

Н.І. Дикун, Л.Й. Межиловська, Л.В. Туровська

## Кристалохімія точкових дефектів і механізми утворення твердих розчинів у системі PbTe-ZnTe

Фізико-хімічний інститут;  
фізико-технічний факультет; кафедра фізики і хімії твердого тіла  
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025, e-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

На основі моделі складного спектра точкових дефектів у кристалах n- і p-PbTe запропоновані кристалоквазіхімічні формули для різних механізмів утворення твердих розчинів  $Pb_{1-x}Zn_xTe$ . Розраховано залежності концентрацій точкових дефектів і холлівської концентрації носіїв струму від вмісту ZnTe. На основі порівняння результатів розрахунку і даних експерименту зроблено висновки про домінування часткового заміщення катіонних вакансій у плумбум телуриді і вкорінення цинку в міжвузля.

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

Стаття поступила до редакції 12.12.2007; прийнята до друку 15.06.2008.

### Вступ

У зв'язку із проблемою створення альтернативних джерел енергії у даний час зріс інтерес до термоелектричних матеріалів, які функціонують у середній області температур (500-850) К [1]. Досягнення у цьому напрямку визначається у значній мірі властивостями матеріалів, які можуть бути використані у термоелектричних пристроях: нових електричних джерел потужності і холодильників як для земного,

так і для космічного використання (рис. 1) [2].

Важливими характеристиками, що визначають ефективність матеріалу є термоелектрична добротність  $Z$  ( $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$ , де  $\alpha$  – коефіцієнти термо-е.р.с.,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності) і безрозмірна термоелектрична добротність  $ZT$  ( $T$  – абсолютна температура). За умови, що  $Z=2,75 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , а  $ZT \approx 1$ , матеріал має технологічну конкурентну здатність у практичному його використанні. Серед широкого класу напівпровідникових

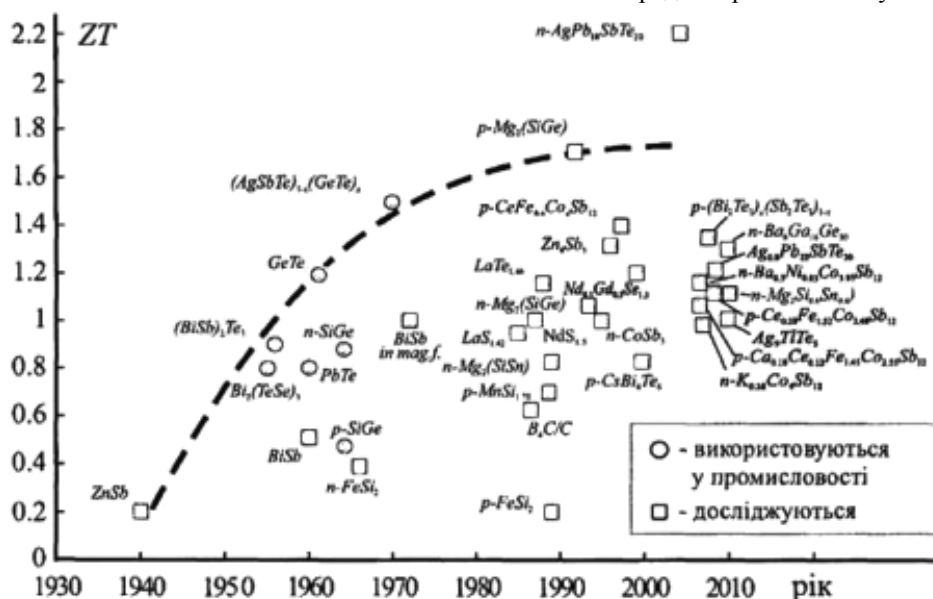
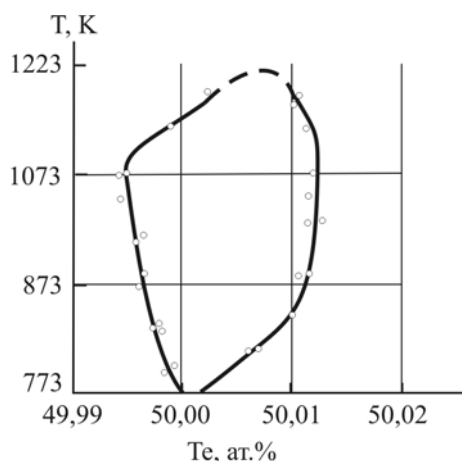
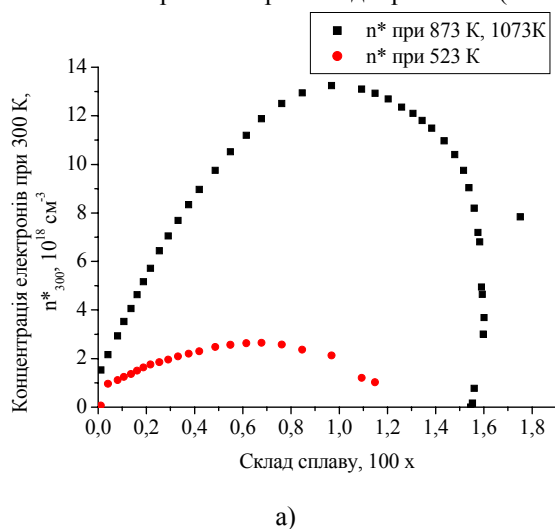


Рис. 1. Зростання добротності термоелектричних матеріалів [2].

