

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

## Вплив відпалу в парі телуру на дефектну підсистему $Pb_{1-x}Cr_xTe$

Фізико-хімічний інститут,  
кафедра фізики і хімії твердого тіла  
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

Запропоновано квазіхімічні та кристалоквазіхімічні формули для опису дефектоутворення в кристалах  $Pb_{1-x}Cr_xTe$  при взаємодії з парою телуру. Розраховано залежності концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв від умов відпалу та вмісту телуру.

**Ключові слова:** кристалоквазіхімія, квазіхімія, точкові дефекти, плюмбум телурид.

Стаття поступила до редакції 15.08.2009; прийнята до друку 15.12.2009.

### Вступ

Плюмбум телурид привертає до себе увагу у першу чергу через широке його використання в інфрачервоній техніці і термоелектричних пристроях [1]. Він кристалізується у структурі типу NaCl ( $a = 6,461 \text{ \AA}$ ) і характеризується двосторонньою областю гомогенності [2].

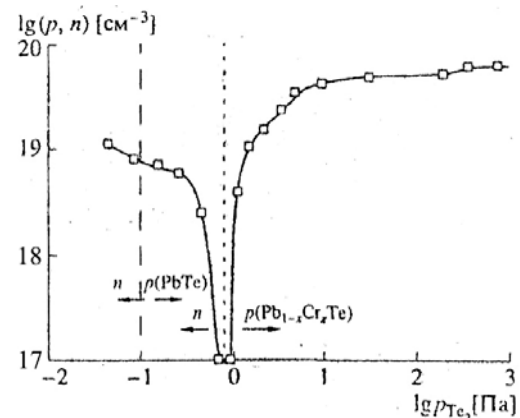
Легування плюмбум телуриду хромом дозволяє отримати матеріали з комплексом незвичайних параметрів [3, 4].

Розглянемо модель переважаючих атомних дефектів в  $Pb_{1-x}Cr_xTe$ . Для оцінки механізму входження хрому в кристал PbTe авторами [5] проведено зіставлення пікнометричної  $d_{експ}$  і рентгенівської густини  $d_{рентг}$ . Величину  $d_{експ}$  визначали методом гідростатичного зважування, а  $d_{рентг}$  – по параметру елементарної комірки PbTe за допомогою однокристалного спектрометра по методу Бонда [5]. Параметр елементарної комірки, а відповідно і рентгенівська густина зразків  $Pb_{1-x}Cr_xTe$  зменшується порівняно з нелегованим PbTe [5]. Це дозволяє припустити, що атоми Хрому заміщають атоми Плюмбуму в катіонній підгратці і створюють дефекти  $Cr_{Pb}$ . Різниця концентрацій точкових дефектів в кристалах PbTe більше нуля (переважання міжвузлових дефектів), а для  $Pb_{1-x}Cr_xTe$  – менше нуля (переважання вакансій) [5].

Дефекти  $Cr_{Pb}$  є донорами  $Cr_{Pb}^0 = Cr_{Pb}^+ + e^-$ , оскільки введення хрому підвищує концентрацію електронів в порівнянні зі стехіометричною кількістю власних дефектів.

Для перевірки гіпотези методом "заморожених рівноваг" [6] визначали залежність концентрації електронних дефектів  $n$  і  $p$  від парціального тиску телу-

ру при  $T_{відп} = 1000 \text{ K}$  і концентрації хрому  $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Результати приведені на рис. 1. Величина  $P_{Te_2}$ , що відповідає р-n-переходу в  $Pb_{1-x}Cr_xTe$ , більша відповідного значення  $P_{Te_2}$  для PbTe, що підтверджує донорний характер дефектів  $Cr_{Pb}^+$  [6].



**Рис. 1.** Залежність концентрації носіїв струму від парціального тиску телуру в кристалі при  $T_{відп} = 1000 \text{ K}$  і концентрації хрому  $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

### I. Квазіхімічна модель дефектної підсистеми

Рівноважний стан дефектної підсистеми у кристалах  $Pb_{1-x}Cr_xTe$  можна описати такими квазіхімічними співвідношеннями:

Рівновагу "кристал – пара" в цьому випадку можна описати за допомогою системи рівнянь квазіхімічних реакцій, наведених у таблиці 1.

