ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 741-747

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 741-747

УДК 246.481.24:544.022.384.2

ISSN 1729-4428

В.В. Борик, В.М. Бойчук

Кристалоквазіхімія точкових дефектів і фізико-хімічні властивості твердих розчинів PbTe-MnTe

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул.Галицька, 201, м.Івано-Франківськ, 76008, Україна

Виконано аналіз літературних джерел з питань дослідження фізико-хімічних властивостей твердих розчинів системи PbTe-MnTe. Запропоновано кристалоквазхіхімічні формули для різних механізмів утворення твердих розчинів. На основі залежностей концентрації точкових дефектів, вільних носіїв і холлівської концентрації від складу зроблено висновок про природу твердих розчинів.

Ключові слова: плюмбум телурид, манган (II) телурид, тверді розчини, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття поступила до редакції 05.03.2006; прийнята до друку 20.08.2006.

Вступ

Телурид свинцю і інші сполуки $A^{IV}B^{VI}$ – перспективні матеріали для інфрачервоної техніки і термоелектричних перетворювачів енергії [1-3]. PbTe кристалізується у структурі типу NaCl (a = 6,452 Å) та характеризується двосторонньою областю гомогенності із відхиленням від стехіометричного складу як на бік металу (n-тип), так і в бік халькогену (p-тип). Домінуючими точковими дефектами при цьому вважають вакансії у підгратці халькогену (V_{Te}^{2+}) і металу (V_{Pb}^{-2}) [4-7]. MnTe має чотири модифікації – α, β, γ і δ, які відповідають структурним типам NiAs, вюрциту, сфалериту і NaCl відповідно [9].

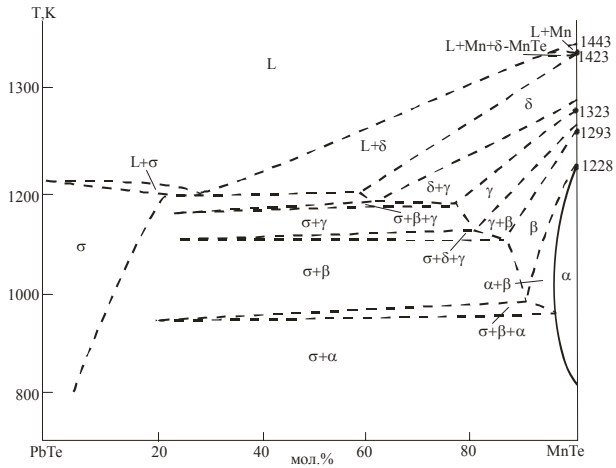

Рис. 1. Фазова діаграма розчину PbTe-MnTe [9].

Напівмагнітні тверді розчини $Pb_{1-x}Mn_xTe$, в останній час, інтенсивно досліджуються у зв'язку із очікуваними можливостями розширення меж їх використання у напівпровідниковій техніці [8].

У даній роботі запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння і проаналізовано основні механізми утворення твердих розчинів у системі PbTe-MnTe.

I. Фізико-хімічні властивості твердих розчинів

Дослідженню фізико-хімічних властивостей твердого розчину PbTe-MnTe присвячено ряд робіт [10-17]. Згідно діаграми стану системи [6] (рис. 1) з боку PbTe існує гомогенна область твердих розчинів, при цьому із підвищенням температури розчинність MnTe в основній матриці зростає. Так, за результатами [10] розчинність MnTe у PbTe при 893, 993, 1173 К складає 10, 12 і 20 мол.% відповідно. У роботі [17] проведено дослідження залежності параметра гратки (a), коефіцієнтів термо-е.р.с. (α) і електропровідності (σ) від складу твердого розчину (рис. 2, 3). У границях області гомогенності має місце закономірна зміна цих характеристик: зменшення параметра гратки (рис. 2), зростання α (рис. 3 – крива 2) і зменшення σ (рис. 3 – крива 1).

