

УХЖ

**НАЦИОНАЛЬНАЯ
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ**

Том 75
май-июнь

2009

**УКРАИНСКИЙ
ХИМИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ**

№ 5-6

<http://www.iopc.kar.net>

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 5

Том 75
май
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганична та фізична хімія

- МИРНА Т.А., АСАУЛА В.М., ЯРЕМЧУК Г.Г., ПОНОМАРЕНКО О.А., ВОЛКОВ С.В. Синтез напівпровідникових наночастинок CdS у термотропному йонному рідкокристалічному середовищі та їх оптичні властивості 3
- КРАМАРЕНКО О.В., ОВЧАР О.В., БІЛОУС А.Г. Вплив нестехіометрії на структуру та властивості складних ніобатів $M^{2+}Nb_2O_6$, де M^{2+} — кобальт, цинк 6
- ЛУЦИШИН Ю.Я., ТОКАЙЧУК Я.О., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є., ЧЕРНИ Р., КАЛИЧАК Я.М. Кристалічна структура сполуки $Sm_2Os_3Al_{15}$ 10
- ДЗЯЗЬКО Ю.С., ВАСИЛЮК С.Л. Вплив нанорозмірного йонопровідного наповнювача на зарядселективні властивості неорганічних композиційних макропористих мембран 16
- ШЕНКО О.В., БЕДА О.А., ДІЮК В.Є., СИДОРЧУК В.В., ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К. Активоване вугілля, модифіковане малеїновим ангідридом, як носій для оксидних каталізаторів окиснення СО 23
- МАЛАХОВСЬКА Т.О., ГЛУХ О.С., САБОВ М.Ю., БАРЧІЙ І.Є., ПЕРЕШ Є.Ю. Термоелектричні властивості монокристалів сполук $Tl_4SnS_4(Se_4)$ і $Tl_2SnS_3(Se_3)$ 25

Електрохімія

- БОШТАН О.А., ЮЗЬКОВА В.Д., ТКАЧУК М.М., ТКАЧ В.В. Загальні причини виникнення коливань у процесі електровідновлення металів в умовах пасивації 28
- САВЧУК А.В., БУРЯК М.І., КОЧЕТОВА С.А., ТУМАНОВА Н.Х. Комплексоутворення йонів родію в розплаві на основі карбаміду в електрохімічних процесах 35

Аналітична хімія

- КУЛІЧЕНКО С.А., СТАРОВА В.С., ЩЕРБИНА М.Г., ДОРОЩУК В.О. Фазоутворення у розчинах додецилсульфату натрію у присутності аліфатичних і ароматичних спиртів 39
- ЦИМБАЛЮК К.К., ДЕНЬГА Ю.М., АНТОНОВИЧ В.П. Визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у донних відкладеннях Чорного моря методом хромато-мас-спектрометрії 45

Хімія високомолекулярних сполук

- КЛЕПКО В.В., РЯБОВ С.В., КЕРЧА Ю.Ю., ОСТАШКО В.В., ЛАПТІЙ С.В., ВАСИЛЬКЕВИЧ О.А., СЛІСЕНКО В.І. Дослідження процесів комплексоутворення солей металів у розчинах циклодекстринів ГРЕСЬ О.В., ЛЕБЕДЕВ Є.В., КЛИМЧУК Д.О., МАТЮШОВ В.Ф., ГОЛОВАНЬ С.В. Композити на основі акрилатних кополімерів і частинок срібла 55
- СЕРОВ В.Г., ЛІТВЯКОВ В.І., РОБОТА Л.П., САВЕЛЬСВ Ю.В. Вплив складу міжвузлового ланцюга на систему водневих зв'язків в орґано-неорґанічних гібридах, що містять мочевинні та уретанові групи 60

Інформація. Хроніка

- ЄВГЕН ГЛАДИШЕВСЬКИЙ та Львівська кристалохімічна школа (до 85-річчя з дня народження) 65