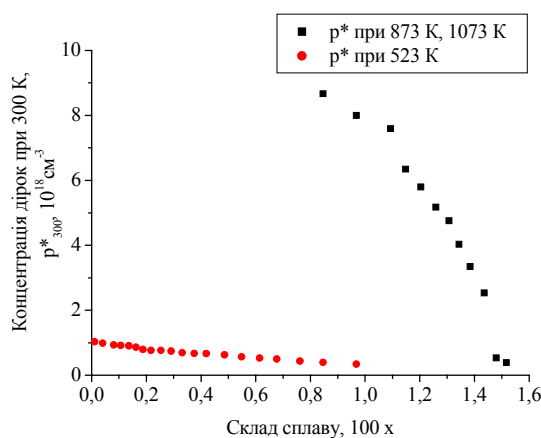


**Рис. 2.** T-x проекція системи Pb-Te поблизу сполуки PbTe [3].

сполук вигідно відрізняється телурид свинцю: багатодолінний характер енергетичного спектра, низькі значення граткової теплопровідності ( $\chi = 2,09 \cdot 10^{-2} \text{ ВмК}^{-1}\text{см}^{-1}$ ), порівняно високі рухливості носіїв ( $\mu \approx 10^3 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ) та значення величини  $\mu\chi^{-1}$ . Це і обумовлює суттєве зростання максимального значення термоелектричної добротності ( $Z_{\text{max}}$ )

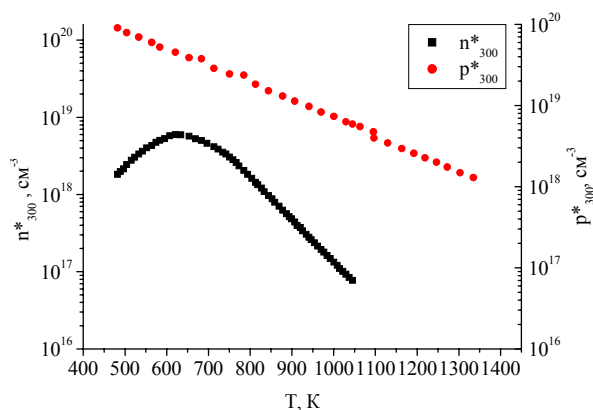


а)



б)

**Рис. 3.** Залежність концентрації носіїв при кімнатній температурі від складу для системи  $\text{Pb}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ : а) електрони; б) дірки [6].



**Рис. 4.** Залежність концентрації електронів і дірок від температури для системи  $\text{Pb}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  (1,3 мол. % ZnTe) [6].

[3]. При цьому зменшення граткової теплопровідності при незмінній електронній підсистемі – ключовий параметр для покращення термоелектричних характеристик. Звичайно для досягнення цієї мети використовують тверді розчини. Так і створюються нові перспективні термоелектричні матеріали (рис. 1). Зауважимо, що при формуванні твердих розчинів важливою стороною досліджень є виявлення можливих механізмів їх утворення та дефектної підсистеми, яка при цьому виникає. Якраз остання і визначає абсолютні значення транспортних коефіцієнтів, що і впливають на величину  $Z$  та  $ZT$ .

Метою роботи є дослідження механізмів утворення твердих розчинів у системі PbTe-ZnTe на основі кристалохімічних підходів.

## I. Фізико-хімічні властивості

Плюмбум телурид кристалізується у структурі типу NaCl, просторова група  $Fm\bar{3}m$ , і має двосторонню область гомогенності (рис. 2) [3]. Встановлено, що максимальна величина області гомогенності плюмбум телуриду спостерігаються при температурі 1133 К і складає  $1,3 \cdot 10^{19}$  і  $6,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для надстехіометричних атомів Телуру (р-тип) і Плюмбуму (n-тип)