Температурні залежності кінетичних коефіцієнтів твердого розчину p-типу автори [17] пов'язують як зі збільшенням ефективної маси на дні зони провідності за рахунок росту ширини забороненої зони, так і зменшення енергетичної щілини між валентними зонами із збільшенням вмісту MnTe.

Крім того, у роботах [8, 11-16] встановлено ряд аномалій у властивостях $Pb_{1-x}Mn_xTe$ для області малих значень x. Так, зокрема, якщо до x = 0,002 автори [11] не спостерігали зміни у мікротвердості H, то при x = 0,014 і 0,07 має місце ріст H, який пов'язують із утворенням кластерів, що блокують рух дислокацій. Виявлене у роботі [8] аномальне зменшення мікротвердості для області x = 0,0075-0,0125 автори пояснюють критичними явищами перколяційної природи, які обумовлені колективним внеском домішкових атомів у збільшення рухливості дислокацій. Також обговорюється можливість

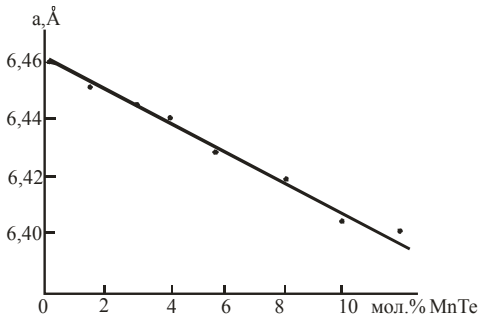

Рис. 2. Залежність параметра гратки (a) твердих розчинів PbTe-MnTe від складу [17].

впорядкування домішкових атомів за рахунок деформаційної взаємодії. У [16] зазначено наявність поблизу x ≈ 0,01 мінімуму на залежності залишкової ширини лінії ЕПР від складу, а автори [13] виявили експериментальний характер залежності парамагнітної температури Кюрі від складу із максимумом поблизу складу x ≈ 0,006. Такий незвичайний характер виявлених залежностей автори [11-16] пов'язують із тенденцією іонів Mn^{2+}

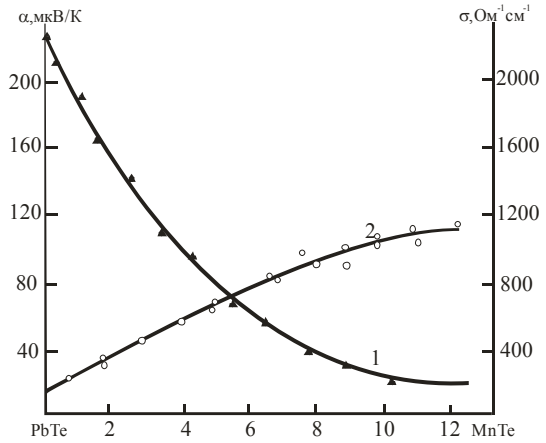

Рис. 3. Залежність питомої електропровідності (1-σ) та коефіцієнта термо-е.р.с. (2-α) твердих розчинів p-PbTe-MnTe від складу [17].

збиратися у кластери і з конкуренцією різних типів обмінної взаємодії.

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 [18]. 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.

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p–PbTe (надлишок Телуру у границях області гомогенності) описується як $V_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet} + Te^0 \rightarrow V_{Pb}^{//}Te_{Te}^{\bullet\bullet}$, а кластер відповідно:

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

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, $h^{\bullet}$ – 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 (II) телуридом може здійснюватися шляхом заміщення вакансій Плюмбуму (октаедричних порожнин щільної упаковки атомів Телуру кристалічної гратки PbTe) іонами Мангану – механізм А. Для цього випадку кристалоквазіхімічний кластер легуючої домішки буде:

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

Крім того, утворення твердого розчину може відбуватися таким чином, що атоми Мангану вкорінюються у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру кристалічної гратки плюмбум телуриду ($Mn^{2+} \rightarrow Mn_i^{\bullet\bullet}$), які є незайнятими (механізм В):

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

Розглянемо суперпозицію легуючих кластерів із основною матрицею p- і n-типу для різних механізмів взаємодії.

