

В.В. Борик, В.М. Бойчук

## Кристалохімія точкових дефектів у легуваному Манганом плюмбум телуриді PbTe:Mn

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському національному університеті  
імені Василя Стефаника,  
вул.Галицька, 201, м.Івано-Франківськ, 76008, Україна*

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для механізмів заміщення Манганом Плюмбуму, вкорінення в тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Телуру, а також заміни Манганом Плюмбуму з його подальшим переходом у міжвузля основної матриці. На основі порівняння результатів розрахунків і експерименту зроблено висновок про домінуючі точкові дефекти.

**Ключеві слова:** плюмбум телурид, Манган, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули

*Стаття поступила до редакції 05.05.2006; прийнята до друку 10.10.2006.*

### Вступ

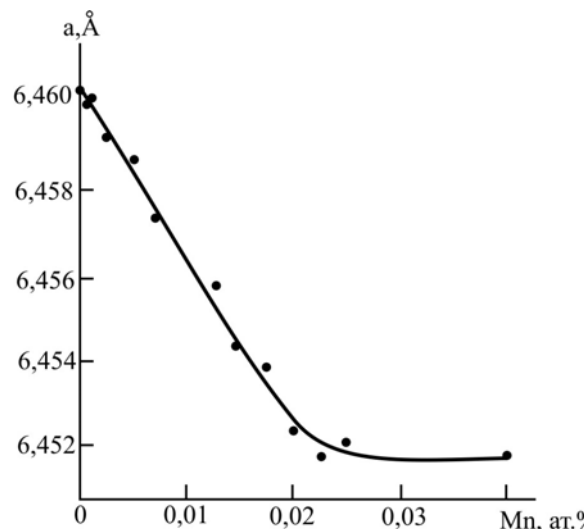
Плюмбум телурид – перспективний напів–провідниковий матеріал для створення пристроїв, що функціонують в інфрачервоній області оптичного спектру, а також термоелектричних перетворювачах енергії [1, 2]. Особливістю для PbTe є наявність двосторонньої області гомогенності як із надлишком Плюмбуму (n-тип), так і Телуру (р-тип) [2]. Таке відхилення від стехіометричного складу обумовлює наявність складного спектру точкових дефектів у аніонній та катіонній підгратках кристалічної структури типу NaCl, у якій кристалізується PbTe [3, 4].

Легування сполуки магнітними домішками пов'язано із двома обставинами: сильною залежністю ширини забороненої зони від концентрації легуючого компонента; наявністю обмінної взаємодії між магнітними іонами і зонними електронами [5].

Система Pb-Mn-Te досліджувалася детально в ряді робіт [5-14]. Загальним висновком слід вважати відсутність однозначної думки відносно механізмів взаємодії домішки із кристалічною граткою основної матриці. Так, зокрема, у роботі [15] встановлено, що введення Мангану у сплав  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  до  $x = 0,0225$  призводить до лінійного зменшення параметра гратки (рис. 1). Подальше збільшення концентрації домішки практично не змінює параметра гратки, що пов'язано із переходом матеріалу у двофазну область. Для мікротвердості  $H$  властивий складний характер залежності від складу (рис. 2). Після початкового зростання  $H$  має місце його зменшення в інтервалі  $x = 0,0075-0,0125$  і знову наступне зростання до  $x = 0,0125$ . Для двофазної області

мікротвердість залишається сталою.

Одним із варіантів пояснення виявлених закономірностей (рис. 2), який пропонують автори [15], полягає у тому, що початкове зростання мікротвердості пов'язане із вкоріненням легуючої домішки в міжвузля – тетраедричні порожнини (ТП) щільної упаковки атомів Te. При такому механізмі має місце значне зростання статичних спотворень гратки, що і є причиною збільшення мікротвердості. Подальше зменшення мікротвердості може бути пов'язане як з процесами впорядкування домішок по ТП, так і катіонних вузлів кристалічної гратки.



**Рис. 1.** Залежність параметра гратки для сплаву PbTe: Mn від вмісту Мангану [15].

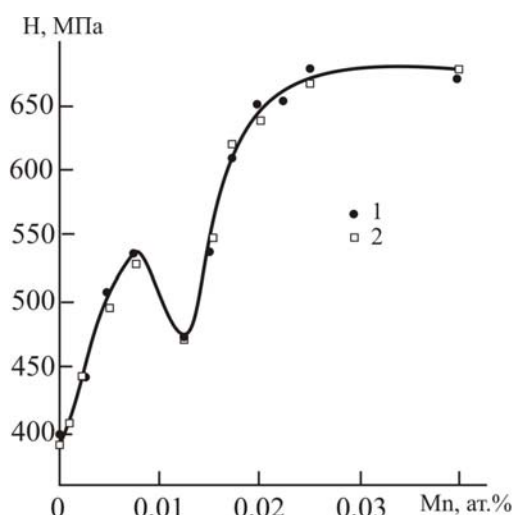
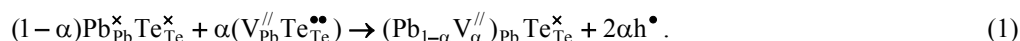
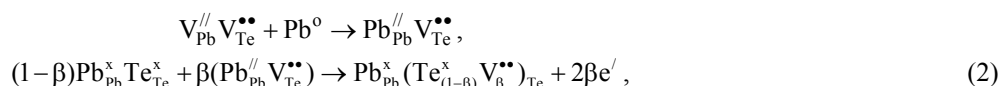