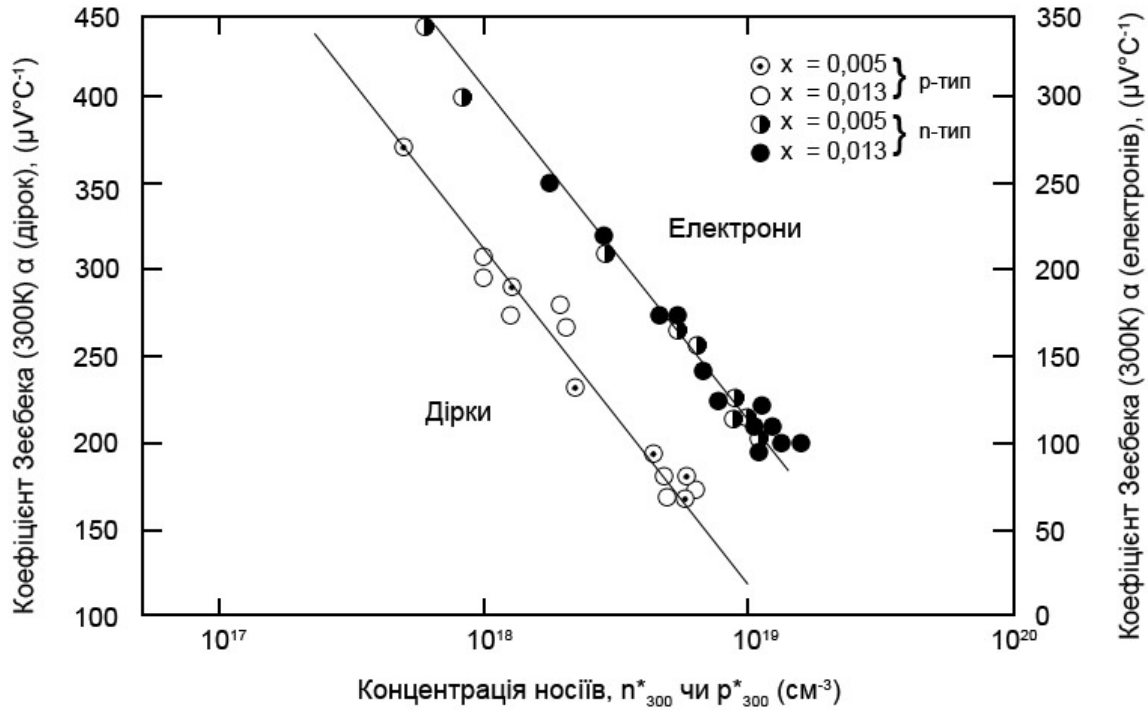


Рис. 5. Залежність коефіцієнта Зеебека від концентрації носіїв при кімнатній температурі для  $Pb_{1-x}Zn_xTe$  [6].

відповідно. Основними типами точкових дефектів у нелегованому плюмбум телуриді є одно- і двозарядні вакансії Плюмбуму ( $V_{Pb}^{1+}$  і  $V_{Pb}^{2+}$ ), двозарядні вакансії Телуру ( $V_{Te}^{2-}$ ) та міжвузловий Плюмбум ( $Pb_i^{2+}$ ) для n-PbTe чи міжвузловий Телур ( $Te_i^x$ ) для p-PbTe [4]. Співвідношення між цими дефектами та їх зарядовими станами і визначають холлівську концентрацію носіїв і тип провідності матеріалу.

Встановлено, що легування сполук  $A^{IV}B^{VI}$  або ж тверді розчини на їх основі можуть суттєво впливати на величину області гомогенності і, як наслідок, на дефектну підсистему і весь комплекс фізико-хімічних властивостей [5]. З цих позицій певний інтерес представляє квазібінарна система PbTe-ZnTe із гетеровалентним заміщенням у катіонній підгратці. Кристали  $Pb_{1-x}Zn_xTe$  складів 0,5; 1,0 і 1,5 мол. % ZnTe отримували методом Бріджмена із чистих елементів (99,999 %) [6]. Область утворення твердих розчинів на основі плюмбум телуриду залежить від температури і складає 1,0 і 1,5 мол. % ZnTe при 523 K і 1073 K відповідно. При цьому параметр ґратки дещо зменшується від  $(6,464 \pm 0,001) \text{ \AA}$  для PbTe до  $(6,462 \pm 0,001) \text{ \AA}$ , а ширина забороненої зони зростає від 0,29 eV (PbTe) до 0,30 eV для твердого розчину  $x = 0,013$  при 300 K. Холлівські рухливості складають для електронів  $1600 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (PbTe) і  $(1400 \pm 240) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $Pb_{1-x}Zn_xTe$ ) та дірок  $850 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (PbTe) і  $(800 \pm 110) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $Pb_{1-x}Zn_xTe$ ) відповідно. Отримані дані вказують на те, що електронна підсистема для твердого розчину не відзначається суттєвими змінами у порівнянні із кристалами основної матриці. Слід також відзначити, якщо концентрація основних носіїв у n- $Pb_{1-x}Zn_xTe$  із збільшенням вмісту ZnTe має ретроградний характер (спочатку

зростає, а потім спадає) (рис. 3, а), то дірок для р-типу – тільки спадає (рис 3, б). Це вказує на те, що якщо область гомогенності на боці металу у твердому розчині має складний характер, то на боці халькогену зменшується із збільшенням ZnTe.

Зауважимо, що із підвищенням температури концентрації електронів і дірок зростають (рис. 4). Визначені із цих залежностей енергії активації складають  $E_n = (0,20 \pm 0,03) \text{ eV}$  і  $E_p = (0,55 \pm 0,03) \text{ eV}$  відповідно. Збільшення концентрації основних носіїв твердого розчину  $Pb_{1-x}Zn_xTe$  як n-, так і р-типу провідності обумовлюють зменшення коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 5).

Визначені ефективні маси електронів і дірок твердого розчину складають  $m_n^* = (0,30 \pm 0,03)m_0$ ,  $m_p^* = (0,33 \pm 0,03)m_0$  і у межах похибки співпадають із відповідними значеннями для чистого плюмбум телуриду [1].

## II. Механізми легування і кристалоквазіхімічні формули

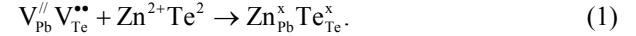
В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено поняття про антиструктуру, на основі якої здійснюється суперпозиція кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполук [7]. Антиструктурою плюмбум телуриду є галеніт  $V_{Pb}^{II}V_{Te}^{II}$ , де  $V_{Pb}^{II}$  і  $V_{Te}^{II}$  – двократнозаряджені негативна вакансія Плюмбуму і позитивна вакансія Телуру, „ $\cdot$ ” і „ $\cdot$ ” – негативний і позитивний заряди відповідно.