Таблиця 1

Квазіхімічні реакції утворення точкових дефектів у кристалах  $Pb_{1-x}Cr_xTe$

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	$K^0, (cm^{-3}, Па)$		$\Delta H, eV$	
I	$Pb_{Pb} = Pb_i^+ + V_{Pb}^-$	$K_F = [V_{Pb}^-][Pb_i^+]$	$8,42 \cdot 10^{45}$	[7]	2,17	[7]
II	$\frac{1}{2} Te_2^V = V_{Pb}^- + Te_{Te}^0 + h^+$	$K_{Te_2,V} = [V_{Pb}^-] p P_{Te_2}^{-1/2}$	$1,17 \cdot 10^{38}$	[7]	0,25	[7]
III	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = np$	$1,06 \cdot 10^{41}$	[7]	0,58	[7]
IV	$Cr_{Pb}^0 = Cr_{Pb}^+ + e^-$	$K_{Cr} = [Cr_{Pb}^+] n / [Cr_{Pb}^0]$	$6,5 \cdot 10^{19}$		0,1	
V	$Cr_{tot} = [Cr_{Pb}^0] + [Cr_{Pb}^+]$					
VI	$n + [V_{Pb}^-] = p + [Pb_i^+] + [Cr_{Pb}^+]$					

Тут  $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$  – константи рівноваги;  $P_{Te_2}$  – парціальний тиск пари телуру;  $e^-$  – електрони;  $h^+$  – дірки;  $n$  і  $p$  – концентрації електронів і дірок відповідно; „V” – пара.

Реакція (I) описує утворення однозарядних вакансій та міжвузлових атомів Плюмбуму за механізмом Френкеля, а (II) – однозарядних вакансій Плюмбуму при взаємодії з парою телуру; (III) – реакція збудження власної провідності; (IV) – реакція йонізації Хрому в положенні Плюмбуму, (V) – рівняння матеріального балансу. Рівняння (VI) – загальна умова електронейтральності кристала.

Рівняння (I) – (VI) дають можливість визначити концентрацію електронів  $n$  через константи рівноваги  $K$  та парціальний тиск пари телуру  $P_{Te_2}$ . Отримуємо рівняння 3-го степеня відносно  $n$ .

$$An^3 + Bn^2 - Cn - E = 0. \quad (7)$$

Де:

$$A = 1 + K_{Te_2,V} K_i^{-1} P_{Te_2}^{1/2};$$

$$B = K_{Cr} + K_{Te_2,V} K_i^{-1} K_{Cr} P_{Te_2}^{1/2};$$

$$C = K_i + K_F K_{Te_2,V}^{-1} K_i P_{Te_2}^{-1/2} + K_{Cr} Cr_{tot};$$

$$E = K_F K_{Te_2,V}^{-1} K_i K_{Cr} P_{Te_2}^{-1/2} + K_i K_{Cr}.$$

Знаючи концентрацію електронів, користуючись співвідношеннями (1)–(5), можна знайти холлівську концентрацію носіїв заряду  $n_H$ , концентрацію дірок  $p$ , однозарядних вакансій Плюмбуму  $[V_{Pb}^-]$ , однозарядних міжвузлових атомів Плюмбуму  $[Pb_i^+]$ , а також концентрацію донорних дефектів Хрому:

$$n_H = n - K_i / n; \quad (8)$$

$$p = K_i / n; \quad (9)$$

$$[V_{Pb}^-] = K_{Te_2,V} K_i^{-1} P_{Te_2}^{1/2} n; \quad (10)$$

$$[Pb_i^+] = K_F K_{Te_2,V}^{-1} K_i P_{Te_2}^{-1/2} n^{-1}; \quad (11)$$

$$[Cr_{Pb}^+] = K_{Cr} Cr_{tot} (n + K_{Cr})^{-1}. \quad (12)$$

Зіставляючи розрахункові та експериментальні дані, було визначено константу утворення  $Cr_{Pb}^+$ .

Результати розрахунку представлено на рис. 2–3.