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- МИРНАЯ Т.А., АСАУЛА В.М., ЯРЕМЧУК Г.Г., ПОНОМАРЕНКО А.А., ВОЛКОВ С.В. Синтез полупроводниковых наночастиц CdS в термотропной ионной жидкокристаллической среде и их оптические свойства 3
- КРАМАРЕНКО А.В., ОВЧАР О.В., БЕЛОУС А.Г. Влияние нестехиометрии на структуру и свойства сложных ниобатов $M^{2+}Nb_2O_6$, где M^{2+} — кобальт, цинк 6
- ЛУЦИШИН Ю.Я., ТОКАЙЧУК Я.О., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е., ЧЕРНИ Р., КАЛИЧАК Я.М. Кристаллическая структура соединения $Sm_2O_3Al_{15}$ 10
- ДЗЯЗЬКО Ю.С., ВАСИЛЮК С.Л. Влияние наноразмерного ионпроводящего наполнителя на заряд-селективные свойства неорганических композиционных макропористых мембран 16
- ИЩЕНКО Е.В., БЕДА А.А., ДИЮК В.Е., СИДОРЧУК В.В., ЯЦИМИРСКИЙ В.К. Активированный уголь, модифицированный малеиновым ангидридом, как носитель для оксидных катализаторов окисления CO 23
- МАЛАХОВСКАЯ Т.О., ГЛУХ О.С., САБОВ М.Ю., БАРЧИЙ И.Е., ПЕРЕШ Е.Ю. Термоэлектрические свойства монокристаллов соединений $Tl_4SnS_4(Se_4)$ и $Tl_2SnS_3(Se_3)$ 25

Электрохимия

- БОШТАН А.А., ЮЗЬКОВА В.Д., ТКАЧУК М.М., ТКАЧ В.В. Общие причины возникновения автоколебаний в процессе электровосстановления металлов в условиях пассивации 28
- САВЧУК А.В., БУРЯК Н.И., КОЧЕТОВА С.А., ТУМАНОВА Н.Х. Комплексообразование ионов родия в расплаве на основе карбамида в электрохимических процессах 35

Аналитическая химия

- КУЛИЧЕНКО С.А., СТАРОВА В.С., ЩЕРБИНА М.Г., ДОРОЩУК В.А. Фазообразование в растворах додецилсульфата натрия в присутствии алифатических и ароматических спиртов 39
- ЦЫМБАЛЮК К.К., ДЕНЬГА Ю.М., АНТОНОВИЧ В.П. Определение полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях Черного моря методом хромато-масс-спектрометрии 45

Химия высокомолекулярных соединений

- КЛЕПКО В.В., РЯБОВ С.В., КЕРЧА Ю.Ю., ОСТАШКО В.В., ЛАПТИЙ С.В., ВАСИЛЬКЕВИЧ О.А., СЛИСЕНКО В.И. Исследование процессов комплексообразования солей металлов в растворах циклодекстринов 50
- ГРЕСЬ Е.В., ЛЕБЕДЕВ Е.В., КЛИМЧУК Д.О., МАТЮШОВ В.Ф., ГОЛОВАНЬ С.В. Композиты на основе акрилатных сополимеров и частиц серебра 55
- СЕРОВ В.Г., ЛИТВЯКОВ В.И., РОБОТА Л.П., САВЕЛЬЕВ Ю.В. Влияние состава межузловой цепи на систему водородных связей в органо-неорганических гибридах, содержащих мочевиные и уретановые группы 60

Информация. Хроника

- ЕВГЕНИЙ ГЛАДЫШЕВСКИЙ и Львовская кристаллохимическая школа (к 85-летию со дня рождения) 65