Легування домішками може здійснюватися за трьома різними механізмами: заміщення йонами до-

мішки катіонних вакансій (механізм А), вкорінення Цинку в тетраедричні порожнини атомів Телуру (механізм В) і часткове заміщення катіонних вакансій з одночасним вкоріненням в міжвузля (механізм С).

2.1. Механізм А (заміщення вакансій). Легуючий

кластер:



Кристалоквазіхімічні формули для кристалів n-PbTe-ZnTe:

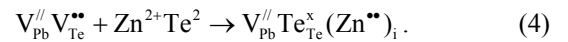
$$(1-x) \left\{ \left[ Pb_{1-\alpha}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta}^/ \right]_{Pb} \left[ Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + [2\alpha + \alpha\sigma\delta] e' \right\} + x (Zn_{Pb}^x Te_{Te}^x) \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x Zn_x^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^/ \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-x)(1-\alpha)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)e' \quad (2)$$

і p-PbTe-ZnTe:

$$(1-x) \left\{ \left[ Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^/ \right]_{Pb} \left[ Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + [2\beta(1-\gamma) - \beta\delta] h^* \right\} + x (Zn_{Pb}^x Te_{Te}^x) \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{(1-x)(1-\beta)}^x Zn_x^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{//} V_{\beta\delta(1-x)}^/ \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i + (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x)h^* \quad (3)$$

Тут  $x$  – мольні долі ZnTe,  $\alpha$  ( $\beta$ ) – величина відхилення від стехіометричного складу на боці Pb (Te),  $\delta$  – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій Плюмбу,  $\sigma$  ( $\gamma$ ) – частка міжвузлових атомів Pb (Te),  $e'$  – електрони,  $h^*$  – дірки.

2.2. Механізм В (вкорінення). Легуючий кластер буде представлений як:



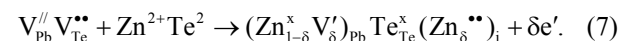
Тоді кристалоквазіхімічна формула для n- PbTe-ZnTe:

$$(1-x) \left\{ \left[ Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta}^/ \right]_{Pb} \left[ Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + [2\alpha + \alpha\sigma\delta] e' \right\} + x \left\{ V_{Pb}^{//} Te_{Te}^x (Zn^{**})_i \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+x}^{//} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^/ \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{**})_i (Zn_x^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)e' \quad (5)$$

Аналогічно для p-PbTe-ZnTe:

$$(1-x) \left\{ \left[ Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^/ \right]_{Pb} \left[ Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + [2\beta(1-\gamma) - \beta\delta] h^* \right\} + x \left\{ V_{Pb}^{//} Te_{Te}^x (Zn^{**})_i \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{(1-x)(1-\beta)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+x}^{//} V_{\beta\delta(1-x)}^/ \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i (Zn_x^{**})_i + (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x)h^* \quad (6)$$

2.3. Механізм С. (заміщення і вкорінення). Легуючий кластер:

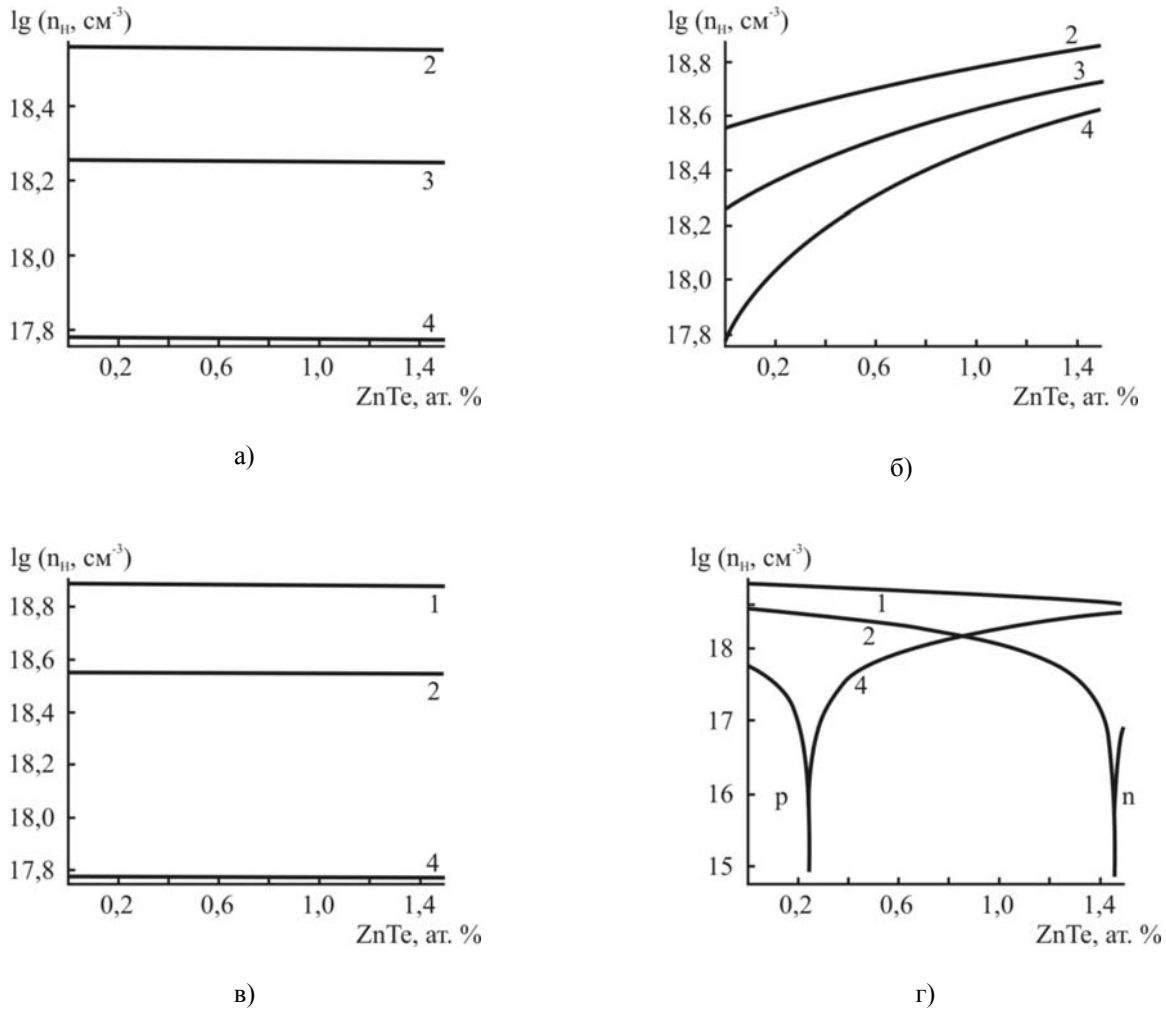


Для n- PbTe-ZnTe

$$(1-x) \left\{ \left[ Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta}^/ \right]_{Pb} \left[ Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + [2\alpha + \alpha\sigma\delta] e' \right\} + x \left\{ (Zn_{1-\delta}^x V_{\delta}^/)_{Pb} Te_{Te}^x (Zn_{\delta}^{**})_i + \delta e' \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x Zn_x^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)+\delta x}^/ \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{**})_i (Zn_{\delta x}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)e' + \delta x e' \quad (8)$$

Аналогічно для p-PbTe-ZnTe:

$$(1-x) \left\{ \left[ Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^/ \right]_{Pb} \left[ Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + [2\beta(1-\gamma) - \beta\delta] h^* \right\} + x \left\{ (Zn_{1-\delta}^x V_{\delta}^/)_{Pb} Te_{Te}^x (Zn_{\delta}^{**})_i + \delta e' \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{(1-x)(1-\beta)}^x Zn_x^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{//} V_{\beta\delta(1-x)+\delta x}^/ \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i (Zn_{\delta x}^{**})_i + (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x)h^* + \delta x e' \quad (9)$$



**Рис. 6.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H$ ) для кристалів n-PbTe-ZnTe (а, б) та p-PbTe-ZnTe (в, г) від вмісту ZnTe для різного значення початкового відхилення від стехіометрії  $\alpha$  ( $\beta$ ): 0,013 (1); 0,006 (2); 0,003 (3), 0,001 (4): а, в – механізм А (В); б, г – механізм С (ат. %:  $\delta = 0,8$ ,  $\sigma$  ( $\gamma$ ) = 0,4).

### III. Розрахунок концентрації дефектів і холлівської концентрації

Кристалоквазіхімічні формули (2), (3), (5), (6), (8), (9) при використанні рівнянь електронейтральності дають можливість визначити як концентрації окремих дефектів ( $N_i$ ), так і холлівську концентрацію носіїв ( $n_H = [n - p]$ ) для різного складу твердих розчинів ( $x$ ) та величини відхилення від стехіометрії ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) у базовій матриці PbTe.

Для механізму С, який включає як заміщення Цинком катіонних вакансій, так і його вкорінення у міжвузля плумбум телуриду, згідно (8) рівняння повної електронейтральності для n-PbTe-ZnTe буде мати вигляд:

$$n + 2[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^-] = p + 2[V_{Te}^{2+}] + 2[Pb_i^{2+}] + 2[Zn_i^{2+}]. \quad (10)$$

Тут  $n = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + \delta x)$ ,  $p = 0$ ,

$$[V_{Pb}^{2-}] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x),$$

$$[V_{Pb}^-] = A(\alpha\sigma\delta(1-x) + \delta x), \quad [V_{Te}^{2+}] = A\alpha(1-x),$$

$$[Pb_i^{2+}] = A\alpha\sigma(1-x), \quad [Zn_i^{2+}] = A\delta x,$$

де  $A = \frac{2Z}{a^3} \alpha$  ( $Z$  – число структурних одиниць в елементарній комірниці,  $a$  – параметр ґратки). Холлівська концентрація буде рівна:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + \delta x).$$

Аналогічно для p-PbTe-ZnTe згідно (9):

$$n + 2[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^-] = p + 2[V_{Te}^{2+}] + 2[Zn_i^{2+}]. \quad (11)$$