Механізм (А). Для матеріалу p-типу маємо:

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

Тобто у цьому випадку має місце зменшення вакансій Плюмбуму у катіонній підгратці $(V_{\alpha}^{//})_{Pb} > (V_{\alpha(1-x)}^{//})_{Pb}$, концентрації дірок $2xh^{\bullet} > 2\alpha(1-x)h^{\bullet}$. Тому утворення твердого розчину PbTe-MnTe за механізмом заміщення буде чинити донорну дію, що призводить до зменшення основних носіїв заряду у дірковому матеріалі.

При взаємодії легуючого кластеру із матеріалом n-типу за рахунок добудови катіонної підгратки виникають додаткові вакансії у аніонній підгратці. Кристалоквазіхімічні рівняння утворення дефектів у цьому випадку будуть мати вигляд:

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

Механізм (В). Для матеріалу p-типу суперпозиція кластеру (4) із основною матрицею (1) опишеться так:

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

У цьому механізмі утворення твердих розчинів відбувається зменшення катіонних вакансій $(V_{\alpha}^{''})_{Pb} < (V_{\alpha(1-x)}^{''})_{Pb}$ (x>>α). Також має місце ініціювання міжвузлових атомів металічного компонента легуючої домішки.

Відповідно для матеріалу n-типу суперпозиція кластерів (2) і (4) дає рівняння:

$$\begin{aligned}&(1-y)[Pb_{Pb}^{x}\left(Te_{(1-\beta)}^{x}V_{\beta}^{\bullet\bullet}\right)_{Te} + 2\beta e^{/}] + y[V_{Pb}^{//}Te_{Te}^{x}(Mn_{y}^{\bullet\bullet})_i] \rightarrow \\ &\rightarrow [Pb_{(1-y)}^{x}V_{y}^{//}]_{Pb}[Te_{1-\beta(1+y)+y}^{x}V_{\beta(1-y)}^{\bullet\bullet}]_{Te}(Mn_{y}^{\bullet\bullet})_i + 2\beta(1-y)e^{/}\end{aligned}. \qquad (8)$$

Таким чином має місце зростання катіонних вакансій $(V_{y}^{//})_{Pb}$, зменшення аніонних $(V_{\beta(1-y)}^{\bullet\bullet})_{Te} < (V_{\beta}^{\bullet\bullet})_{Te}$, (y<1) і утворення міжвузлових двозарядних іонів мангану.

III. Розрахунок концентрації дефектів і холлівської концентрації

Згідно з одержаними кристалоквазіхімічними рівняннями твердих розчинів n-PbTe-MnTe (6), (8) і

p-PbTe-MnTe (5), (7) розраховано концентрації дефектів у катіонній, аніонній підгратках і міжвузлового Мангану, а також електронів n, дірок p при обидвох механізмах утворення твердого розчину. Холлівську концентрацію носіїв струму знаходили із рівняння електронейтральності за умови $n_H = n - p$.

Так, зокрема, для механізму заміщення утворення твердого розчину n-PbTe-MnTe згідно (6) рівняння електронейтральності буде:

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

де p=0, $n = 2\beta(1-y)e^{/}$.

Тоді

$$n_H = 2\beta(1-y)[V_{Te}^{\bullet\bullet}]. \qquad (9)$$

Для твердого розчину p-PbTe-MnTe цього ж механізму із врахуванням рівняння (5) отримаємо:

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

де $p = 2\alpha(1-x)h^{\bullet}$, n=0,

$$n_H = 2\alpha(1-x)[V_{Pb}^{//}]. \qquad (10)$$

Механізм вкорінення буде визначати наступні співвідношення. Згідно (8) для n-PbTe-MnTe;

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

де p=0, $n = 2\beta(1-y)e^{/}$.