Рис. 2. Залежність величини мікротвердості  $H$  для сплаву  $PbTe: Mn$  від вмісту Мангану [15].

Автори роботи [16] на основі дослідження ЕПР-спектрів і електричних властивостей плівок  $PbTe:Mn$  дійшли висновку, що домішка  $Mn$ , в основному, займає катіонні позиції кристалічної ґратки, витісняючи при цьому Плюмбум у міжвузля (ТП), де він виявляє псевдодонорний характер.



Тут  $Pb_{Pb}^x$ ,  $Te_{Te}^x$  - Плюмбум і Телур у вузлах кристалічної ґратки, “ $x$ ” – нейтральний заряд, “ $\circ$ ” – нульовий заряд,  $\alpha$  – мольна одиниця легуючого компонента,  $h^{\bullet}$  – концентрація дірок.



де  $e^{\prime}$  – концентрація електронів,  $\beta$  – мольна доля легуючої домішки.

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

**1.2. Кристалоквазіхімічні формули  $PbTe:Mn$ .** Манган може знаходитися у багатьох зарядових станах від  $Mn^{2+}$  до  $Mn^{7+}$ . При цьому в  $PbTe$  перебуває в стані  $Mn^{2+}$ . Зовнішня оболонка Мангану має конфігурацію  $3d^5 4s^2$  (табл. 1), що і вказує на валентність II. Легування плюмбум телуриду Манганом може здійснюватися шляхом заміщення вакансій Плюмбуму іонами Мангану – механізм А. Для цього випадку кристалоквазіхімічний кластер легуючої домішки буде:

У нашій роботі на основі кристалоквазіхімічних формул проаналізовано різні механізми утворення точкових дефектів у легованих Манганом кристалах  $n$ - і  $p$ - $PbTe$ .

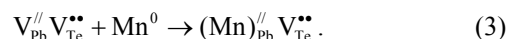
## I. Кристалоквазіхімічний аналіз дефектної підсистеми

В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполуки, утворених на основі антиструктури основної матриці [17].

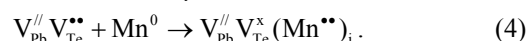
**1.1. Кристалоквазіхімічні формули  $n$ - і  $p$ - $PbTe$ .** Антиструктурою плюмбум телуриду є галеніт  $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$ , де  $V_{Pb}^{//}$  і  $V_{Te}^{**}$  – двократнозаряджені негативна вакансія Плюмбуму і позитивна вакансія Телуру, “ $//$ ” і “ $**$ ” – негативний і позитивний заряди відповідно.

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

Аналогічно кристалоквазіхімічний кластер  $n$  –  $PbTe$  (надлишок Плюмбуму у границях області гомогенності):



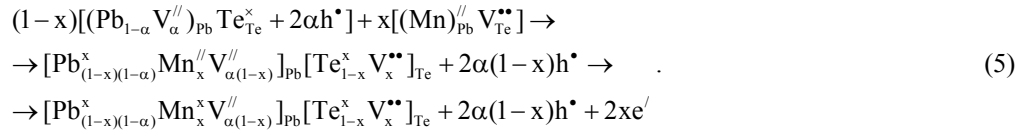
Крім того атоми Мангану можуть вкорінюватися у тетраедричні порожнини (ТП) щільної упаковки атомів Телуру кристалічної ґратки плюмбум телуриду ( $Mn^{2+} \rightarrow Mn_i^{**}$ ), які незайняті (механізм В):



Також може реалізовуватися ще і третій варіант взаємодії  $Mn$  із  $PbTe$ : заміна Манганом Плюмбуму із переходом останнього у міжвузля (механізм С).

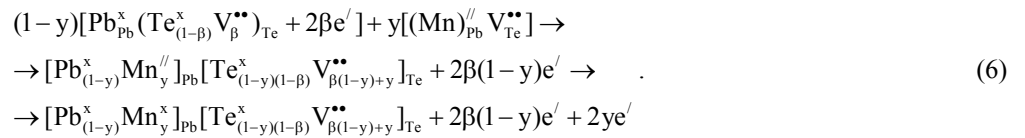
Розглянемо суперпозицію легуючих кластерів із основною матрицею  $p$ - і  $n$ -типу для різних механізмів взаємодії.