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 75
июнь
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КРАВЧИК К.В., ПАШКОВА О.В., В'ЮНОВ О.І., БИЛОУС А.Г. Структурні особливості кубічних твердих розчинів системи $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$ 71
- ПРОКОПІВ В.В., ГОРІЧОК І.В., ПИСКЛИНЕЦЬ У.М. Константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe 77
- ГОНЧАРУК В.В., ОРХОВА О.А., МАЛЯРЕНКО В.В. Кластерна структура важкої, звичайної і легкої води САВИЦЬКИЙ Д.П., МАКАРОВ А.С., ЗАВГОРОДНИЙ В.А., КОБИТОВИЧ О.М. Структурно-реологічні властивості висококонцентрованих гідросуспензій вугілля в присутності магнієвих сульфолігнінів і моносахаридів 85
- ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., ІЩЕНКО О.В., ГАЙДАЙ С.В., ДІЮК В.Є., КАРТАШОВА Т.В. Оксидні $Cu-Co-Fe$ каталізатори, нанесені на КАВ, у реакції окиснення CO 91
- БАРАН Б.А., БУБЕНЩИКОВА Г.Т., ХРЯЩЕВСЬКИЙ В.М. Вплив електричного поля на кінетику окисно-відновних реакцій та процесів гідролізу 94
- ПОКУЦА О.П., ПРИСТАНСЬКИЙ Р.Є., КОПИЛЕЦЬ В.І., МЮЗАРТ Ж. Вплив конкурентних реакцій продовження ланцюга на селективність промотованого гліоксалем окиснення циклогексану 97

Електрохімія

- ПРАВДА А.О., РАДЧЕНКОВА Г.П., ЛАРИН В.І. Вплив комплексоутворення на електроосадження міді з розчинів азотнокислої солі 101
- БОШТАН О.А., НЕЧИПОРУК В.В., ТКАЧ В.В., ТКАЧУК М.М. Поведінка електрохімічних систем із специфічною співадсорбцією компонентів 105

Органічна хімія

- БРИЦУН В.М., РУСАНОВ Е.Б., ЧЕРНЕГА О.М., ШИШКІН О.В., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Незвичайна конформація N,N' -ди(1-алкіл-5-бензоіл-2-оксо-3-етоксикарбоніл-1,2-дигідропіридин-6-іл)-1,2-діаміноетану: дані РСА і квантово-хімічних розрахунків 113
- ДЯЧЕНКО В.Д., ТКАЧОВ Р.П., ДЯЧЕНКО О.Д. 2-(4-Фенілгіазол-2-іл)тіоацетамід у синтезі функціональнозаміщених 2-меркаптопіридинів 118
- ЧЕРНЮК О.М., ТОЛМАЧОВА В.С., ВОВК М.В. 2-Заміщені 8,9-циклоалкілтієно[3,2-*e*][1,2,4]тріазоло[1,5-*c*]-піримідин-5(6*H*)-они 121

Інформація. Хроніка

- ЛЕВ МУСІЙОВИЧ ЯГУПОЛЬСЬКИЙ 127

Содержание

Неорганическая и физическая химия

КРАВЧИК К.В., ПАШКОВА Е.В., ВЬЮНОВ О.И., БЕЛОУС А.Г. Структурные особенности кубических твердых растворов системы $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$	71
ПРОКОПИВ В.В., ГОРИЧОК И.В., ПИСКЛИНЕЦ У.М. Константы равновесия квазихимических реакций дефектообразования в CdTe	77
ГОНЧАРУК В.В., ОРЕХОВА Е.А., МАЛЯРЕНКО В.В. Кластерная структура тяжелой, обычной и легкой воды	80
САВИЦКИЙ Д.П., МАКАРОВ А.С., ЗАВГОРОДНИЙ В.А., КОБИТОВИЧ О.М. Структурно-реологические свойства высококонцентрированных гидросуспензий угля в присутствии магниевых сульфоглининов и моносахаридов	85
ЯЦИМИРСКИЙ В.К., ИЩЕНКО Е.В., ГАЙДАЙ С.В., ДИЮК В.Е., КАРТАШОВА Т.В. Оксидные Cu-Co-Fe катализаторы, нанесенные на КАУ, в реакции окисления CO	91
БАРАН Б.А., БУБЕНЩИКОВА Г.Т., ХРЯЩЕВСКИЙ В.М. Влияние электрического поля на кинетику окислительно-восстановительных реакций и процессов гидролиза	94
ПОКУЦА А.П., ПРИСТАНСКИЙ Р.Е., КОПИЛЕЦ В.И., МЮЗАРТ Ж. Влияние конкурентных реакций продолжения цепи на селективность промотированного глиоксалем окисления циклогексана	97