Тоді

$$n_H = 2\beta(1-y)[V_{Te}^{\bullet\bullet}] + 2y[Mn_i^{\bullet\bullet}] - 2y[V_{Pb}^{//}]. \qquad (11)$$

Для p-PbTe-MnTe:

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

де $p = 2\alpha(1-x)h^{\bullet}$, n=0,

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

IV. Аналіз результатів дослідження

Результати проведених розрахунків концентрації точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації проведені на основі використання кристалоквазіхімічних формул (5), (6), (7), (8) та співвідношень (9), (10), (11), (12) наведено на рис. 4 та в табл.2-5. Видно, що для твердих розчинів заміщення (механізм А) як у випадку n-PbTe-MnTe, так і у p-PbTe-MnTe для різних відхилень від стехіометричного складу (α, β) із збільшенням вмісту манган (II) телуриду (x, y) має місце зменшення холлівської концентрації (рис. 4. а, в) при цьому концентрації вакансій у аніонній V_{Te}^{2+} і катіонній V_{Pb}^{2-} підгратках та вільних носіїв (n, p) відповідно також зменшуються (рис. 4. а, в, табл. 2, 4). У випадку реалізації механізму вкорінення (В) при збереженні загальної тенденції до зменшення холлівської концентрації (рис. 4.б, г, табл. 3, 5) із збільшенням вмісту манган (II) телуриду і міжвузлового Мангану у твердих розчинах, для n-PbTe-MnTe концентрація вакансій у катіонній підгратці V_{Pb}^{2-} зростає, в той час як концентрація вакансій Телуру V_{Te}^{2+} також зменшується (рис. 4.б, табл. 3). Для p-PbTe-MnTe і реалізації механізму вкорінення $[V_{Pb}^{2-}]$ зменшується при спаданні концентрації дірок і холлівської концентрації (рис. 4.г, табл. 5).

Подальші уточнення механізмів утворення твердих розчинів можна отримати на основі співставлення зміни параметра гратки (рис. 2), електричних параметрів (рис. 3) і радіусів атомів (табл. 1). Експериментально встановлені значні зменшення параметра гратки твердого розчину p-PbTe-MnTe із збільшенням вмісту манган (II) телуриду, зменшення σ та зростання α (рис. 3) свідчать на користь реалізації механізму заміщення атомами Мангану вакансій Плюмбуму (механізм А). Такий механізм дійсно є можливим, так як іонний радіус Мангану ($r_{Mn2+} = 0{,}91$ Å) є значно меншим за іонний радіус Плюмбуму ($r_{Pb2+} = 1{,}26$ Å), який він заміщає (табл. 1).

Табл. 1.