**1.2.1. Механізм (А).** Для матеріалу  $p$ - $PbTe:Mn$  масмо:



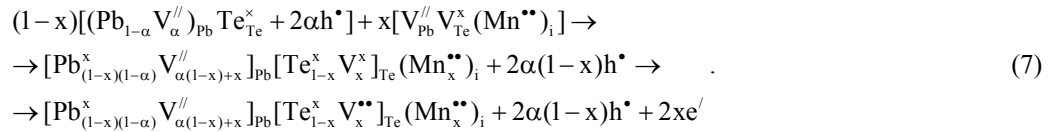
У цьому випадку має місце зменшення вакансій п्लумбуму у катіонній підґратці  $(\text{V}_{\alpha(1-x)}^{\prime\prime})_{\text{Pb}} < (\text{V}_{\alpha}^{\prime\prime})_{\text{Pb}}$ , концентрації дірок  $2\alpha(1-x)\text{h}^{\bullet} < 2x\text{h}^{\bullet}$  та зростання аніонних вакансій  $(\text{V}_{\alpha}^{\bullet\bullet})_{\text{Te}}$  і концентрації вільних електронів  $2x\text{e}^{\prime}$ . Тому заміщення Манганом П्लумбуму буде чинити донорну дію, що призводить до зменшення основних носіїв заряду у дірковому матеріалі.

При взаємодії легуючого кластеру із матеріалом n-PbTe:Mn за рахунок добудови катіонної підґратки виникають додаткові вакансії у аніонній підґратці  $(\text{V}_{\beta}^{\bullet\bullet})_{\text{Te}}$  та зростає концентрація вільних електронів  $2[\beta(1-y)+y]\text{e}^{\prime} > 2\beta(1-y)\text{e}^{\prime}$ . Кристалоквазіхімічні формули утворення дефектів у цьому випадку будуть мати вигляд:



**1.2.2. Механізм (B).** Для матеріалу p-PbTe:Mn суперпозиція кластеру (4) із основною матрицею (1)

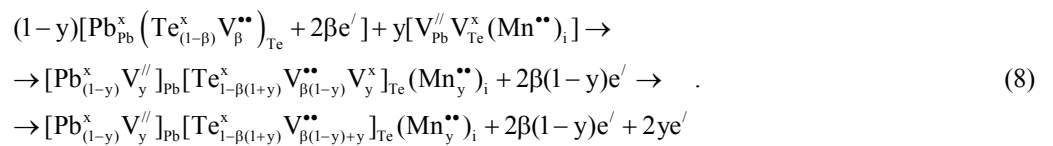
опишеться так:



У цьому механізмі легування відбувається збільшення концентрації катіонних вакансій  $\text{V}_{\alpha(1-x)}^{\prime\prime} < \text{V}_{\alpha(1-x)+x}^{\prime\prime}$ , зростання концентрації аніонних вакансій  $(\text{V}_{\alpha}^{\bullet\bullet})_{\text{Te}}$ . Крім того має місце ініціювання

міжвузлових атомів металічного компонента легуючої домішки.

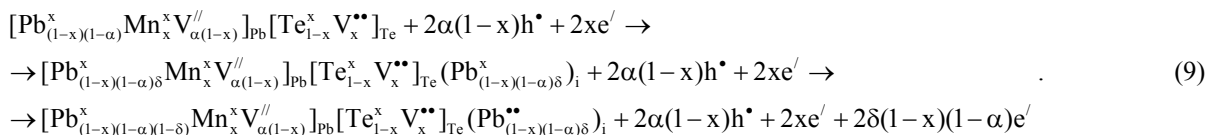
Відповідно для матеріалу n-PbTe:Mn суперпозиція кластерів (2) і (4) дає формулу:



Таким чином має місце зростання концентрації катіонних вакансій  $(\text{V}_{\beta}^{\prime\prime})_{\text{Pb}}$ , аніонних  $(\text{V}_{\beta(1-y)+y}^{\bullet\bullet})_{\text{Te}} > (\text{V}_{\beta}^{\bullet\bullet})_{\text{Te}}$ ,  $(y < 1)$  і утворення міжвузлових

двозарядних іонів Мангану  $(\text{Mn}^{\bullet\bullet})_i$ .