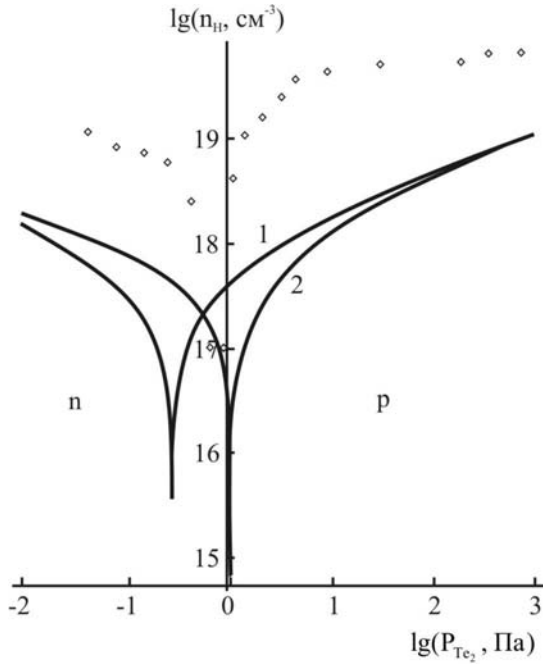
## II. Кристалоквазіхімічні формули

Відомо, що Хром може перебувати як в дво зарядному, так і в трьохзарядному стані. Враховуючи цей факт, запишемо умову диспропорціювання зарядового стану Хрому:

$$Cr^{2+} \rightarrow Cr_z^{2+} + Cr_{1-z}^{3+} + (1-z)e', \quad (13)$$

де  $z$  – коефіцієнт диспропорціювання зарядового стану домішки – розраховували з даних квазіхімічного аналізу як  $z = \frac{Cr_{Pb}^0}{Cr_{tot}} \approx 0,25$ .

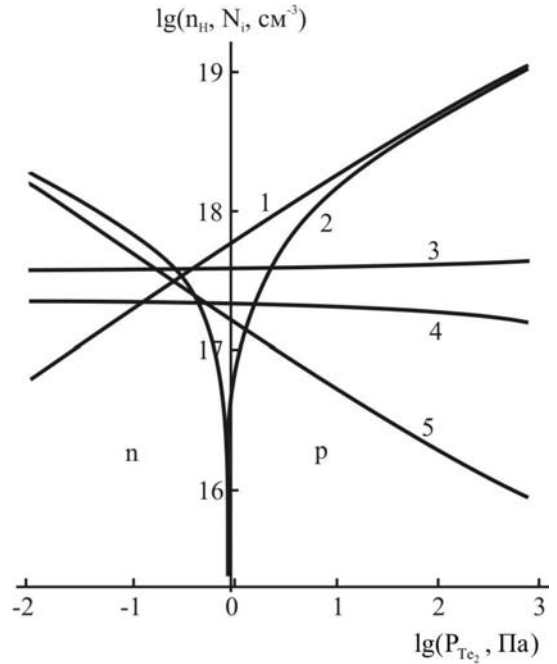
При цьому, якщо  $Cr^{2+}$  буде нейтральним дефектом ( $Cr^{2+} \rightarrow Cr_{Pb}^0$ ) у відношенні до катіонної підґратки  $Pb^{2+}$  у  $PbTe$ , то  $Cr^{3+}$  – зарядженим ( $Cr^{3+} \rightarrow Cr_{Pb}^+$  – донор).



**Рис. 2.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму від парціального тиску пари телуру в кристалах  $PbTe$  (крива – 1) та  $Pb_{1-x}Cr_xTe$  (крива – 2) при  $T_{відп} = 1000\text{ K}$  і концентрації хрому  $6 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$  ( $\diamond$  – експеримент [5]).

Кристалохімічна формула  $Pb_{1-x}Cr_xTe$  утворюється як суперпозиція кристалоквазіхімічних формул базової та легуючої сполук.

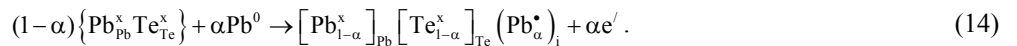
Кристалоквазіхімічна формула  $n\text{-}PbTe$  (надлишок



**Рис. 3.** Залежність концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв струму від парціального тиску пари телуру в кристалах  $Pb_{1-x}Cr_xTe$  при  $T_{відп} = 1000\text{ K}$  і концентрації хрому  $6 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ :

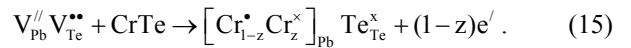
1 –  $V_{Pb}^-$ , 2 –  $n_H$ , 3 –  $Cr_{Pb}^+$ , 4 –  $Cr_{Pb}^0$ , 5 –  $Pb_i^+$ .