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

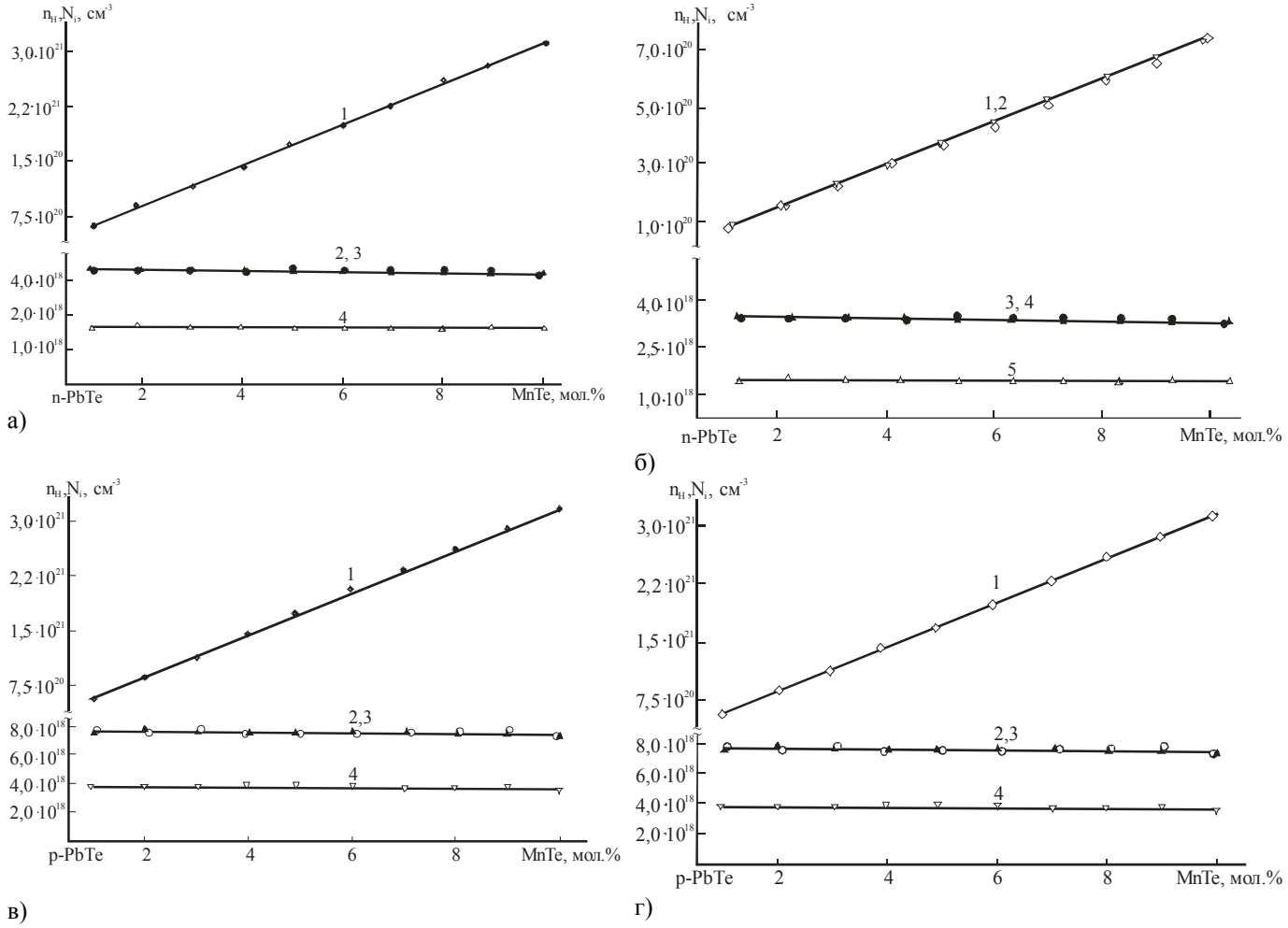

Рис. 4. Залежність концентрації дефектів N_i (✦-$[Mn_{Pb}^{\bullet\bullet}]$, ●- n, ○-p, ▽-$[V_{Pb}^{//}]$, △-$[V_{Te}^{\bullet\bullet}]$, ◇-$[Mn_i^{\bullet\bullet}]$) і холлівської концентрації (▲-n_H) твердого розчину PbTe-MnTe для механізмів заміщення (а, в) та вкорінення (б, г) при α = 0,0013 (а, б) та β = 0,00006 (в, г).

Табл. 2.

Розраховані значення концентрацій дефектів, вільних носіїв заряду та холлівської концентрації твердого розчину n-PbTe-MnTe для механізму заміщення