**1.2.3. Механізм (C).** Для матеріалу p-PbTe:Mn маємо:



Для цього механізму властиве дещо сильніше зростання кількості вільних електронів за рахунок утворення вкоріненого двічі іонізованого Плюмбуму

$(Pb_{(1-x)(1-\alpha)(1-\delta)}^{**})_i$  та вакансій телуру  $(V_{\beta(1-y)+y}^{**})_{Te}$ . Аналогічно для n-PbTe:Mn:

$$\begin{aligned} & [Pb_{(1-y)}^x Mn_y^x]_{Pb} [Te_{(1-y)(1-\beta)}^x V_{\beta(1-y)+y}^{**}]_{Te} + 2\beta(1-y)e' + 2ye' \rightarrow \\ & \rightarrow [Pb_{(1-y)(1-\delta)}^x Mn_y^x]_{Pb} [Te_{(1-y)(1-\beta)}^x V_{\beta(1-y)+y}^{**}]_{Te} (Pb_{(1-y)\delta}^x)_i + 2\beta(1-y)e' + 2ye' \rightarrow . \\ & \rightarrow [Pb_{(1-y)(1-\delta)}^x Mn_y^x]_{Pb} [Te_{(1-y)(1-\beta)}^x V_{\beta(1-y)+y}^{**}]_{Te} (Pb_{(1-y)\delta}^{**})_i + 2[(1-y)(\beta + \delta) + y]e' \end{aligned} \quad (10)$$

Тут також спостерігається зростання кількості вільних електронів  $2[(1-y)(\beta + \delta) + y]e' > 2[(1-y)\beta + y]e'$  внаслідок збільшення концентрації вакансій Телуру  $(V_{\beta(1-y)+y}^{**})_{Te}$  та вкоріненого Плюмбуму  $(Pb_{(1-y)\delta}^{**})_i$ .

## II. Розрахунок концентрації точкових дефектів і холлівської концентрації носіїв заряду

Згідно з одержаними кристалоквазіхімічними рівняннями твердих розчинів p-PbTe:Mn (5), (7), (9) і n-PbTe:Mn (6), (8), (10) розраховано концентрації дефектів у катіонній, аніонній підгратках, міжвузлових Мангану та Плюмбуму, а також електронів n, дірок p для різних механізмів легування. Холлівську концентрацію носіїв струму знаходили із рівняння електронейтральності за умови  $n_H = n - p$ .

**2.1. Механізм (А).** Для p-PbTe:Mn цього механізму із врахуванням (5) рівняння електронейтральності буде:

$$[V_{Pb}^{//}] + n = [V_{Te}^{**}] + p,$$

де  $p = 2A\alpha(1-x)$ ,  $n = 2Ax$ ,  $[V_{Pb}^{//}] = \alpha A(1-x)$ ,  $[V_{Te}^{**}] = Ax$ ,  $A = \frac{2Z}{a^3}$ , де Z – число структурних

одиниць у елементарній комірниці (Z = 4), a – параметр ґратки.

$$n_H = 2A[\alpha(1-x) - x]. \quad (11)$$

Для n - PbTe:Mn згідно (6) рівняння електронейтральності буде:

$$n = [V_{Te}^{**}] + p,$$

де  $p = 0$ ,  $n = 2A[\beta(1-y) + y]$ ,  $[V_{Te}^{**}] = A[\beta(1-y) + y]$ .

Тоді  $n_H = 2A[(\beta(1-y) + y)]$ . (12)

**2.2. Механізм (В).** Для p-PbTe:Mn:

$$[V_{Pb}^{//}] + n = [V_{Te}^{**}] + [Mn_i^{**}] + p,$$

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

$[V_{Te}^{**}] = Ax$ ,  $[Mn_i^{**}] = Ax$ .

$$n_H = A[2x - 2\alpha(1-x)]. \quad (13)$$

Згідно (8) для n-PbTe:Mn:

$$[V_{Pb}^{//}] + n = [V_{Te}^{**}] + (Mn_i^{**}) + p,$$

де  $p = 0$ ,  $n = 2A[\beta(1-y) + y]$ ,  $[V_{Pb}^{//}] = Ay$ ,

$[V_{Te}^{**}] = A[\beta(1-y) + y]$ ,  $[Mn_i^{**}] = Ay$ .

Тоді  $n_H = -2A[y + (\beta(1-y))]$ . (14)

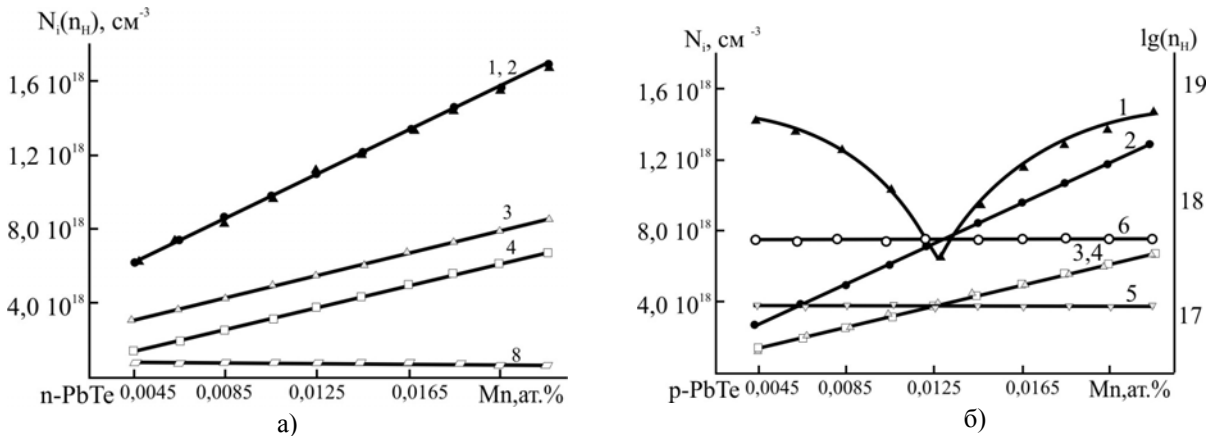
**2.3. Механізм (С).** Для p-PbTe:Mn згідно (9) рівняння електронейтральності запишеться:

$$[V_{Pb}^{//}] + n = [V_{Te}^{**}] + [Pb_i^{**}] + p,$$

де  $p = 2A\alpha(1-x)$ ,  $n = 2A[(\delta(1-\alpha)(1-x) + x)]$ ,

$[Pb_i^{**}] = A[(\delta(1-x)(1-\alpha))]$ ,  $[V_{Pb}^{//}] = \alpha A(1-x)$ ,

$[V_{Te}^{**}] = Ax$ .



**Рис. 3.** Залежність холлівської концентрації (1-▲- $n_H$ ) і концентрації дефектів  $N_i$  (2-●- n, 3-□-  $[Mn_{Pb}^x]$ , 4-△-  $[V_{Te}^{**}]$ , 5-◇-  $[V_{Pb}^{//}]$ , 6-○- p, 7-◇-  $[Mn_i^{**}]$ ) p-PbTe:Mn (відхилення від стехіометрії у бік Te – 0,013 ат.%) (а) та n-PbTe:Mn (відхилення від стехіометрії у бік Pb – 0,006 ат.%) (б) для механізму заміщення атомів Плюмбуму Манганом (механізм А).

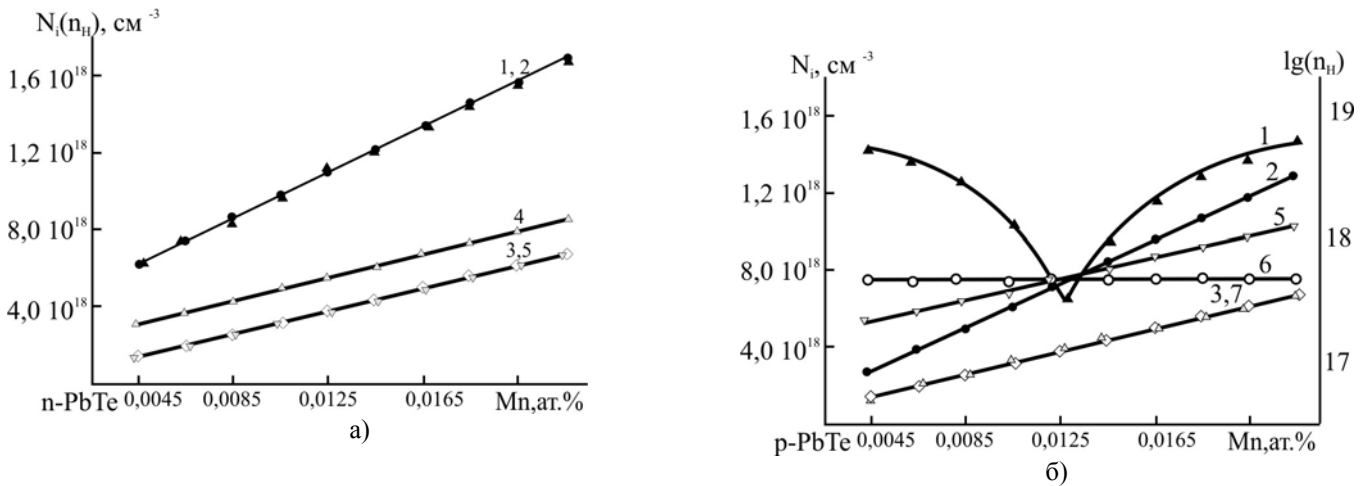


Рис. 4. Залежність холлівської концентрації (1-▲- $n_H$ ) і концентрації дефектів  $N_i$  (2-●-n, 3-□- $[Mn_{Pb}^x]$ , 4-△- $[V_{Te}^{2+}]$ , 5-▽- $[V_{Pb}^{2-}]$ , 6-○-p, 7-◇- $[Mn_i^{2+}]$ ) p-PbTe:Mn (а) та n-PbTe:Mn (б) для механізму вкорінення атомів Мангану у ТП щільної упаковки атомів Телуру кристалічної структури PbTe (механізм В).