свинцю в границях області гомогенності) за умови існування однозарядних дефектів за Френкелем в катіонній підгратці буде представлена як:

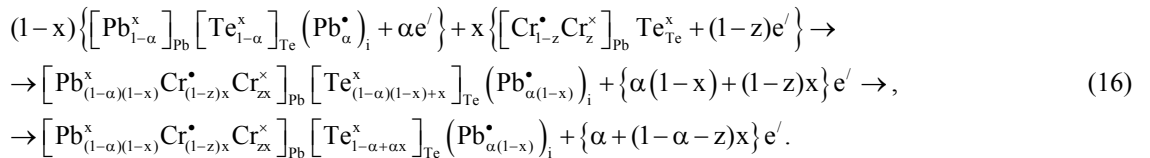


Тут  $\alpha$  – відхилення від стехіометричного складу в основній матриці на бік свинцю.

Легуючий кластер, враховуючи (13), матиме вигляд:

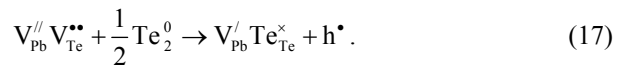


Отже, кристалоквазіхімічна формула  $n\text{-}Pb_{1-x}Cr_xTe$  запишеться наступним чином:



Тут  $x$  – величина легуючої домішки.

Розглянемо відпал у парі телуру кристалів  $n\text{-}Pb_{1-x}Cr_xTe$ . Легуючий кластер в даному випадку:



Кристалоквазіхімічна формула, що описує взаємодію  $Pb_{1-x}Cr_xTe$  з парою телуру, запишеться як:

$$(1-m) \left\{ \left[ \text{Pb}_{(1-\alpha)(1-x)}^x \text{Cr}_{(1-z)x}^{\bullet} \text{Cr}_{zx}^x \right]_{\text{Pb}} \left[ \text{Te}_{1-\alpha+\alpha x}^x \right]_{\text{Te}} \left( \text{Pb}_{\alpha(1-x)}^{\bullet} \right)_i + (\alpha + (1-\alpha-z)x) e' \right\} + m \left\{ V_{\text{Pb}}' \text{Te}_{\text{Te}}^x + h^{\bullet} \right\} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[ \text{Pb}_{(1-\alpha)(1-x)(1-m)}^x \text{Cr}_{x(1-z)(1-m)}^{\bullet} \text{Cr}_{zx(1-m)}^x V_m' \right] \left[ \text{Te}_{(1-\alpha+\alpha x)(1-m)+m}^x \right]_{\text{Te}} \left( \text{Pb}_{\alpha(1-x)(1-m)}^{\bullet} \right)_i + (\alpha + (1-\alpha-z)x)(1-m) e' + m h^{\bullet}.$$
(18)

Тут  $m$  – величина домішки телуру.

На основі кристалоквазіхімічної формули (18) можна розрахувати концентрації точкових дефектів і вільних носіїв заряду ( $n$ ,  $p$ ), а також холлівську кон-

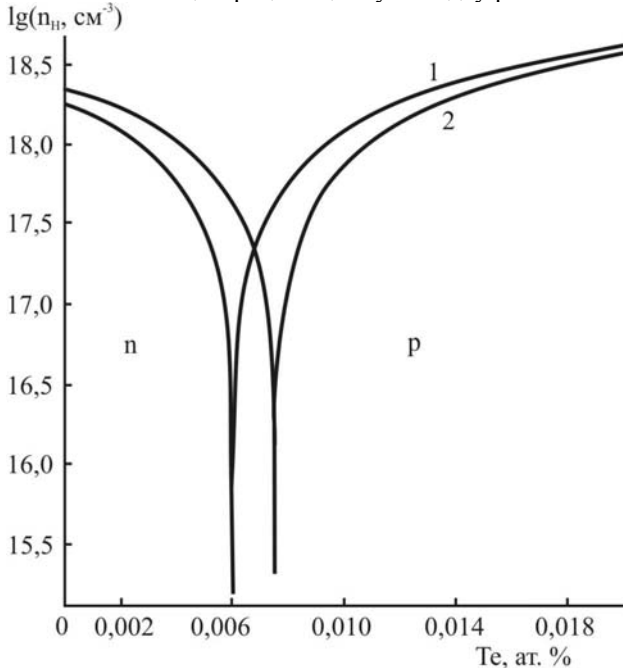
центрацію від вмісту телуру.