α, мол.%	x, мол.%	$[Mn_{Pb}]$, см$^{-3}$	$[V_{Te}]$, см$^{-3}$	n, см$^{-3}$	p, см$^{-3}$	n_H, см$^{-3}$
0,006	1	2,97•10^{20}	1,76•10^{18}	3,53•10^{18}	0	3,53•10^{18}
	2	5,95•10^{20}	1,75•10^{18}	3,50•10^{18}	0	3,50•10^{18}
	3	8,94•10^{20}	1,74•10^{18}	3,47•10^{18}	0	3,47•10^{18}
	4	1,19•10^{21}	1,72•10^{18}	3,44•10^{18}	0	3,44•10^{18}
	5	1,5010^{21}	1,71•10^{18}	3,41•10^{18}	0	3,41•10^{18}
	6	1,80•10^{21}	1,69•10^{18}	3,39•10^{18}	0	3,39•10^{18}
	7	2,11•10^{21}	1,68•10^{18}	3,36•10^{18}	0	3,36•10^{18}
	8	2,41•10^{21}	1,66•10^{18}	3,33•10^{18}	0	3,33•10^{18}
	9	2,72•10^{21}	1,65•10^{18}	3,30•10^{18}	0	3,30•10^{18}
	10	3,04•10^{21}	1,64•10^{18}	3,28•10^{18}	0	3,28•10^{18}

Табл. 3.

Розраховані значення концентрацій дефектів, вільних носіїв заряду та холлівської концентрації твердого розчину n-PbTe-MnTe для механізму вкорінення

α, мол.%	x, мол.%	$[Mn_i]$, см$^{-3}$	$[V_{Te}]$, см$^{-3}$	$[V_{Pb}]$, см$^{-3}$	n, см$^{-3}$	p, см$^{-3}$	n_H, см$^{-3}$
0,006	1	2,97•10^{20}	1,76•10^{18}	2,97•10^{20}	3,53•10^{18}	0	3,53•10^{18}

2	$5{,}95\cdot10^{20}$	$1{,}75\cdot10^{18}$	$5{,}95\cdot10^{20}$	$3{,}50\cdot10^{18}$	0	$3{,}50\cdot10^{18}$
3	$8{,}94\cdot10^{20}$	$1{,}74\cdot10^{18}$	$8{,}94\cdot10^{20}$	$3{,}47\cdot10^{18}$	0	$3{,}47\cdot10^{18}$
4	$1{,}19\cdot10^{21}$	$1{,}72\cdot10^{18}$	$1{,}19\cdot10^{21}$	$3{,}44\cdot10^{18}$	0	$3{,}44\cdot10^{18}$
5	$1{,}5010^{21}$	$1{,}71\cdot10^{18}$	$1{,}5010^{21}$	$3{,}41\cdot10^{18}$	0	$3{,}41\cdot10^{18}$
6	$1{,}80\cdot10^{21}$	$1{,}69\cdot10^{18}$	$1{,}80\cdot10^{21}$	$3{,}39\cdot10^{18}$	0	$3{,}39\cdot10^{18}$
7	$2{,}11\cdot10^{21}$	$1{,}68\cdot10^{18}$	$2{,}11\cdot10^{21}$	$3{,}36\cdot10^{18}$	0	$3{,}36\cdot10^{18}$
8	$2{,}41\cdot10^{21}$	$1{,}66\cdot10^{18}$	$2{,}41\cdot10^{21}$	$3{,}33\cdot10^{18}$	0	$3{,}33\cdot10^{18}$
9	$2{,}72\cdot10^{21}$	$1{,}65\cdot10^{18}$	$2{,}72\cdot10^{21}$	$3{,}30\cdot10^{18}$	0	$3{,}30\cdot10^{18}$
10	$3{,}04\cdot10^{21}$	$1{,}64\cdot10^{18}$	$3{,}04\cdot10^{21}$	$3{,}28\cdot10^{18}$	0	$3{,}28\cdot10^{18}$

Табл. 4.

