

УДК 535.3, 535.5

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

Дефектна підсистема та кристалоквазіхімічний механізм утворення твердих розчинів $\text{PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

На основі моделі розупорядкування за Френкелем у катйонній підґратці в кристалах *n*- і *p*- PbTe запропоновані кристалоквазіхімічні формули утворення твердих розчинів $\text{PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$. Розраховано залежності концентрацій точкових дефектів і концентрації носіїв струму від складу твердих розчинів.

Ключові слова: точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, плюмбум телурид, тверді розчини.

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

Defective Subsystem and Crystal-Chemical Mechanism of Formation of $\text{PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ Solid Solutions

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

On the basis of model of Frenkel's disordering in *n*- and *p*- PbTe crystals crystal-quasichemical formulas for mechanism of formation of $\text{PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ solid solution are offered. Dependences of concentrations of point defects and concentration of transmitters of current from composition of solid solutions are calculated.

Key words: point defects, crystal-quasichemical formulas, lead telluride, solid solutions.

Стаття поступила до редакції 29.03.2010; прийнята до друку 28.04.2010.

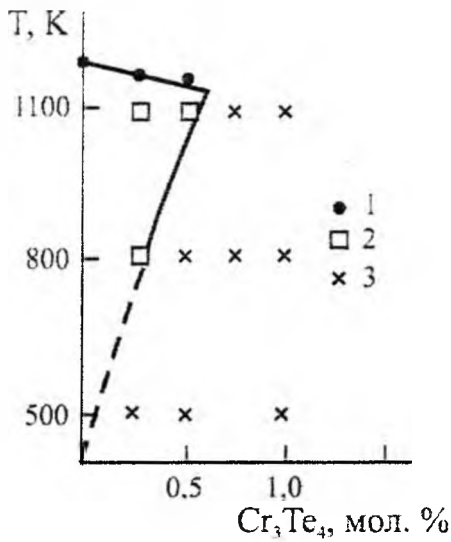
Вступ

Плюмбум телурид привертає до себе увагу у першу чергу через широке його використання в інфрачервоній техніці і термоелектричних пристроях [1]. Він кристалізується у структуру типу NaCl ($a=0,646$ нм) і характеризується двосторонньою ділянкою гомогенності [2].

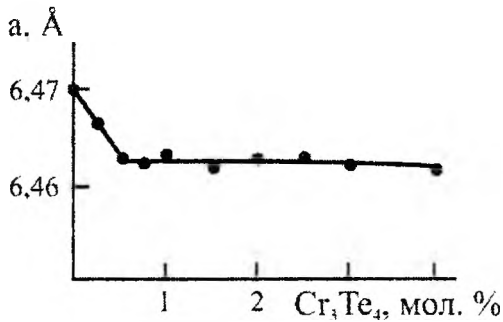
Автори [3] вивчали стопи системи $\text{PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ методами диференційно-термічного, мікроструктурного і X-проміневофазного аналізів і вимірювали електрофізичні характеристики зразків в інтервалі 0–70 мол. % Cr_3Te_4 . Межі однофазності, що визначені різними методами, представлені на рис. 1, а. Згідно [3] при 1100 К розчинність Cr_3Te_4 в PbTe мала і складає 0,5 мол. %. Після досягнення межі розчинності

стопи системи $\text{PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ складаються з суміші Cr_3Te_4 та твердого розчину $\text{PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ (система квазібінарна) [3]. При збільшенні вмісту Cr_3Te_4 (при малих його кількостях) параметр ґратки зменшується. Після досягнення межі розчинності він практично не змінюється (рис. 1, б) [3]. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Cr_3Te_4 концентрація носіїв струму зменшується, питомий опір і термо-е.р.с. збільшуються; при досягненні межі розчинності спостерігається зворотній хід вказаних величин (рис. 1, в). Зразки мають електронну провідність [3].

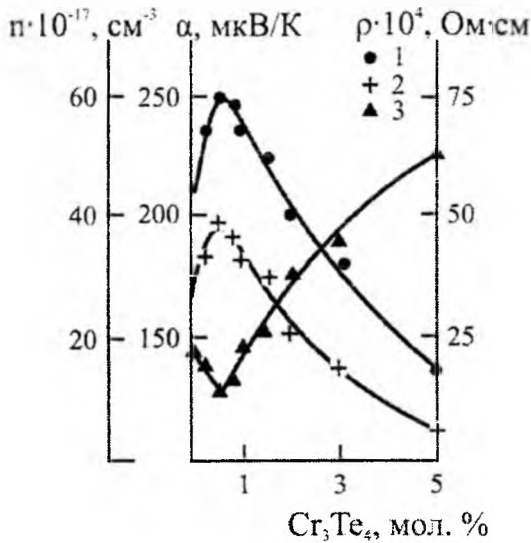
Мета даної роботи полягала у розробці механізму утворення твердих розчинів Cr_3Te_4 та $\text{PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ і розрахунку концентрації носіїв струму та точкових дефектів від складу цих розчинів.