Так, рівняння електронейтральності, згідно (18), буде:

$$n + q_{V_{\text{Pb}}'} [V_{\text{Pb}}'] = p + q_{\text{Pb}_i^{\bullet}} [\text{Pb}_i^{\bullet}] + q_{\text{Cr}_{\text{Pb}}^{\bullet}} [\text{Cr}_{\text{Pb}}^{\bullet}],$$
(19)

де  $n = A(\alpha + (1-\alpha-z)x)(1-m)$ ,  $p = Am$ ,  
 $[V_{\text{Pb}}'] = Am$ ,  $[\text{Pb}_i^{\bullet}] = A\alpha(1-x)(1-m)$ ,  
 $\text{Cr}_{\text{Pb}}^{\bullet} = Ax(1-z)(1-m)$ ,  $q_{V_{\text{Pb}}'} = q_{\text{Pb}_i^{\bullet}} = q_{\text{Cr}_{\text{Pb}}^{\bullet}} = 1$ .

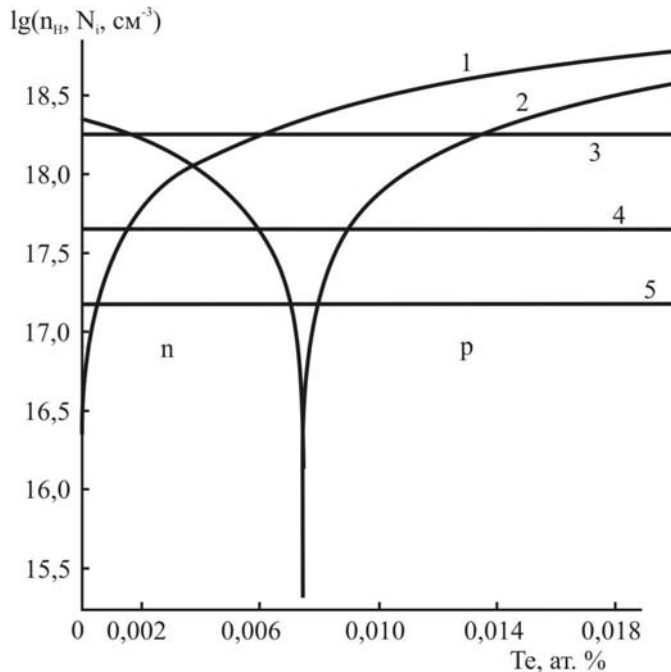
Холлівська концентрація в цьому випадку рівна:



**Рис. 4.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму від вмісту телуру в кристалах PbTe (крива – 1) та Pb<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te (крива – 2) при  $z = 0,25$  і концентрації хрому  $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

$n_H = A[(\alpha + (1-\alpha-z)x)(1-m) - m]$ .

Результати розрахунку концентрації точкових дефектів ( $N_i$ ), вільних носіїв ( $n$ ,  $p$ ) та холлівської концентрації ( $n_H$ ) приведено на рис. 4–5.



**Рис. 5.** Залежність концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв струму від вмісту телуру в Pb<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te при  $z = 0,25$  і концентрації хрому  $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ : 1 –  $V_{\text{Pb}}^-$ , 2 –  $n_H$ , 3 –  $\text{Pb}_i^+$ , 4 –  $\text{Cr}_{\text{Pb}}^+$ , 5 –  $\text{Cr}_{\text{Pb}}^0$ .

### III. Аналіз результатів

Результати квазіхімічного та кристалоквазіхімічного аналізу дають можливість виконати розрахунок залежності як холлівської концентрації носіїв струму, так і концентрації дефектів від технологічних факторів відпалу і вмісту легуючого компоненту. На рис. 2-5 представлено деякі із них.