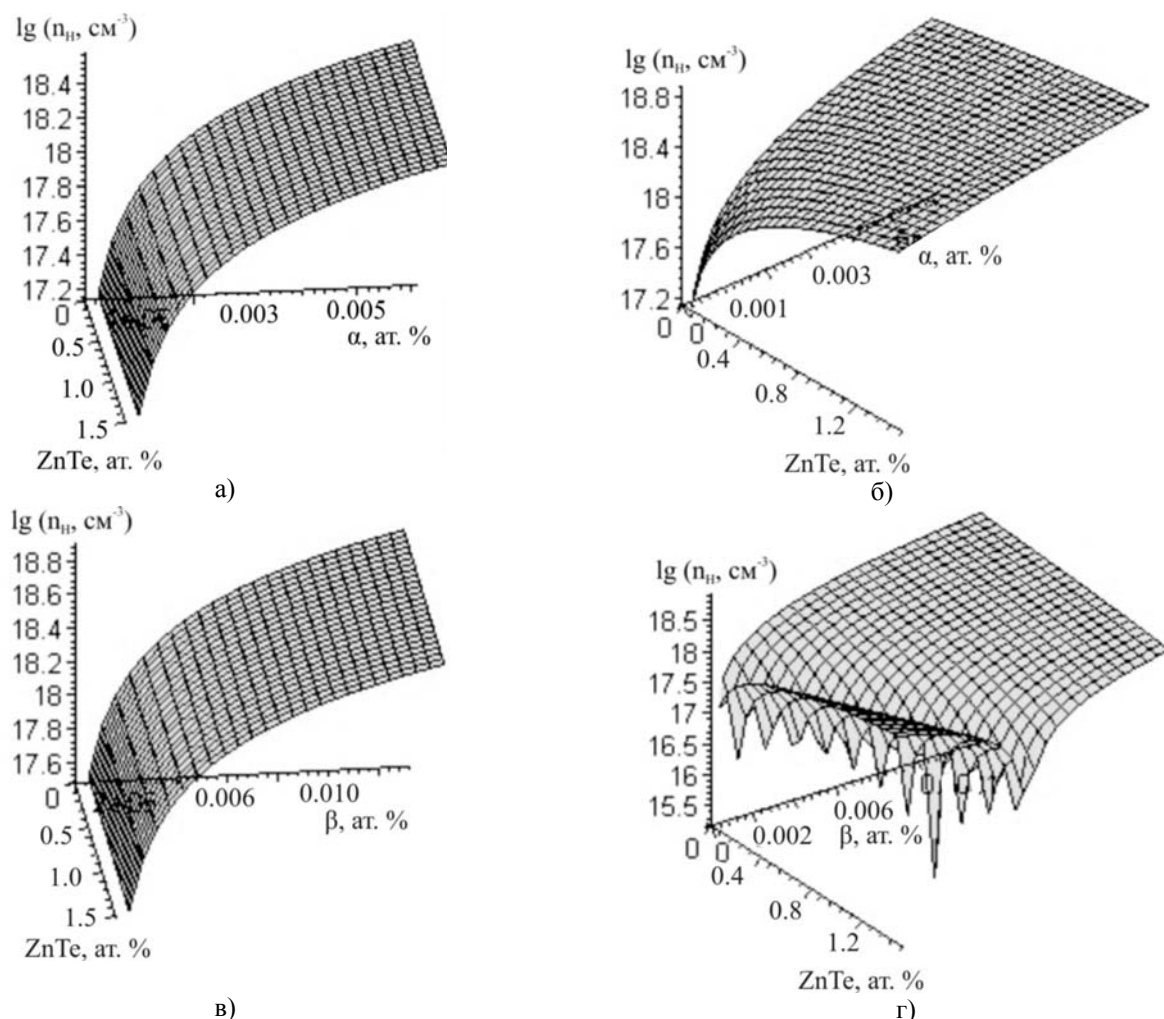
Тут  $n = A\delta x$ ,  $p = A(2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x)$ ,

$$[V_{Pb}^{2-}] = A\beta(1-\delta)(1-x), \quad [V_{Pb}^-] = A(\beta\delta(1-x) + \delta x),$$

$$[V_{Te}^{2+}] = A\beta\gamma(1-x), \quad [Zn_i^{2+}] = A\delta x,$$

$$n_H = A|\delta x - (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x)|.$$

Деякі результати розрахунку представлені на рис. 6 – 8.

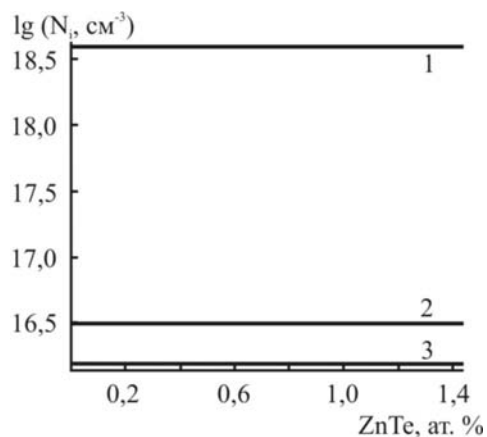


**Рис. 7.** Просторові діаграми залежності холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H$ ) для кристалів n-PbTe-ZnTe (а, б) і p-PbTe-ZnTe (в, г) від вмісту ZnTe (x) і початкового відхилення від стехіометрії  $\alpha$  ( $\beta$ ): а, в – механізм А (В); б, г – механізм С (ат. %:  $\delta = 0,8$ ,  $\sigma$  ( $\gamma$ ) = 0,4).