а)



б)



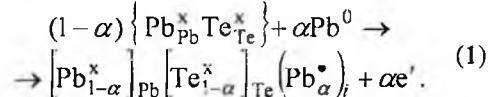
в)

Рис. 1. Межа ділянки однофазности сплавів у системі $\text{PbTe}-\text{Cr}_3\text{Te}_4$ (1 – дані ДТА, 2 – однофазні, 3 – двофазні стопи) (а) і концентраційні залежності параметра елементарної комірки (б) та електрофізичних властивостей (1 – термо-е.р.с., 2 – питомий опір, 3 – концентрація носіїв струму) (в) сплавів системи $\text{PbTe}-\text{Cr}_3\text{Te}_4$, відпалених і загартованих при 1100 К [3].

I. Кристалоквазіхімічні формули

В основу методу кристалоквазіхімічної аналізи дефектної підсистеми покладено означення антиструктури, на основі якої здійснюється суперпозиція кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполук [4]. Антиструктурою плумбум телуриду є галеніт $\text{V}_{\text{Pb}}^{\text{II}} \text{V}_{\text{Te}}^{\text{II}}$, де $\text{V}_{\text{Pb}}^{\text{II}}$ і $\text{V}_{\text{Te}}^{\text{II}}$ – двократно заряджені негативна вакансія Плумбуму та позитивна вакансія Телуру, „ \bullet ” і „ \circ ” – негативний та позитивний заряди відповідно.

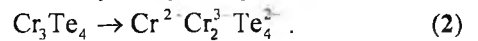
Кристалоквазіхімічна формула $n\text{-PbTe}$ за умови розупорядкування за Френкелем у катйонній підгратці має вигляд:



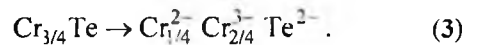
В (1) α – величина початкового відхилення від стехіометрії у бік Pb.

Утворення твердого розчину може здійснюватися шляхом заміщення йонами Хрому катйонних вакансій.

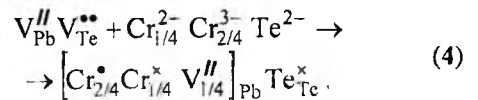
Відомо, що Cr_3Te_4 – брутто-формула, тому її можна переписати у наступному вигляді:



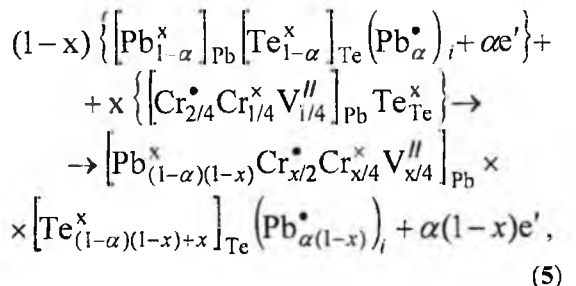
З розрахунку на 1 атом Телуру вираз (2) приймає вигляд:



Огже, легуючий кластер запишемо у такому вигляді:

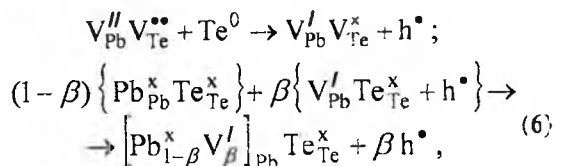


Суперпозиція (1) з легуючим кластером (4) утворюють кристалоквазіхімічну структуру твердого розчину $n\text{-PbTe}-\text{Cr}_3\text{Te}_4$ за формулою:



де x – мольна частка Cr_3Te_4 у твердому розчині.