Результати квазіхімічного розрахунку залежності холлівської концентрації носіїв  $n_H$  від тиску пари телуру  $P_{\text{Te}_2}$  при сталій температурі відпалу  $T_{\text{відп}}$  наведені на рис. 2. При низьких парціальних тисках

пари телуру отримуються кристали n-типу провідності. Із збільшенням парціального тиску пари телуру при постійній температурі відпалу концентрація електронів спадає, і при певному значенні тиску пари телуру спостерігається зміна провідності з n- на p-тип і в подальшому зростає концентрація дірок. Крива термодинамічного n-p-переходу для Pb<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te зміщена в бік більших тисків пари телуру порівняно з PbTe, що свідчить про донорну дію хрому і добре узгоджується з експериментом.

Розрахунок концентрації вільних носіїв заряду та йонізованих дефектів показав, що зі зміною тиску телуру відбувається перерозподіл дефектів: при низькому тиску телуру переважають однократно йони-

зовані міжвузлові атоми Плюмбуму  $Pb_i^+$  (рис. 3 – крива 5), а з ростом  $P_{Te_2}$  зростає концентрація однократно йонізованих вакансій Плюмбуму  $V_{Pb}^-$  (рис. 3 – крива 1), що і пояснює хід кривої холлівської концентрації  $n_H$ . Концентрація домішкових дефектів практично незмінна.

Аналіз проведених розрахунків методом кристалоквазіхімії (рис. 4–5) однозначно підтверджує донорну роль домішки хрому в кристалічному плюмбум телуриді. Як видно з рис. 4, лінія конверсії типу провідності зміщена в бік більших концентрацій телуру для  $Pb_{1-x}Cr_xTe$ . Це, зокрема, свідчить про хорошу кореляцію з експериментом (рис. 1) та квазіхімічними розрахунками (рис. 2).

При зростанні вмісту телуру в кристалах  $Pb_{1-x}Cr_xTe$  спочатку спостерігаємо зменшення концентрації електронів, конверсію типу провідності та подальше зростання концентрації дірок (рис. 5 – крива 2). Також бачимо різке зростання концентрації вакансій Плюмбуму  $V_{Pb}^-$  (рис. 5 – крива 1). Концентрації інших власних і домішкових дефектів змінюються незначно.

## Висновки

1. На основі квазіхімічного та кристалоквазіхімічного аналізу пояснено донорну дію хрому в  $PbTe$ .
2. За допомогою квазіхімічних реакцій описано дефектоутворення в кристалах  $Pb_{1-x}Cr_xTe$  при взаємодії з парою телуру.
3. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули  $n$ - $Pb_{1-x}Cr_xTe$  з урахування диспропорціонування зарядового стану Хрому.
4. Визначена величина коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану домішки.
5. На основі порівняння розрахункових даних методом квазіхімії та експериментальних даних розрахована константа реакції йонізації  $Cr_{Pb}$ .

**Борик В.В.** – інженер патентознавець I категорії;  
**Туровська Л.В.** – студент.

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Бойчук В.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ. 250 с. (2000).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с (1975).
- [3] А.Н. Васильев, Ю.П. Гайдуков, В.П. Зломанов и др. Влияние хрома на упругие свойства теллурида свинца // *Неорганические материалы*, **24**(2), сс. 227-230 (1988).
- [4] Б.А. Акимов, В.П. Зломанов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Перспективные материалы ИК-оптоэлектроники на основе соединений группы  $A^{IV}B^{VI}$  // *Высокочистые вещества*, **6**, сс. 22-34 (1991).
- [5] П.В. Вертелецкий, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева. Легирование теллурида свинца хромом // *Неорганические материалы*, **34**(4), сс. 400-405 (1998).
- [6] Ф.А. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. 654 с. (1969).
- [7] В.П. Зломанов, А.М. Гаськов. Собственные и примесные дефекты в соединениях группы  $A^{IV}B^{VI}$  // *Рост полупроводниковых кристаллов и плёнок: новые методики, критерии функциональной пригодности материалов*, Новосибирск, сс.116-133 (1984).

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

## Influence of Annealing in the Pair of Tellurium on the Defect Subsystem of $Pb_{1-x}Cr_xTe$

Physicochemical Institute  
Department of Physics and Chemistry of Solid State  
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

Quasichemical and crystal-quasichemical formulas for description of defect formation in  $Pb_{1-x}Cr_xTe$  crystals at interaction with the pair of tellurium are offered. Dependences of concentration of point defects and Hall's concentration of current carriers from conditions of annealing and maintenance of tellurium are calculated.