Розраховані значення концентрацій дефектів, вільних носіїв заряду та холлівської концентрації твердого розчину p-PbTe-MnTe для механізму заміщення

β, мол.%	x, мол.%	$[Mn_{Pb}]$, $см^{-3}$	$[V_{Pb}]$, $см^{-3}$	n, $см^{-3}$	p, $см^{-3}$	n_H, $см^{-3}$
	.					
0,013	1	$2{,}97\cdot10^{20}$	$3{,}82\cdot10^{18}$	0	7,64•1018	7,64•1018
	2	$5{,}95\cdot10^{20}$	$3{,}79\cdot10^{18}$	0	7,58•1018	7,58•1018
	3	$8{,}94\cdot10^{20}$	$3{,}76\cdot10^{18}$	0	7,52•1018	7,52•1018
	4	$1{,}19\cdot10^{21}$	$3{,}73\cdot10^{18}$	0	7,46•1018	7,46•1018
	5	$1{,}5010^{21}$	$3{,}70\cdot10^{18}$	0	7,40•1018	7,40•1018
	6	$1{,}80\cdot10^{21}$	$3{,}67\cdot10^{18}$	0	7,34•1018	7,34•1018
	7	$2{,}11\cdot10^{21}$	$3{,}64\cdot10^{18}$	0	7,28•1018	7,28•1018
	8	$2{,}41\cdot10^{21}$	$3{,}61\cdot10^{18}$	0	7,21•1018	7,21•1018
	9	$2{,}72\cdot10^{21}$	$3{,}58\cdot10^{18}$	0	7,15•1018	7,15•1018
	10	$3{,}04\cdot10^{21}$	$3{,}56\cdot10^{18}$	0	7,11•1018	7,11•1018

Табл. 5.

Розраховані значення концентрацій, вільних носіїв заряду та холлівської концентрації твердого розчину p-PbTe-MnTe для механізму вкорінення

β, мол.%	x, мол.%	$[Mn_i]$, $см^{-3}$	$[V_{Pb}]$, $см^{-3}$	n, $см^{-3}$	p, $см^{-3}$	n_H, $см^{-3}$
0,013	1	$2{,}97\cdot10^{20}$	$3{,}82\cdot10^{18}$	0	7,64•1018	7,64•1018
	2	$5{,}95\cdot10^{20}$	$3{,}79\cdot10^{18}$	0	7,58•1018	7,58•1018
	3	$8{,}94\cdot10^{20}$	$3{,}76\cdot10^{18}$	0	7,52•1018	7,52•1018
	4	$1{,}19\cdot10^{21}$	$3{,}73\cdot10^{18}$	0	7,46•1018	7,46•1018
	5	$1{,}50\cdot10^{21}$	$3{,}70\cdot10^{18}$	0	7,40•1018	7,40•1018
	6	$1{,}80\cdot10^{21}$	$3{,}67\cdot10^{18}$	0	7,34•1018	7,34•1018
	7	$2{,}11\cdot10^{21}$	$3{,}64\cdot10^{18}$	0	7,28•1018	7,28•1018
	8	$2{,}41\cdot10^{21}$	$3{,}61\cdot10^{18}$	0	7,21•1018	7,21•1018
	9	$2{,}72\cdot10^{21}$	$3{,}58\cdot10^{18}$	0	7,15•1018	7,15•1018
	10	$3{,}04\cdot10^{21}$	$3{,}56\cdot10^{18}$	0	7,11•1018	7,11•1018

Висновки

1. На основі аналізу літературних джерел виконано детальний аналіз залежності фізико-хімічних властивостей твердих розчинів PbTe-MnTe від складу.

2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів n-PbTe-MnTe і p-PbTe-MnTe для механізмів заміщення Манганом Плюмбуму та вкорінення Мангану у тетраедричні порожнини підгратки Телуру основної матриці.

3. Співставленням розрахованих залежностей концентрації точкових дефектів, вільних носіїв і холлівської концентрації із експериментом показано, що основним механізмом утворення твердих розчинів p-PbTe-MnTe є заміщення Манганом Плюмбуму із добудовою аніонної підгратки.

В.В. Борик *– провідний патентознавець Фізико-хімічного інституту;*
В.М. Бойчук *– к.х.н., асистент кафедри теоретичної і експериментальної фізики.*

[1.] Ф.Ф. Сизов. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе. // *Зарубежная электронная техника*, **2**, сс. 31-38 (1977).

