{\bullet\bullet\bullet\bullet}_{x})_{i}(Te^{x}_{x})_{i}+2\beta(1-x)e^{/}+2xe^{/}\end{aligned}\quad(8)$$

Механізм BII:

$$\begin{aligned}&(1-x)[Pb^{x}_{Pb}\left(Te^{x}_{(1-\beta)}V^{\bullet\bullet}_{\beta}\right)_{Te}+2\beta e^{/}]+y[V^{//}_{Pb}Te^{x}_{Te}(Mn^{\bullet\bullet\bullet\bullet}_{0,5})_{i}]\rightarrow\\&\rightarrow[Pb^{x}_{(1-x)}V^{//}_{x}]_{Pb}[Te^{x}_{1-\beta(1+x)+x}V^{\bullet\bullet}_{\beta(1-x)}]_{Te}(Mn^{\bullet\bullet\bullet\bullet}_{0,5x})_{i}+2\beta(1-x)e^{/}\end{aligned}\quad(8^{/})$$

III. Розрахунок концентрації дефектів і холлівської концентрації

Згідно з одержаними кристалоквазіхімічними рівняннями формулами (6), ($6^{/}$), (8), ($8^{/}$) і p-PbTe-$MnTe_2$ (5), ($5^{/}$), (7), ($7^{/}$) можна розрахувати концентрації дефектів у катіонній, аніонній підгратках і міжвузлового Мангану, Телуру, а також електронів n, дірок p для запропонованих механізмів утворення твердих розчинів. Холлівська концентрація носіїв струму n_H визначається за умови $n_H=|n-p|$ (рис. 3, 4).

Так, зауважимо, для твердого розчину p-PbTe-$MnTe_2$ при реалізації механізму заміщення (AI) із врахуванням рівняння (5) отримаємо:

$$2\alpha(1-x)[V^{//}_{Pb}]+n=2x[Mn^{\bullet\bullet}_{Pb}]+p,$$

де $n=2xe^{/}$, $p=2\alpha(1-x)h^{\bullet}$,

$$n_H=2\alpha(1-x)[V^{//}_{Pb}]-2x[Mn^{\bullet\bullet}_{Pb}]. \quad (9)$$

Для випадку збереження стехіометрії за халькогеном:

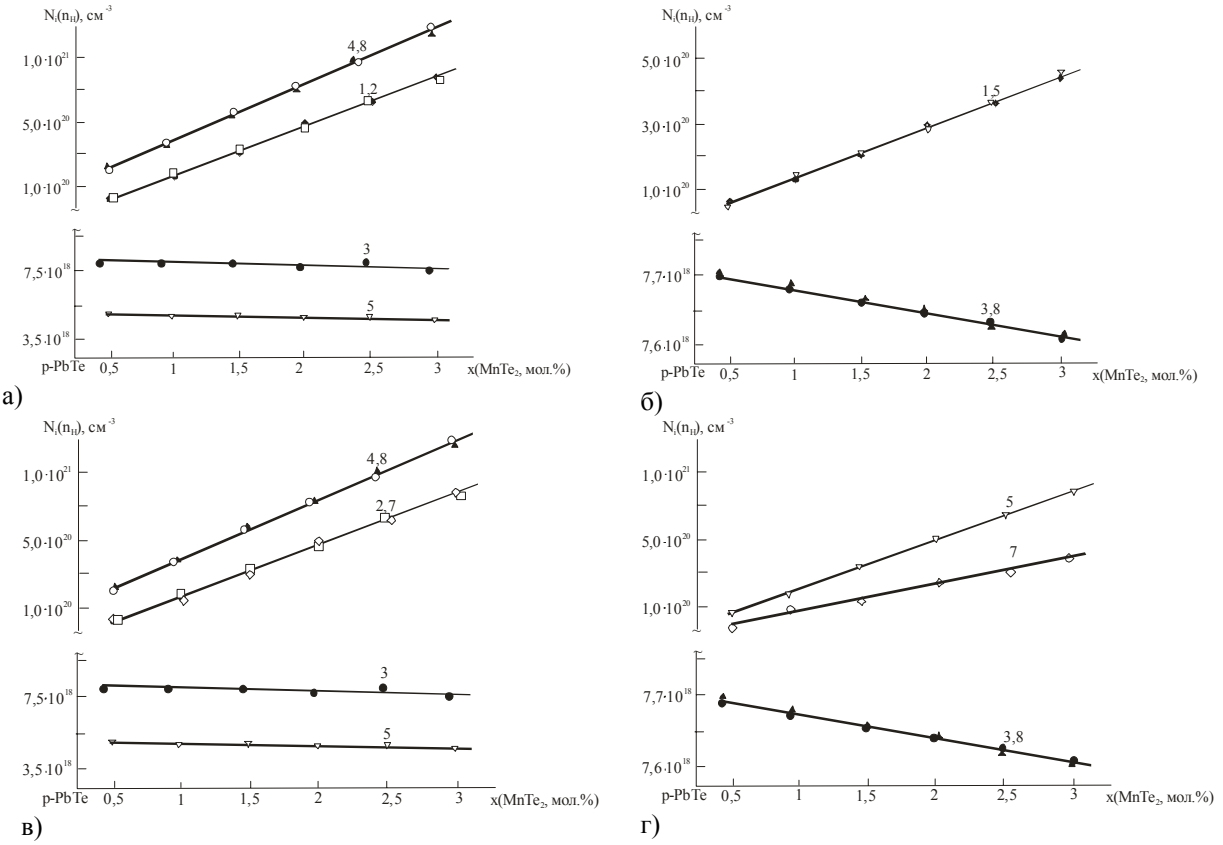

Рис. 3. Залежність концентрації дефектів N_i (1-✦-[$Mn^{\bullet\bullet}_{Pb}$], 2-□- [Te^{x}_{i}],3-●-p, 4-○-n, 5-▽-[$V^{//}_{Pb}$], 6-△-[$V^{\bullet\bullet}_{Te}$], 7-◇-[$Mn^{\bullet\bullet\bullet\bullet}_{i}$]) і холлівської концентрації (8-▲-n_H) твердого розчину p-PbTe-$MnTe_2$ для механізмів заміщення (а-AI, б-AII) та вкорінення (в-BI, г-BII) при α=0,0013.