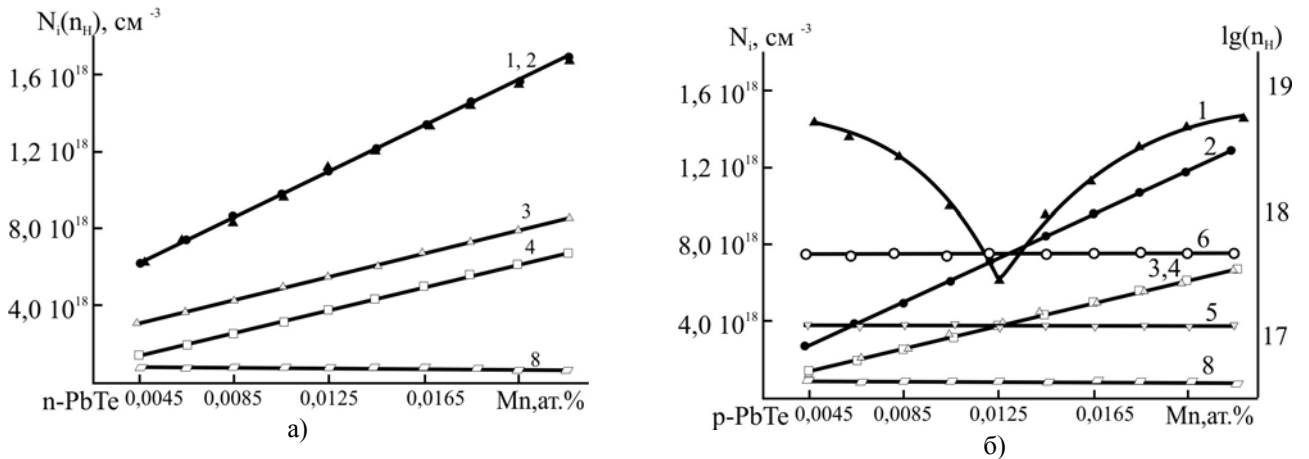


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації (1-▲- $n_H$ ) і концентрації дефектів  $N_i$  (2-●-n, 3-□- $[Mn_{Pb}^x]$ , 4-△- $[V_{Te}^{2+}]$ , 5-▽- $[V_{Pb}^{2-}]$ , 6-○-p, 7-◇- $[Mn_i^{2+}]$ , 8-□- $[Pb_i^{2+}]$ ) p-PbTe:Mn (а) та n-PbTe:Mn (б) для механізму заміни Манганом Плюмбуму з його переходом у міжвузля щільної упаковки атомів Телуру кристалічної структури PbTe (механізм С).

$$n_H = 2A[\delta(1-\alpha)(1-x) + x - \alpha(1-x)]. \quad (15)$$

Для n-PbTe:Mn отримаємо:

$$n = [V_{Te}^{2+}] + [Pb_i^{2+}] + p,$$

де  $p = 0, \quad n = 2A[(1-y)(\beta + \delta) + y],$

$$[V_{Te}^{2+}] = A[\beta(1-y) + y], \quad [Pb_i^{2+}] = \delta A(1-y).$$

Тоді  $n_H = 2A[\beta(1-y) + \delta(1-y) + y]. \quad (16)$

### III. Результати розрахунків

Дані проведених розрахунків залежності концентрації точкових дефектів, вільних електронів (n) і дірок (p), а також холлівської концентрації носіїв струму від вмісту Mn для різних механізмів легування Мангану наведено на рис. 3-5.

**3.1. Механізм (А).** У випадку заміщення Манганом Плюмбуму для p-PbTe домінуючими точковими дефектами є вакансії як у катіонній  $V_{Pb}^{2-}$ ,

так і в аніонній  $V_{Te}^{2+}$  підгратках PbTe відповідно (5).

При цьому якщо концентрація  $[V_{Te}^{2+}]$ , які є донорними центрами із збільшенням вмісту Мангану зростає різко (рис. 3,а – крива 4), то  $[V_{Pb}^{2-}]$  майже не змінюється (рис. 3,а – крива 5). Це обумовлює зменшення холлівської концентрації для області існування матеріалу р-типу (0,0-0,0011) ат.% Mn, інверсію типу провідності з р- на n-тип і подальше зростання концентрації електронів (рис. 3, а – крива 1).

Для n-PbTe:Mn переважають вакансії у підгратці Телуру  $V_{Te}^{2+}$ , які і призводять до зростання як концентрації електронів, так і холлівської концентрації (рис.3,б).