Электрохимия

ПРАВДА А.А., РАДЧЕНКОВА А.П., ЛАРИН В.И. Влияние комплексообразования на электроосаждение меди из растворов азотнокислой соли	101
БОШТАН А.А., НЕЧИПОРУК В.В., ТКАЧ В.В., ТКАЧУК М.М. Поведение электрохимических систем со специфической сорбцией компонентов	105

Органическая химия

БРИЦУН В.Н., РУСАНОВ Э.Б., ЧЕРНЕГА А.Н., ШИШКИН О.В., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Необычная конформация N,N'-ди(1-алкил-5-бензоил-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминноэтана: данные РСА и квантово-химических расчетов	113
ДЯЧЕНКО В.Д., ТКАЧОВ Р.П., ДЯЧЕНКО О.Д. 2-(4-Фенилтиазол-2-ил)тиоацетамид в синтезе функциональнозамещенных 2-меркаптопиридинов	118
ЧЕРНЮК О.М., ТОЛМАЧОВА В.С., ВОВК М.В. 2-Замещенные 8,9-циклоалкилтиено[3,2-e][1,2,4]-триазоло[1,5-c]-пиримидин-5(6H)-оны	121

Информация. Хроника

ЛЕВ МОИСЕЕВИЧ ЯГУПОЛЬСКИЙ	127
-------------------------------------	-----

В.В. Прокопів, І.В. Горічок, У.М. Писклинець

КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ КВАЗІХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ В CdTe

Розраховано константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe методом термодинамічних потенціалів. Проведено моделювання структури точкових дефектів методом квазіхімічних реакцій дефектоутворення. З використанням уточнених значень констант, розраховано залежності концентрації вільних носіїв заряду та переважаючих точкових дефектів від технологічних умов отримання кристалу.

Велика зацікавленість у вирощуванні і дослідженні монокристалів кадмій телуриду викликана перспективністю застосування цього матеріалу для виготовлення ряду високоефективних приладів оптоелектроніки та детекторів йонізуючого випромінювання [1].

Для створення матеріалу з потрібними та відтворюваними властивостями необхідно контролювати структуру точкових дефектів у кристалах в процесі їх вирощування і обробки, оскільки саме вони визначають основні електричні параметри. Одним з ефективних методів контрольованого формування дефектної структури кристалів є двотемпературний відпал. При двотемпературному відпалі в один кінець запаяної, попередньо вакуумованої, кварцевої ампули поміщають кристал, а в інший кінець — додатковий компонент (Cd або Te) для створення надлишкового тиску (тиск компонентів визначається з відомих експериментальних залежностей $P(T)$, а температура кристалу та додаткового компонента задаються двома різними нагрівачами). При заданих температурах кристалу та додаткового компонента встановлюється рівновага в системі кристал—пара, при якій у кристалі утворюється певна кількість дефектів, концентрація яких буде залежати від тиску пари та температури кристалу.

Природу точкових дефектів визначають шляхом моделювання дефектної структури з використанням квазіхімічних реакцій дефектоутворення. При цьому однією з найважливіших проблем є визначення констант рівноваги квазіхімічних реакцій. Переважно їх визначають експериментальним шляхом, що не завжди дає точні значення, особливо коли в матеріалі є кілька домінуючих дефектів з близькими концентраціями.

У даній роботі теоретично розраховано константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення, з їх використанням проведено моделювання структури точкових дефектів у CdTe та виз-

начено залежності електричних властивостей матеріалу від технологічних умов його отримання.

Ефективне формування дефектного стану матеріалу відбувається в умовах високотемпературного відпаду. Рівноважний стан дефектів у CdTe при відпалі в парі кадмію описано квазіхімічними реакціями (таблиця).