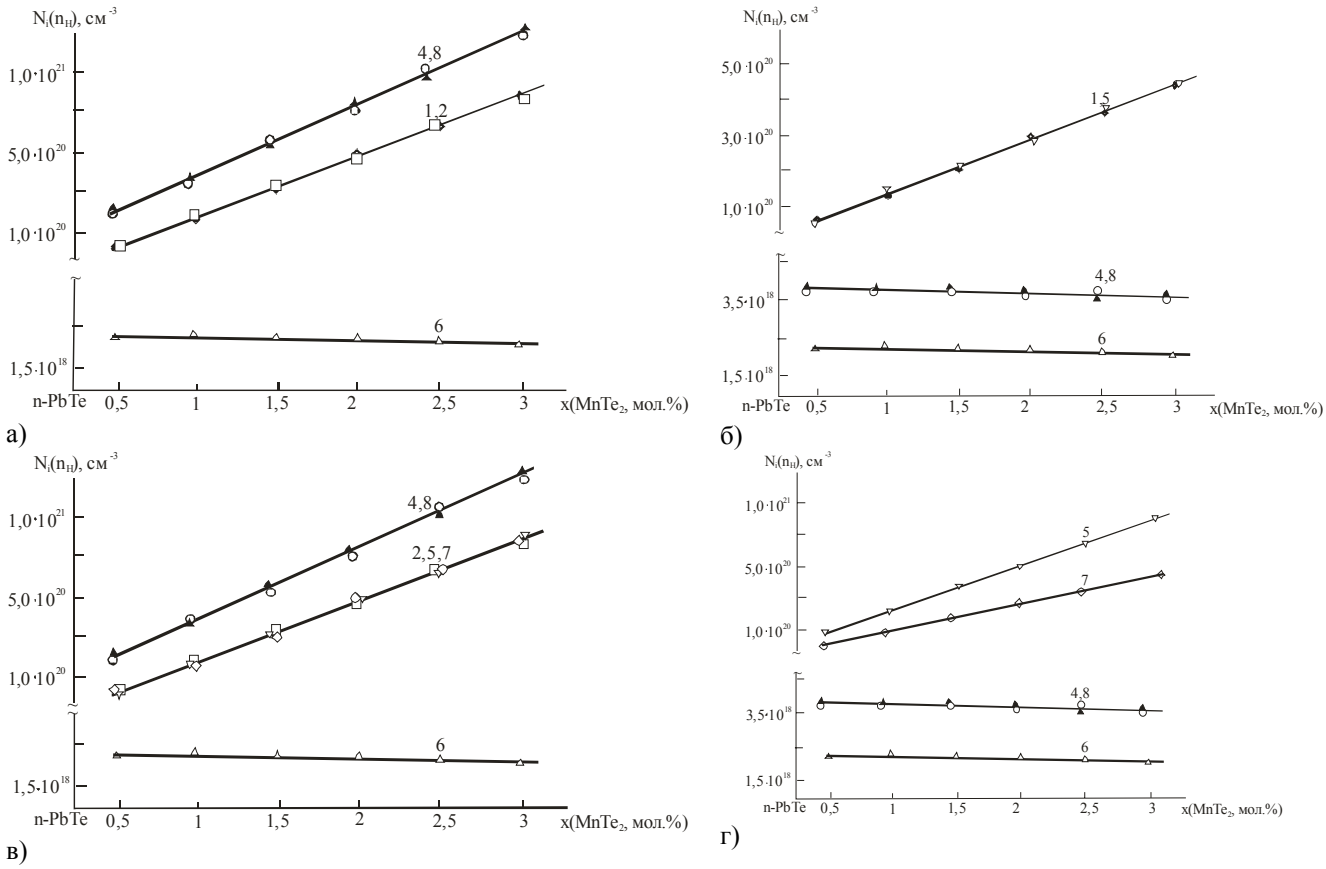

Рис. 4. Залежність концентрації дефектів Ni (1-✦-[$Mn_{Pb}^{\bullet\bullet}$], 2-□- [Te_i^x],3-●-p, 4-○-n, 5-▽-[$V_{Pb}^{//}$], 6-△-[$V_{Te}^{\bullet\bullet}$], 7-◇-[$Mn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$]) і холлівської концентрації (8-▲-n_H) твердого розчину n-PbTe-MnTe$_2$ для механізмів заміщення (а-AI, б-AII) та вкорінення (в-BI, г-BII) при β=0,00006.

$$2(\alpha(1-x)+0{,}5x)[V_{Pb}^{//}]+n=x[Mn_{Pb}^{\bullet\bullet}]+p\,,$$

де n=0, $p=2\alpha(1-x)h^{\bullet}$,

$$n_H=2(\alpha(1-x)+0{,}5x)[V_{Pb}^{//}]-x[Mn_{Pb}^{\bullet\bullet}]\,. \qquad (9^{/})$$

Для твердого розчину n-PbTe-MnTe$_2$ при механізмі заміщення і стехіометрії за металом (механізм AI) згідно (6) рівняння електронейтральності буде:

$$n=2\beta(1-x)[V_{Te}^{\bullet\bullet}]+2x[Mn_{Pb}^{\bullet\bullet}]+p\,,$$

де $n=[2\beta(1-x)+2x]e^{/}$, p=0,

Тоді

$$n_H=-2\beta(1-x)[V_{Te}^{\bullet\bullet}]-2x[Mn_{Pb}^{\bullet\bullet}]\,. \qquad (10)$$

При стехіометрії за халькогеном (механізм AII):

$$x[V_{Pb}^{//}]+n=2\beta(1-x)[V_{Te}^{\bullet\bullet}]+x[Mn_{Pb}^{\bullet\bullet}]+p\,,$$

де $n=2\beta(1-x)e^{/}$, p=0,

Тоді

$$n_H=x[V_{Pb}^{//}]-2\beta(1-x)[V_{Te}^{\bullet\bullet}]-x[Mn_{Pb}^{\bullet\bullet}]\,. \qquad (10^{/})$$

Для механізму вкорінення рівняння повної електронейтральності будуть визначати наступні співвідношення. Для p-PbTe-MnTe$_2$ при стехіометрії за металом (механізм BI):

$$2\alpha(1-x)[V_{Pb}^{//}]+n=4x[Mn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]+p\,,$$

де $p=2\alpha(1-x)h^{\bullet}$, $n=2xe^{/}$,

$$n_H=2\alpha(1-x)[V_{Pb}^{//}]-4x[Mn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]\,. \qquad (11)$$

При стехіометрії за халькогеном (механізм BII):

$$2(\alpha(1-x)+x)[V_{Pb}^{//}]+n=2x(Mn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet})+p\,,$$

де n=0, $p=2\alpha(1-x)h^{\bullet}$,

$$n_H=2(\alpha(1-x)+x)[V_{Pb}^{//}]-2x[Mn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]\,. \qquad (11^{/})$$

Для n-PbTe-MnTe$_2$ згідно (8) (механізм BI):

$$2x[V_{Pb}^{//}]+n=2\beta(1-x)[V_{Te}^{\bullet\bullet}]+4x[Mn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]+p\,,$$

де $n=[2\beta(1-x)+2x]e^{/}$, p=0.

Тоді

$$n_H=2x[V_{Pb}^{//}]-2\beta(1-x)[V_{Te}^{\bullet\bullet}]-4x[Mn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]\,. \qquad (12)$$

При стехіометрії за халькогеном (механізм BII):

$$2x[V_{Pb}^{//}]+n=2\beta(1-x)[V_{Te}^{\bullet\bullet}]+2x(Mn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet})+p$$

де $n=2\beta(1-x)e^{/}$, p=0.

Тоді

$$n_H=2x[V_{Pb}^{//}]-2\beta(1-x)[V_{Te}^{\bullet\bullet}]-2x[Mn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]\,. \qquad (12^{/})$$

IV. Аналіз результатів дослідження

Спостережуване на експерименті зменшення концентрації носіїв струму (рис. 2 – крива 5) при зростанні вмісту MnTe$_2$ у твердому розчині погоджується із розрахунками як для механізму

Таблиця

Значення атомних, ковалентних, іонних, тетраедричних та октаедричних радіусів для Плюмбуму, Телуру, Мангану.