[2.] Н.Н.Берченко, К.И. Гейман, А.В. Матвеенко. Методы получения p-n-переходов и барьеров Шоттки в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе // *Зарубежная электронная техника*, **14**, сс. 3-70 (1977).

[3.] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І Запухляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів.* – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.

[4.] Ю.Н. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS.* – М.: Наука, 1968. – 384 с.

[5.] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений* $A^{IV}B^{VI}$. – М.: Наука, 1975. – 195 с.

[6.] В.П. Зломанов, А.В. Новоселов. *P-T-x- диаграммы состояний системы металл-халькоген*. – М.: Наука, 1987. – 208 с.

[7.] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галущак, Л.Р. Павлюк, О.В. Козич. Кристалоквазіхімія власних атомних дефектів і термодинамічний p-n-перехід у кристаллах PbSe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 83-87 (2000).

[8.] Е.И. Рогачева, А.С. Сологубенко, И.М. Кривулькин. Микротвердость полумагнитых твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ // *Неорганические материалы*, **34**(6), сс. 669-674 (1998).

[9.] В.Г. Ванярхо, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. Физико-химическое изучение теллурида марганца *// Неорганические материалы*, **6**(1), сс. 1257-1259 (1970)..

[10.] В.Г. Ванярхо, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. Исследование системы PbTe-MnTe *// Неорганические материалы*, **6**(8), сс. 1534-1535 (1970).

[11.] В.Г. Гук, Е.В. Осипова, Г.И. Папушина. Микротвердость кристаллов PbTe и $Pb_{1-x}Mn_xTe$ // *Неорганические материалы*, **28**(2), сс. 340-343 (1992).

[12.] E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, N.P. Popov, T.A. Lobkovskaya. Concentration Dependences of Properties in $Pb_{1-x}Mn_xTe$ Solid Solutions // Phys. Status. Solidi A, **148**(*2*), pp. K65-K67 (1995).

[13.] Д.Г. Андрианов, Н.М. Павлов, А.С. Савельєв и др. Дальнодействующая обменная связь между ионами Mn^{2+} в $Pb_{1-x}Mn_xTe$ // *ФТП*, **14**(*6*), сс. 1202-1212 (1980).

[14.] Д.Г. Андрианов, В.Д. Кузнєцов, С.О. Кмимонский, А.А. Бурдакин. Влияние ближнего расслоения на магнитные свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ // *ФТП*, **21**(*6*), СС. 1106-1111 (1987).

[15.] Д.Г. Андрианов, С.А. Белоконь, С.О. Кмимонский и др. Старение твердого раствора $Pb_{0,99}Mn_{0,01}Te$ // *Свойства легированных полупроводниковых материалов.* М.: Наука, сс. 243-246 (1990).

[16.] T. Tatsukava. Bottleneck Effekt on the ESP Linewedth in $Pb_{1-x}Mn_xTe$ Crystal // *J.Phys. Soc.Jpn*. **50**(*2*), pp. 515-519 (1981).

[17.] М.Н. Виноградова, Н.В. Коломоец, Л.М. Сысоева. Влияние марганца на энергетический спектр дырок в PbTe // *ФТП*, **5**(*2*), сс. 528-532(1971).

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

V.V. Boryk, V.M. Bojchuk

Crystal-Quasi-Chemical Point Defects and the Physical-Chemical Properties of PbTe-MnTe solid solutions

Physical-Chemistry Institute of Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,
Galytcka Str., 201, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,

It is analysed literary data concerning examination of properties. It is analysed references concerning examination of the physicochemical properties of solid solutions of system PbTe-MnTe. Are offered Crystal-Quasi-Chemical formulas for different mechanisms of formation of solid solutions. On the basis of dependences of concentration of dot flaws, free carriers and Hall concentration from composition it is drawn a deduction on the nature of solid solutions.