Для визначення констант рівноваги утворення точкових дефектів із газової фази виходили з умови рівноваги у гетерогенній системі при заданих тиску P і температурі T . Такою умовою є рівність хімічних потенціалів кожного компонента в газі g та кристалі s :

$$\mu_i^s = \mu_i^g, \quad i - \text{Cd}, \quad \text{Te}. \quad (1)$$

Хімічний потенціал дефекту, що дорівнює хімічному потенціалу компонента взятому із знаком “+” або “-” в залежності від типу дефекту, визначали шляхом диференціювання енергії Гібса по концентрації дефектів [2]:

$$\mu_{D_i}^s = E_i - kT \ln \left(\frac{J - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \left[n \left(\frac{E_c}{kT} - \ln \left(\frac{N_c - n}{n} \right) \right) + p \left(\frac{E_v}{kT} + \ln \left(\frac{N_v - p}{p} \right) \right) \right] \cdot \frac{kTZ_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v} \exp(-E_g/kT)}, \quad (2)$$

де E_i — енергія утворення дефекту [2]; $[D]$ — концентрації дефекту; D , n та p — концентрації електронів та дірок; E_c , E_v — енергія дна зони провідності та верху валентної зони; J — концентрація вузлів, у яких може утворитися дефект; Z — зарядовий стан дефекту; N_c , N_v — густина станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно; E_g — ширина забороненої зони.

Хімічний потенціал газу [3]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0, \quad (3)$$

Квазіхімічні реакції дефектоутворення та константи рівноваги реакцій

Рівняння реакції	Константа рівноваги $K=K_0\exp(-\Delta H/kT)$	Числове значення константи рівноваги	
		K_0	ΔH , eB
$O \leftrightarrow e^- + \bar{h}^+$	$K_i = np = N_c N_v \exp(-E_g/kT)$	$8.5 \cdot T^3 \cdot 10^{31}$ $3 \cdot 10^{40}$ [4]	1.6 1.6 [4]
$Cd^V \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^+ + e^-$	$K_{Te,V}^+ = [V_{Te}^+] n P_{Cd}^{-1} = J N_c \exp((\mu_0^{Cd} - E_i - \Delta G)/kT)$	$2.52 \cdot 10^{42}$ [5] $0.607^{0.75} \cdot 10^{31}$	1.96 [5] 0.13
$Cd^V \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_{Te,V}^{2+} = [V_{Te}^{2+}] n^2 P_{Cd}^{-1} = J N_c^2 \exp((\mu_0^{Cd} - E_i - \Delta G)/kT)$	$8.04 \cdot 10^{40}$ [5] $0.387^{2.25} \cdot 10^{46}$	1.73 [5] 0.48
$Cd^V \leftrightarrow Cd_i^+ + e^-$	$K_{Cd,i}^+ = [Cd_i^+] n P_{Cd}^{-1} = J N_c \exp(\mu_0^{Cd} - E_i)/kT)$	$3 \cdot 10^{57}$ [4] $9.36 \cdot 10^{59}$ [5]	1.30 [4] 2.35 [5]
$Cd^V \leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K_{Cd,i}^{2+} = [Cd_i^{2+}] n^2 P_{Cd}^{-1} = J N_c^2 \exp((\mu_0^{Cd} - E_i)/kT)$	$0.297^{2 \cdot 10^{38}}$ $8.22 \cdot 10^{42}$ [5]	2.10 1.89 [5]
$Cd_{Cd}^0 + e^- \leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^V$	$K_{Cd}^- = [V_{Cd}^-] n^{-1} P_{Cd} = J N_v K_i^{-1} \exp((-\mu_0^{Cd} - E_i)/kT)$	$0.997^{3.5} \cdot 10^{52}$ $7 \cdot 10^{63}$ [4]	2.24 2.5 [4]
$Cd_{Cd}^0 + 2e^- \leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd^V$	$K_{Cd}^{2-} = [V_{Cd}^{2-}] n^{-2} P_{Cd} = J N_v^2 K_i^{-2} \exp((-\mu_0^{Cd} - E_i)/kT)$	$9.57 \cdot 10^{61}$ [5] $0.367^{2 \cdot 10^7}$ $8 \cdot 10^5$ [4]	2.21 [5] 1.08 2.08 [4]
$Cd_{Te} + e^- = Te_i^- + Cd^V$	$K_{Te,i}^- = [Te_i^-] n^{-1} P_{Cd} = J N_v K_i^{-1} \exp((-\mu_0^{Cd} - E_i + \Delta G)/kT)$	$1.07 \cdot 10^9$ [5] $0.667^{3.5} \cdot 10^{-9}$ $2 \cdot 10^{-15}$ [4]	2.34 0.26 1.28 [4]
$Cd_{Te} + 2e^- = Te_i^{2-} + Cd^V$	$K_{Te,i}^{2-} = [Te_i^{2-}] n^{-2} P_{Cd} = J N_v^2 K_i^{-2} \exp((-\mu_0^{Cd} - E_i + \Delta G)/kT)$	$3.44 \cdot 10^{-14}$ [5] $0.137^{0.75} \cdot 10^{22}$ $9.17 \cdot 10^{-3}$ [5]	0.893 [5] 5.04 0.427 [5]
		$0.17^{2.25} \cdot 10^6$ $2.93 \cdot 10^{-25}$ [5]	4.00 -0.815 [5]