Аналогічно для твердих розчинів $p\text{-PbTe}-\text{Cr}_3\text{Te}_4$ запишемо спочатку кристалохімічну формулу для $p\text{-PbTe}$:



а потім для твердого розчину:

$$(1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta}^I \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x + \beta h^* \right\} + x \left\{ \left[\text{Cr}_{2/4}^* \text{Cr}_{1/4}^x \text{V}_{1/4}^{II} \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x \right\} \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Cr}_{x/2}^* \text{Cr}_{x/4}^x \text{V}_{x/4}^{II} \text{V}_{\beta(1-x)}^I \right]_{\text{Pb}} \times \text{Te}_{\text{Te}}^x + \beta(1-x)h^* \quad (7)$$

У (7) β – величина початкового відхилення від стехіометрії у бік Te .

II. Результати та обговорення

Запропонований механізм утворення твердих розчинів, а також кристалоквазіхімічні формули (5) та (7) дають можливість визначити: як концентрації окремих точкових дефектів та носіїв струму залежать від величини начального відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α, β) і складу твердого розчину (x). Так, згідно (5) повне рівняння електронейтральності для $n\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ запишеться наступним чином:

$$n + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{II}} \left[\text{V}_{\text{Pb}}^{II} \right] = q_{\text{Cr}_{\text{Pb}}^*} \left[\text{Cr}_{\text{Pb}}^* \right] + q_{\text{Pb}_i^*} \left[\text{Pb}_i^* \right], \quad (8)$$

$$\text{де } n = A\alpha(1-x); \left[\text{V}_{\text{Pb}}^{II} \right] = \frac{1}{4} A x; \left[\text{Cr}_{\text{Pb}}^* \right] = \frac{1}{2} A x;$$

$$\left[\text{Pb}_i^* \right] = A\alpha(1-x); q_{\text{Cr}_{\text{Pb}}^*} \approx q_{\text{Pb}_i^*} \approx 1;$$

$$q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{II}} \approx 2; A = \frac{2Z}{a};$$

Z – число структурних одиниць в елементарній комірниці, a – параметр ґратки.

Аналогічним чином запишемо для твердого розчину $p\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ (7):

$$q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{II}} \left[\text{V}_{\text{Pb}}^{II} \right] + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^I} \left[\text{V}_{\text{Pb}}^I \right] = p + q_{\text{Cr}_{\text{Pb}}^*} \left[\text{Cr}_{\text{Pb}}^* \right], \quad (9)$$

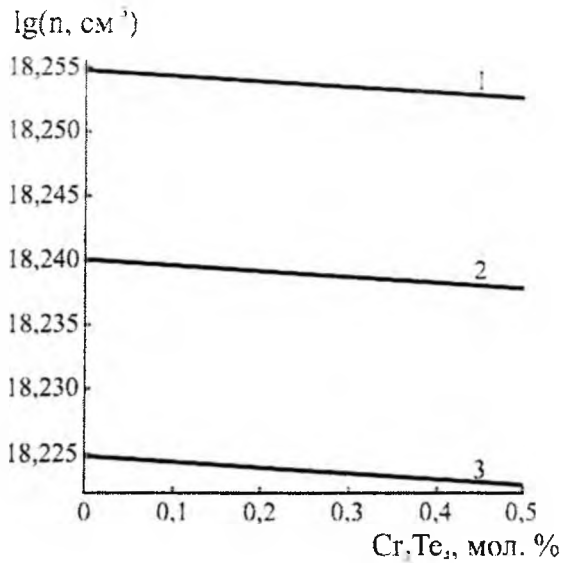
$$\text{де } p = A\beta(1-x); \left[\text{V}_{\text{Pb}}^{II} \right] = \frac{1}{4} A x; \left[\text{Cr}_{\text{Pb}}^* \right] = \frac{1}{2} A x;$$

$$\left[\text{V}_{\text{Pb}}^I \right] = A\beta(1-x); q_{\text{Cr}_{\text{Pb}}^*} \approx q_{\text{V}_{\text{Pb}}^I} \approx 1;$$

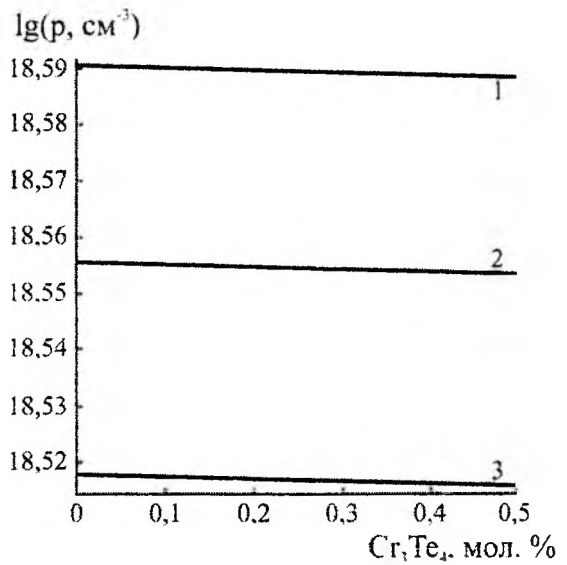
$$q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{II}} \approx 2.$$

Результати проведених розрахунків концентрації носіїв та точкових дефектів твердих розчинів наведені на рис. 2–4.