**3.2. Механізм (В).** У випадку вкорінення Мангану у тетраедричні порожнини щільної упаковки Телуру кристалічної гратки p-PbTe основними точковими дефектами є вакансії у

катіонній  $V_{Pb}^{2-}$  та аніонній  $V_{Te}^{2+}$  підгратках, а також міжвузлові іонізовані атоми  $Mn_i^{2+}$  (7). За рахунок різної швидкості зростання вакансій Телуру [ $V_{Te}^{2+}$ ] (рис. 4, а – крива 4) із збільшенням вмісту Mn і незначної зміни [ $V_{Pb}^{2-}$ ] (рис.4,а – крива 5) має місце інверсія типу провідності матеріалу із р- на n-тип (рис.4, а – крива 1).

Для n-PbTe:Mn, як і у попередньому випадку р-PbTe:Mn, переважають  $V_{Pb}^{2-}$ ,  $V_{Te}^{2+}$  і  $Mn_i^{2+}$ . За умови однозначного домінування донорних центрів, збільшення вмісту Мангану призводить до зростання концентрації електронів і різко вираженого n-типу провідності (рис. 4,б).

**3.3. Механізм (С).** У випадку заміни Манганом Плюмбуму у вузлах катіонної підгратки з переходом останнього у міжвузля для р-PbTe домінують вакансії у катіонній  $V_{Pb}^{2-}$  і в аніонній  $V_{Te}^{2+}$  підгратках відповідно та міжвузловий Плюмбум  $Pb_i^{2+}$  (9). При цьому, якщо концентрація [ $V_{Te}^{2+}$ ] із збільшенням вмісту Мангану зростає (рис. 5,б – крива 4), то [ $V_{Pb}^{2-}$ ] та [ $Pb_i^{2+}$ ] дещо зменшуються (рис. 5,б – криві 5, 8). Це зумовлює інверсію типу провідності з р- на n-тип і подальше зростання концентрації електронів (рис. 5,б – крива 1).

Для n-PbTe:Mn переважаючими точковими дефектами є вакансії у підгратці Телуру  $V_{Te}^{2+}$ , що призводять до зростання як концентрації електронів, так і холлівської концентрації (рис.5,б – криві 1, 2).

## IV. Аналіз результатів дослідження.

### Дискусія.

Приведені вище експериментальні результати (рис. 1,2) та дані розрахунків кристалоквазіхімічних формул для різних механізмів легування плюмбум телуриду Манганом (рис. 3 –5) дають можливість дискутувати на рахунок механізмів утворення домінуючих точкових дефектів. Так, зокрема, той факт, що іонний радіус  $Mn_i^{2+}$  ( $3d^5$ ) ( $r_i = 0,091$  нм) значно менший за іонний радіус Плюмбуму  $Pb_i^{2+}$  ( $6s^2$ ) ( $r_i = 0,126$  нм) [18] дає підставу стверджувати, що при реалізації механізму заміщення  $Mn_i^{2+} \rightarrow Pb_i^{2+}$  (механізм А) повинен призводити до зменшення параметра ґратки елементарної комірки PbTe:Mn, що і спостерігається на експерименті (рис. 1). При цьому, якщо для n-PbTe:Mn має місце зростання холлівської концентрації носіїв (рис.3,а – крива 1), а для р-PbTe:Mn – зменшення концентрації дірок, інверсія типу провідності з р- на n-тип і зростання концентрації електронів (рис.3,б – крива 1) при збільшенні вмісту легуючої домішки. Зауважимо, що інверсія типу провідності у р-PbTe:Mn має місце біля 0,0125 ат.% Mn, що співпадає із областю зменшення мікротвердості (рис. 2). З погляду

процесів дефектоутворення поведінку мікротвердості (мінімум Н на рис. 2) можна пояснити зміною домінуючих точкових дефектів – вакансій у катіонній підгратці  $V_{Pb}^{2-}$  (до 0,0125 ат.% Mn) на вакансії халькогену  $V_{Te}^{2+}$  (після 0,0125 ат.% Mn) (рис.3,б – криві 4, 5). Такий перерозподіл точкових дефектів пов'язаний із процесами впорядкування у дефектній підсистемі основної матриці PbTe, що і є причиною зменшення величини мікротвердості.

Реалізація інших механізмів легування Манганом плюмбум телуриду (механізм В і С) суперечить експериментальним фактам, зокрема, зменшенню параметра ґратки із збільшенням вмісту Mn (рис. 1). Дійсно, у випадку вкорінення Мангану у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Телуру кристалічної структури PbTe параметр елементарної комірки буде неодмінно зростати, що суперечить експерименту (рис. 1). Експерименту суперечить і процеси легування за третім механізмом (механізм С), оскільки він пов'язаний із переходом Плюмбуму із катіонних позицій у міжвузля (кристалоквазіхімічні формули (9) і (10)), що також повинно призводити до зростання параметра ґратки.

Таким чином, з погляду представлених вище суджень не можна до кінця погодитися із авторами [15] про вкорінення легуючої домішки, а також з авторами [16] про реалізацію механізму  $Mn \rightarrow Mn_{Pb}$ ,  $Pb \rightarrow Pb_i$ . Уточнення механізму легування може бути здійснено через проведення прецизійних досліджень, які необхідно пов'язати із технологічними процедурами приготування матеріалу.