Примітки: Індекс V — пара; Cd_{Cd} — атоми кадмію у вузлі; Cd_i , Te_i — міжвузлові атоми кадмію і телуру; V_{Cd} , V_{Te} — вакансії в обох підгратках відповідно; e^- — електрони; \bar{h}^+ — дірки; $\Delta G = \mu_{Cd}^g - \mu_{Te}^g$.

для одноатомного газу Cd:

$$\mu_0^{Cd} = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi mkT)^{3/2})); \quad (4)$$

для двоатомного газу Te_2 :

$$\mu_0^{Te} = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi mkT)^{3/2}) + \ln(h^2/8\pi lkT) + \ln(h\nu/kT)), \quad (5)$$

де m — маса атома або молекули; $I = m l^2$ — момент інерції молекули; l — відстань між ядрами молекули; ν — внутрішня частота коливань молекули.

Якщо власна концентрація носіїв заряду значно менша від концентрації носіїв, утворених у результаті йонізації дефектів ($Z[D] \gg n_i$) та домінуючим є один тип дефектів, то вираз (2) спроститься і можна вивести аналітичні вирази для констант рівноваги реакцій утворення дефектів

(таблиця) та отримати систему рівнянь для визначення їх концентрацій:

$$[V_{Te}^+] = K_{Te,i}^+ P_{Cd} n^{-1} = (J N_c P_{Cd} \exp((\mu_0^{Cd} - E_i - \Delta G/kT)))^{1/2};$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K_{Te,i}^{2+} P_{Cd} n^{-2} = (1/4 J N_c^2 P_{Cd} \exp((\mu_0^{Cd} - E_i - \Delta G/kT)))^{1/3};$$

$$[Cd_i^+] = K_{Cd,i}^+ P_{Cd} n^{-1} = (J N_c P_{Cd} \exp((\mu_0^{Cd} - E_i)/kT))^{1/2};$$

$$[Cd_i^{2+}] = K_{Cd,i}^{2+} P_{Cd} n^{-2} = (1/4 J N_c^2 P_{Cd} \exp((\mu_0^{Cd} - E_i)/kT))^{1/3};$$

$$\begin{aligned}
[V_i^-] &= K_{Cd_i} n P_{Cd}^{-1} = \left(J N_v P_{Cd}^{-1} \exp\left(-\mu_0^{Cd} - \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - E_i/kT \right) \right)^{1/2}; \\
[V_i^{2-}] &= K_{Cd_i} n^2 P_{Cd}^{-1} = \left(1/4 J N_v^2 P_{Cd}^{-1} \exp\left(-\mu_0^{Cd} - \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - E_i/kT \right) \right)^{1/3}; \\
[Te_i^-] &= K_{Te_i} n P_{Cd}^{-1} = \left(J N_v P_{Cd}^{-1} \exp\left(-\mu_0^{Cd} - E_i - \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \Delta G/kT \right) \right)^{1/2}; \\
[Te_i^{2-}] &= K_{Te_i} n^2 P_{Cd}^{-1} = \left(1/4 J N_v^2 P_{Cd}^{-1} \exp\left(-\mu_0^{Cd} - \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - E_i + \Delta G/kT \right) \right)^{1/3}; \quad (6)
\end{aligned}$$