елементи / r, Å	Pb	Mn	Te
	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	$3d^54s^2$	$4d^{10}5s^25p^4$
Атомні	1,81	1,79	1,42
Ковалентні	1,47	1,17	1,36
Іонні	1,26 (2+)	0,91(2+); 0,70(3+); 0,52(4+); 0,46(4+)	2,11 (2-)
r_O	1,62	1,27	1,64
r_T	1,46	-	1,34

заміщення (АІІ) (рис. 3,б – крива 8), так і вкорінення (ВІІ) (рис. 3,г – крива 8) за умови збереження стехіометрії за халькогеном. Те, що при цьому зменшується параметр гратки (рис. 2 – крива 2) підтверджує, що домінуючим механізмом утворення твердого розчину є заміщення Манганом вакансій Плюмбуму при збереженні стехіометрії за халькогеном (АІІ). Останнє узгоджується і тим, що іонний радіус Mn^{4+} (r_{Mn4+}=0,52 Å) набагато менший від іонного радіуса Pb^{2+} (r_{Pb2+}=1,26 Å) (таблиця). При реалізації механізму ВІІ (вкорінення іонів Мангану в тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Телуру) параметр гратки повинен зростати, що суперечить експерименту (рис. 2 – крива 2).

При стехіометрії за металом як при механізмі заміщення (АІ), так і при вкоріненні (ВІ) має місце зростання холлівської концентрації (рис. 3, а, в – крива 8) носіїв струму за рахунок переважання вільних електронів, що ніяким чином не підтверджує експериментальні дані, оскільки синтезовані сплави можуть тільки p-типу провідності.

Для твердих розчинів на основі n-PbTe за даними кристалоквазіхімічними формулами(рис. 4) при стехіометрії за металом має місце зростання концентрації вільних електронів і холлівської концентрації (рис. 4 а, в – крива 4, 8) за рахунок заміщення Манганом вакансій Плюмбуму (Mn_{Pb}^{2+}) (рис. 4 а – крива 1) і вкоріненого мангану (Mn_i^{4+}) (рис. 4 в – крива 7).

При стехіометрії за халькогеном як у випадку заміщення (механізм АІІ), так і вкорінення (ВІІ) відбувається зменшення концентрації вільних електронів та холлівської концентрації носіїв заряду (рис. 4 б, г – крива 4, 8) за рахунок зменшення концентрації вакансій Телуру. Також при цих механізмах відбувається компенсація дефектів: у АІІ – негативнозаряджених вакансій Плюмбуму V_{Pb}^{2-} та Мангану на місці Плюмбуму Mn_{Pb}^{2+} (рис. 4 б – крива 1, 5), а при ВІІ – V_{Pb}^{2-} та Mn_i^{4+} (рис. 4 г – крива 5, 7).

Висновки

1. Приведено залежності фізико-хімічних властивостей твердого розчину $PbTe\text{-}MnTe_2$ від складу.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для різних механізмів утворення твердого розчину у системі $PbTe\text{-}MnTe_2$.
3. Встановлено, що домінуючим механізмом легування p-PbTe манган (IV) телуриду є заміщення Манганом (IV) вакансій Плюмбуму в оточенні Телуру кристалічної структури PbTe при збереженні стехіометрії за халькогеном.

Автори висловлюють щиру вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження, обговорення результатів і компетентні зауваження.

Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Бойчук В.М. – кандидат хімічних наук, асистент кафедри теоретичної і експериментальної фізики;
Борик В.В. – провідний патентознавець Фізико-хімічного інституту.

[1] Н.Х. Абрикосов, Н.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$*. Наука, Москва, 194 с. (1975)

[2] П.Г. Рустамов, Ч.И. Абилов, С.Г. Агдамская. Свойства сплавов системы $PbTe\text{-}MnTe_2$ // *Неорган. материалы*, **22**(2), сс. 228-232 (1986).

[3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галущак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$*. Плай, Івано-Франківськ. 164 с. (1999).

[4] С.С. Лисняк. Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорган. материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).

L.Yo. Mezhylovska, V.M. Boychuk, V.V. Boryk

Mechanisms of Formation of Solid Solutions in the System PbTe-$MnTe_2$

'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

On the basis of antistructure PbTe are offered the crystaloquasichemical formulas of solid solutions of the system PbTe-$MnTe_2$: for the mechanisms of substitution of vacancies lead (A) and taking root of manganese ions in the tetrahedral hole of the dense packing of atoms of tellurium (B). It is shown, that substitution by the ions of cationic vacancies is the dominant mechanism of formation solid solutions.