## Висновки

1. Виконано аналіз фізико-хімічних властивостей легуваного Манганом плюмбум телуриду.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для n-PbTe:Mn і р-PbTe:Mn за умови реалізації різних механізмів легування.
3. Приведено рівняння, що визначають залежність точкових дефектів, вільних носіїв і холлівської концентрації носіїв струму від ступеня відхилення від стехіометричного складу та вмісту домішки.
4. Показано, що домінуючим механізмом легування Манганом PbTe є заміщення Плюмбуму  $Mn \rightarrow Mn_{Pb}^{2+} + 2e^-$ , що обумовлює перерозподіл вакансій у катіонній  $V_{Pb}^{2-}$  і аніонній  $V_{Te}^{2+}$  підгратках відповідно.

Автори вдячні проф. Фреїку Д.М за наукові консультації, допомогу при аналізі результатів і підготовку статті.

*Робота частково фінансується МОН України (Державний реєстраційний номер 0106U000220)*

**Борик В.В.** – провідний інженер-патентознавець Фізико-хімічного інституту;

**Бойчук В.М.** – к.х.н., асистент кафедри теоретичної і експериментальної фізики.

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 195 с. (1975).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запукляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ. 250 с. (2000).
- [3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$* . Плай, Івано-Франківськ. 164 с. (1999).
- [4] Д.М. Фреїк, В.Ф. Пасічняк, В.В. Борик, Б.С. Дзундза, О.Л. Соколов. *Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Т.І. Кристали  $A^{IV}B^{VI}$* . Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника, Івано-Франківськ. 338 с. (2007).
- [5] M. Gorska, J.V. Anderson. Magnetic Susceptibility and Exchange in IV-VI Compound Diluted Magnetic Semiconductors // *Phys.Rev.B*, **38**(13), pp. 9120-9126 (1988).
- [6] В.Г. Ваньярхо, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. Исследование системы PbTe-MnTe // *Неорганические материалы*, **6**(8), сс. 1534-1535 (1970).
- [7] 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).
- [8] 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), К. 65-K67 (1995).
- [9] Д.Г. Андрианов, Н.М. Павлов, А.С. Савельев и др. Дальнейшая обменная связь между ионами  $Mn^{2+}$  в  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  // *Физика и техника полупроводников*, **14**(6), сс. 1202-1212 (1980).
- [10] Д.Г. Андрианов, В.Д. Кузнецов, С.О. Климонский, А.А. Бурдакин. Влияние ближнего расслоения на магнитные свойства твердых растворов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  // *Физика и техника полупроводников*, **21** (6), сс. 1106-1111 (1987).
- [11] Д.Г. Андрианов, С.А. Белоконь, С.О. Климонский и др. Старение твердого раствора  $Pb_{0,99}Mn_{0,01}Te$  // *Свойства полупроводниковых материалов*. Наука. М. сс. 243-246 (1990).
- [12] T. Tatsukava. Bottleneck Effect on the EPS Linewidth in  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  Crystals // *J.Phys. Soc. Jpn.*, **50**(2), pp. 515-519 (1981).
- [13] Л.Й. Межиловська, В.М. Бойчук, В.В. Борик. Механізми утворення твердих розчинів у системі PbTe-MnTe<sub>2</sub> // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(3), сс. 516-522 (2006).
- [14] В.В. Борик, В.М. Бойчук. Кристалоквазіхімія точкових дефектів і фізико-хімічні властивості твердих розчинів PbTe-MnTe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(4), сс. 741-747 (2006).
- [15] Е.И. Рогачева, А.С. Сологубенко, И.М.Кривулькин. Микротвердость полумагнитных твердых растворов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  // *Неорганические материалы*, **34**(6), сс. 669-674 (1998).
- [16] С.В. Пляцко, Ю.С. Громовой, Г.Е. Костюнин. ЭПР и электрофизические свойства монокристаллических слоев PbTe:Mn, выращенных методом лазерной эпитаксии // *Физика и техника полупроводников*, **25**(3), сс. 427-433 (1991).
- [17] С.С. Лисняк. Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **29**(9), сс. 1913-1917 (1992).
- [18] И.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, **21**(4), сс.752-758 (1976).

V.V. Boryk, V.M. Wojchuk

## Crystal Chemistry of Points Defects in an Alloying Magnesium of Lead Telluride PbTe:Mn

*Physical-Chemistry Institute of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The crystal-quasichemical formulas for the mechanisms substituting for Magnesium Lead, taking root in the tetrahedral cavities of the dense packing of atoms of Tellurium, and also replacement of Magnesium Lead with his subsequent passing to internode of basic matrix. On the basis of comparison of results of calculations and experiment a conclusion is done about the dominant defects of points.