При розв'язуванні системи рівнянь враховували також рівняння повної електронейтральності кристалу:

$$n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] + 2[Te_i^{2-}] = p + [Cd_i^+] + 2[Cd_i^{2+}] + [V_{Te}^-] + 2[V_{Te}^{2+}]. \quad (7)$$

Числові значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення, розраховані за цими формулами, наведено у таблиці. Важливо відзначити, що при розрахунку констант використовувалися не модельні (отримані шляхом апроксимації експериментальних даних модельними залежностями), а реальні (розраховані методами ab initio або визначені з експерименту) параметри точкових дефектів (енергії утворення та йонізації). Це дозволяє краще зрозуміти фактори, що впливають на процеси дефектоутворення, а, отже, і ефективніше впливати на процеси приготування кристалів з наперед заданими властивостями.

Використання розрахованих нами констант дозволяє досить точно прогнозувати концентрації носіїв у матеріалі в залежності від умов його обробки (рис. 1). При певних відмінностях у структурі точкових дефектів, обчислених за визначеними нами константами та емпіричними константами, запропонованими у роботі [4], розраховані концентрації носіїв у матеріалі *n*-типу в цих моделях є однаковими.

При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію P_{Cd} одержуємо матеріал *p*-типу провідності. Із збільшенням P_{Cd} спостерігається зменшення концентрації дірок *p*, інверсія провідності з *p*- на *n*-тип (термодинамічний *p-n*-перехід) і подальше зростання концентрації електронів *n*. Під-

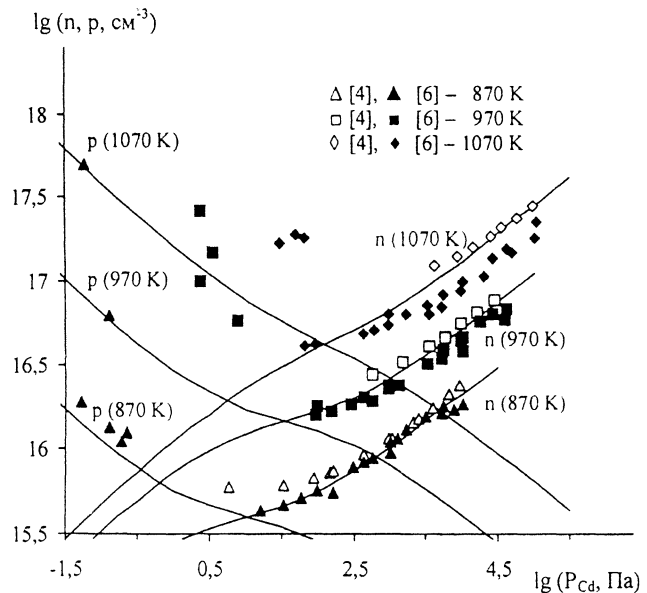


Рис. 1. Залежність концентрацій електронів та дірок від парціального тиску пари кадмію в CdTe при двотемпературному відпалі.