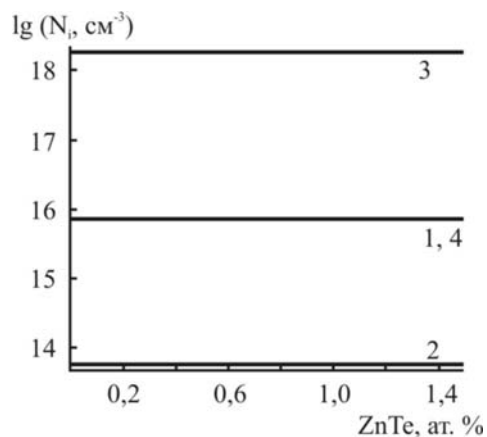
#### IV. Обговорення результатів. Дискусія

Аналіз отриманих даних (рис. 6, 7) свідчить про відмінність у загальних тенденціях зміни холлівської концентрації носіїв заряду для розглянутих механізмів. Вони полягають у наступному. Для механізму А (рис. 6) у випадку p-PbTe-ZnTe зміна холлівської концентрації зі збільшенням вмісту ZnTe незначна і її значення тим більше, чим більше відхилення від стехіометрії (рис. 6, в). Для механізму С спостерігається конверсія типу провідності, причому p-n-перехід зі збільшенням величини початкового відхилення від стехіометричного складу зміщується в бік зростання мольної частки домішки (рис. 6, г). У випадку n-PbTe-ZnTe для механізму А (В) холлівська концентрація слабо зменшується (рис. 6, а), на відміну від механізму С, для якого характерне різке зростання значення холлівської концентрації (рис. 6, б). Залежності холлівської концентрації носіїв струму від величини легуючої домішки для механізму В істотно не відрізняються від механізму А (рис. 6, 7 – а, в).

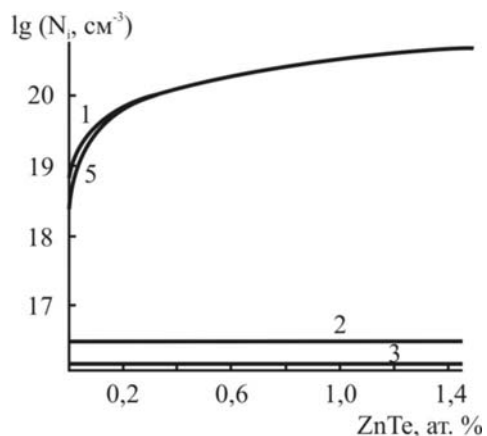
Особливості, що спостерігаються, у зміні холлівської концентрації носіїв заряду (рис. 6, 7), зв'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 8). Так, зокрема, для механізму А концентрації дефектів змінюються незначно (рис. 8, а, г). Суттєвий вплив на холлівську концентрацію мають концентрації  $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$  для р-типу (рис. 8, а) і  $[V_{\text{Te}}^{2+}]$  для n-типу (рис. 8, г). Зазначимо, що для механізму В значний внесок в холлівську концентрацію вкладає концентрація точкових дефектів  $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$  та  $[Zn_i^{2+}]$ , яка зростає із збільшенням мольної долі домішки (рис. 8, б). Для n-типу помітну роль відіграють дефекти  $V_{\text{Pb}}^{2-}$ ,  $Zn_i^{2+}$ ,  $V_{\text{Te}}^{2+}$ , концентрація яких зростає із збільшенням вмісту ZnTe (рис. 8, д). Для механізму С істотний вплив на холлівську концентрацію чинять точкові дефекти  $V_{\text{Pb}}^{2-}$ ,  $V_{\text{Pb}}^{1-}$ ,  $Zn_i^{2+}$  для р-типу і  $V_{\text{Te}}^{2+}$ ,  $V_{\text{Pb}}^{2-}$ ,  $Zn_i^{2+}$  для n-типу. Причому концентрації  $[V_{\text{Pb}}^{1-}]$ ,  $[Zn_i^{2+}]$  значно зростають із збільшенням вмісту ZnTe (рис. 8, в, е).



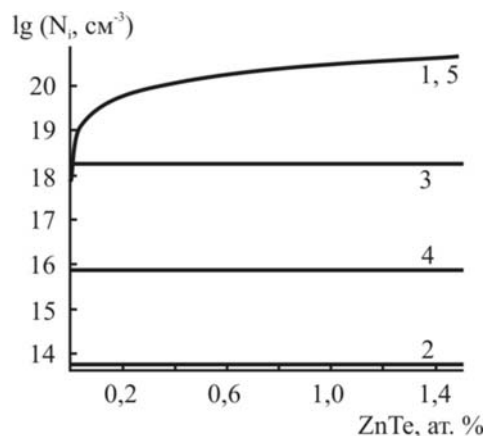
а)



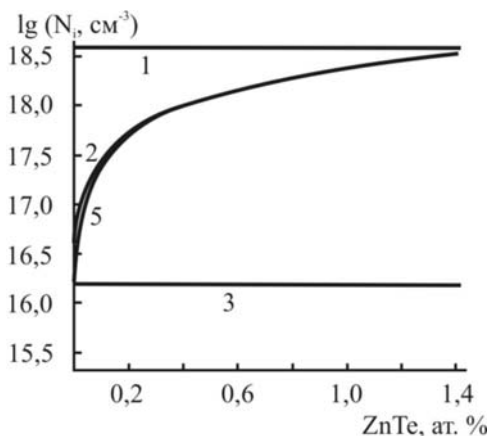
г)