Для твердого розчину $n\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ (рис. 2, а) концентрація носіїв струму із збільшенням вмісту Cr_3Te_4 слабо зменшується. Зниження концентрації носіїв підтверджується експериментальними даними (рис. 1, в – крива 3). Аналогічна картина – незначне зменшення концентрації основних носіїв струму – характерна для $p\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ (рис. 2, б). Особливості, що спостерігаються під час зміни концентрації носіїв заряду (рис. 2 і 3), пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 4).



а)



б)

Рис. 2. Залежність концентрації носіїв струму від складу твердого розчину (x) для кристалів: $n\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ при різних значеннях початкового відхилення від стехіометрії у бік Pb (α): 0,0060 (1); 0,0058 (2); 0,0056(3) (а); $p\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ для різного значення початкового відхилення від стехіометрії у бік Te (β): 0,013 (1); 0,012 (2); 0,011 (3) (б).

Так, для твердого розчину $n\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ суттєвий вплив на концентрацію носіїв мають двозарядні вакансії Плюмбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ і йонізовані атоми Хрому на місці Плюмбуму, концентрація яких різко зростає із збільшенням вмісту Cr_3Te_4 (рис. 4, а – криві 2 та 1 відповідно). Концентрація міжвузлового Плюмбуму Pb_i^+ змінюється незначно (рис. 4, а – крива 4). Значне зростання концентрації домішкових дефектів спостерігаємо також для твердого розчину $p\text{-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$

(рис. 4, б). Відмітимо, що в цьому випадку концентрація однозарядних катйонних вакансій слабо зменшується із зростанням мольної частки Cr_3Te_4 (рис. 4, б – крива 5).

Так як йонний радіус Хрому значно менший за йонний радіус Плюмбуму [5]:

$$r_{\text{Cr}^{3+}} < r_{\text{Cr}^{2+}} < r_{\text{Pb}^{2+}} \quad (r_{\text{Cr}^{2+}} = 0,083 \text{ нм}, r_{\text{Pb}^{2+}} = 0,126 \text{ нм}), \quad (10)$$

то заміщення Хромом катйонних вакансій призводитиме до зменшення параметра ґратки, що добре узгоджується з даними експерименту (рис. 1, б).

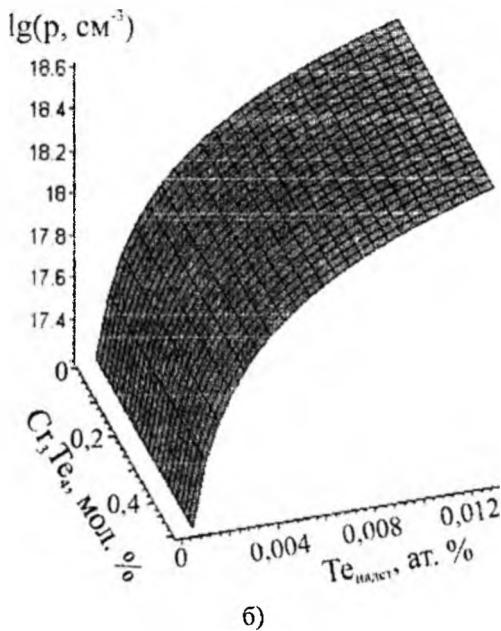
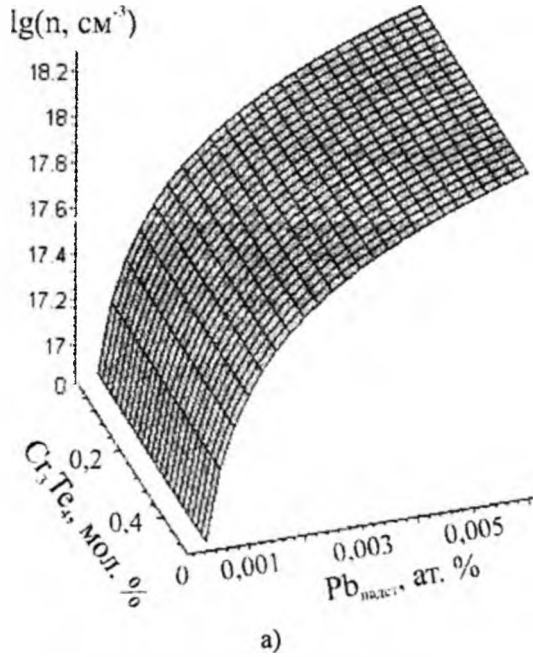