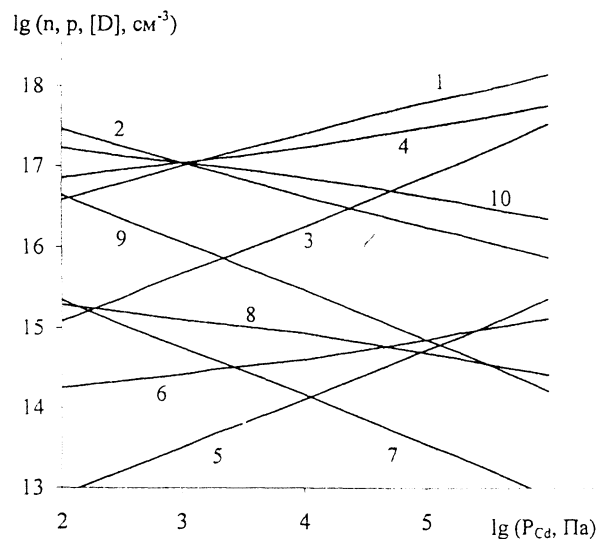


Рис. 2. Залежність концентрацій електронів, дірок і власних точкових дефектів від парціального тиску пари кадмію при двотемпературному відпалі при температурі відпалу 1170 К у CdTe: 1 — *n*; 2 — *p*; 3 — Cd_i^+ ; 4 — Cd_i^{2+} ; 5 — V_{Te}^- ; 6 — V_{Te}^{2-} ; 7 — V_{Cd}^- ; 8 — V_{Cd}^{2-} ; 9 — Te_i^- ; 10 — Te_i^{2-} .

вищення температури відпалу *T* зміщує значення парціального тиску кадмію, що відповідає термодинамічному *p-n*-переходу в бік більш високих значень. Такий характер залежності концентрацій

носіїв заряду від парціального тиску пари кадмію зумовлений некомпенсованими власними точковими дефектами кристалічної ґратки: вакансіями металу чи халькогену та міжвузловими атомами (рис. 2).

Домінуючим донорним дефектом у матеріалі *n*-типу, згідно з результатами наших розрахунків (рис. 2), є двократно заряджений міжвузловий атом кадмію Cd_i^{2+} при температурах $T > 870$ К та двократно йонізована вакансія кадмію V_{Te}^{2+} при $T < 870$ К. У матеріалі *p*-типу спостерігається подібна картина. До температур $T \approx 1200$ К домінує однократно йонізована вакансія кадмію V_{Cd}^{1-} , а при вищих температурах — Te_i^{1-} . Подібні залежності концентрацій точкових дефектів від технологічних факторів двотемпературного відпалу отримано також у роботі [4], з використанням емпірично визначених констант.

Отже, знайдено аналітичні вирази для констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe. На основі квазіхімічних рівнянь утворення власних точкових дефектів у кристалах кадмії телуриду проведено аналіз їх дефектного стану при двотемпературному відпалі у тарі кадмію. Визначено технологічні умови, при яких відбувається *p-n*-перехід у матеріалі та зроблено порівняння з експериментальними даними.

РЕЗЮМЕ. Рассчитаны константы равновесия квазихимических реакций дефектообразования в CdTe ме-

тодом термодинамических потенциалов. Проведено моделювання структури точкових дефектів методом квазіхімічних реакцій дефектообразования. С использованием уточненных значений констант, рассчитаны зависимости концентрации свободных носителей заряда и преобладающих точковых дефектов от технологических условий получения кристалла.

SUMMARY. The constants of equilibrium of quasichemical reactions of defects creation in CdTe are calculated by the method of thermodynamics potentials. The structure of point defects is modeling by the method of quasichemical reactions of defects creation. Dependences of concentration of free transmitters of charge and prevailing point defects from technological factors are calculated with the use of the specified values of constants.

1. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут С.В., Борисик М.М. Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості. -Київ: Іван Федоров, 2000.
2. Прокопів В.В., Фочук П.М., Горічок І.В., Вержак Є.В. // Фізика і хімія твердого тіла. -2007. -8. № 2. -С. 380—387.
3. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физики и кинетика. -М.: Наука. 1972.
4. Fochuk P., Grill R., Panchuk O. // J. Electron. Materials. -2006. -35. № 6. -P. 1354—1359.
5. Yujie Li., Guoli Ma., Wanqi Jie. // J. Crystal Growth. -2003. -256. -P. 266—275.
6. Grill R., Franc J., Hyschl P. et al. // IEEE transactions on nuclear science. -2005. -52. № 5. -P. 1925—1931.