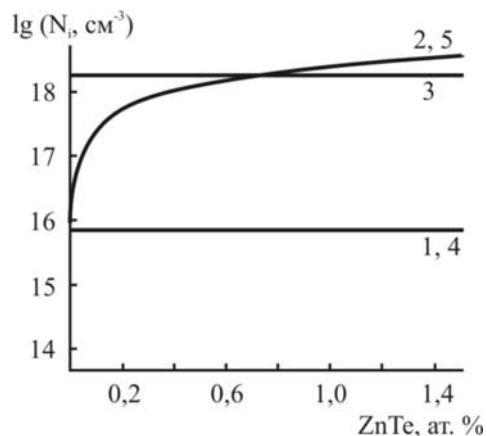
б)



д)



в)



е)

**Рис. 8.** Залежність концентрації дефектів ( $N$ ) для кристалів  $p$ -PbTe-ZnTe (а – механізм А, б – механізм В, в – механізм С) (ат. %:  $\beta = 0,013$ ,  $\delta = 0,8$ ,  $\gamma = 0,4$ ) і  $n$ -PbTe-ZnTe (г – механізм А, д – механізм В, е – механізм С) (ат. %:  $\alpha = 0,006$ ,  $\delta = 0,8$ ,  $\sigma = 0,4$ ): від вмісту ZnTe: 1 –  $[V_{Pb}^{2-}]$ , 2 –  $[V_{Pb}^{1-}]$ , 3 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ; 4 –  $[Pb_i^{2+}]$ , 5 –  $[Zn_i^{2+}]$ .

Аналізуючи дані експерименту (рис. 3 – 5) та теоретичні розрахунки (рис. 6 – 8), можна зробити висновки про переважання того чи іншого механізму утворення твердих розчинів. Так, для твердого розчину n-PbTe-ZnTe при збільшенні мольної долі ZnTe спочатку реалізується механізм С, що призводить до початкового зростання холлівської концентрації носіїв струму (рис. 3, а). При подальшому легуванні суттєву роль відіграє зменшення області гомогенності з боку металу, що супроводжується вже зменшенням концентрації електронів. У випадку p-PbTe-ZnTe наявне тільки зменшення концентрації основних носіїв заряду, що свідчить про переважання механізму С утворення твердих розчинів.

## Висновки

1. Проведено аналіз робіт, присвячених фізико-хімічним властивостям твердих розчинів PbTe-ZnTe.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів n (p)-PbTe-ZnTe для різних механізмів їх утворення.
3. Розраховано залежності концентрації дефектів

(N) та холлівської концентрації ( $n_H$ ) від вмісту ZnTe та початкового типу провідності матеріалу основної матриці.

4. На основі порівняння результатів експерименту і розрахунку встановлено, що домінуючим механізмом утворення твердих розчинів PbTe-ZnTe є заміна йонами Цинку катіонних вакансій та його розміщення у міжвузлях.

Автори висловлюють вдячність проф. **Фреїку Д.М.** за надану консультацію при аналізі механізмів утворення твердих розчинів та підготовці статті.

*Робота виконується в рамках кафедрального проекту (реєстраційний номер 0107U006768).*

**Дикун Н.І.** – аспірант фізико-технічного факультету;  
**Межиловська Л.Й.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Туровська Л.В.** – студент фізико-технічного факультету.

- [1] Ю.Н. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. 384 с. (1968).
- [2] Л.І. Анатичук. Сучасний стан і деякі перспективи термоелектрики // *Термоелектрика*. **2**, сс. 7 – 20 (2007).
- [3] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика плюмбум телуриду та його аналогів*. Плаї, Івано-Франківськ, 250 с. (2000).
- [4] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галуцак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$* . Плаї, Івано-Франківськ, 164 с (1999).
- [5] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с. (1975).
- [6] V.J. Sealy, A.J. Crocker. A comparison of phase equilibria in some II-IV-VI compounds based on PbTe // *Journal of Materials Science*, **8**, pp. 1731 – 1737 (1973).
- [7] Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Л.І. Межиловская. Атомные дефекты и физико-химические свойства легированных таллием кристаллов теллурида свинца // *Химия и химическая технология*, **47** (4), сс. 116–121 (2004).

N.I. Dykun, L.V. Turovska, L.Yo. Mezhylovska

## Crystal-Chemical of Point Defects and Mechanisms of Formation in System of PbTe-ZnTe Solid Solutions

*Physics-Chemical Institute;  
 Physical-Technical Faculty; Chair of Physics and Chemistry of Solid State  
 at the Vasyl Stefanyk National Prekarpathian University  
 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua*

On the basis of model of the difficult spectrum of point defects in n-and p-PbTe crystals crystal-quasichemical formulas are offered for different mechanisms of formation of  $Pb_{1-x}Zn_xTe$  solid solutions. Dependences of concentrations of point defects and Holl's concentration of transmitters of current from maintenance of ZnTe are calculated. On the basis of comparison of results of calculation and data of experiment are drawn deductions on domination of partial replacement of cationic vacancies in Lead Telluride and rooting of zinc at interlattices.