Рис. 3. Просторова діаграма залежності концентрації носіїв струму від складу (x) і начального відхилення від стехіометрії (α , β) для кристалів $\text{n-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ (a) та $\text{p-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ (б).

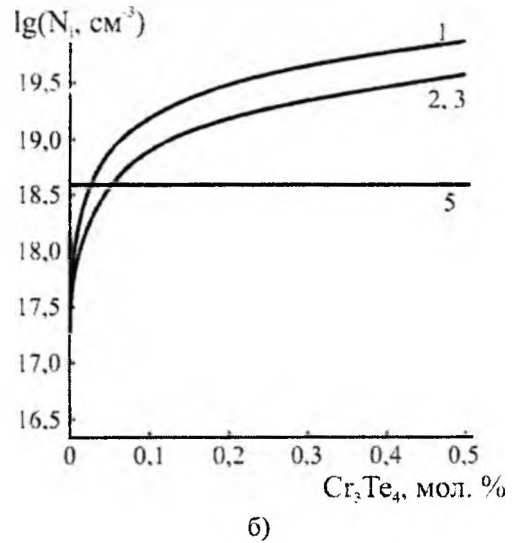
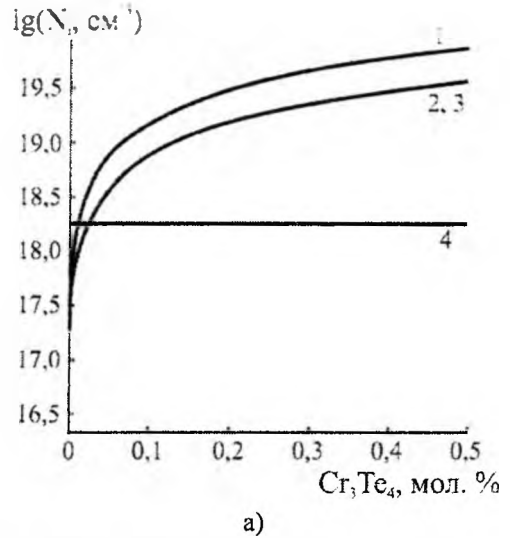


Рис. 4. Залежність концентрації точкових дефектів (N_i) для кристалів $\text{n-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ ($\alpha = 0,006$ ат. %) (a) та $\text{p-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ ($\beta = 0,013$ ат. %) (б) від складу (x): 1 – $[\text{Cr}_{\text{Pb}}^+]$; 2 – $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$; 3 – $[\text{Cr}_{\text{Pb}}^0]$; 4 – $[\text{Pb}_i^+]$; 5 – $[\text{V}_{\text{Pb}}^-]$.

Висновки

1. Електрофізичні властивості системи $\text{PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ залежать від її складу.

2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів $\text{n-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$ та $\text{p-PbTe-Cr}_3\text{Te}_4$, які дозволили розробити механізм їх утворення.

3. Розраховано залежності концентрації носіїв струму та точкових дефектів твердих розчинів від складу та начального відхилення від стехіометрії в основній матриці.

4. Встановлено, що домінуючими точковими дефектами, крім власних ($\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$, V_{Pb}^- , Pb_i^+), є домішкові (Cr_{Pb}^+ , Cr_{Pb}^0), перерозподіл яких обумовлює наявні фізико-хімічні властивості твердих розчинів.

Література

1. Шперун В.М. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
2. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. – М.: Наука, 1975. – 196 с.
3. Кейян Г.А. Исследование сплавов системы $PbTe-Cr_3Te_4$ / Г.А. Кейян, А.А. Куция, Р.А. Маркеля, С.А. Ставрианидис. // Неорг. материалы. – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 588–590.
4. Лісняк С.С. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю / С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, № 2. – С. 131-134.
5. Семилетов С.А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, № 4. – С. 752-758.

Фреїк Д.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хемії твердого тіла.

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

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

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.