

2. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. -М.: Мир, 1986.
3. Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. -М.: Металлургия, 1971.
4. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Лузан С.П. и др. Особенности взаимодействия редкоземельных металлов с кремнием. -Киев, Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1997.
5. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Порошковая металлургия. -1994. -№ 3/4. -С. 48—53.
6. Горбачук Н.П., Болгар А.С., Блиндер А.В. // Там же. -1997. -№ 9/10. -С. 51—56.
7. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Теплофизика высоких температур. -1996. -34, № 4. -С. 541—545.
8. Литвиненко В.Ф., Болгар А.С., Муратов В.Б. и др. Обработка экспериментальных данных по энthalпии с учетом дополнительных условий. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1984.
9. Горбачук Н.П., Болгар А.С., Блиндер А.В. Термодинамические свойства силицидов. -Киев, 1995.
10. Ельшиевич М.А. Спектры редких земель. -М.: УНТТЛ, 1953.
11. Крикля А.И. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1986.
12. Сафонов В.Н. Автореф. дис. ... канд. физ-мат. наук. -Свердловск, 1984.
13. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В., Моисеев Н.В. // Журн. физ. химии. -1994. -68, № 12. -С. 2124—2127.
14. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В., Моисеев Н.В. // Там же. -1996. -70, № 3. -С. 491—494.
15. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. и др. // Термодинамика металлических сплавов. -1994. -Киев: Ин-т проблем материаловедения НАНУ. -С. 148—154.
16. Горбачук Н.П. // Порошк. металлургия. -2008. № 11/12. -С. 105—110.
17. Вайнштейн Э.Е., Бриль М.Н., Старый И.Б. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1967. -3, № 4. -С. 644—648.
18. Атоян А.М., Барабанов А.Ф., Максимов Л.А. // Физика тв. тела. -1979. -21, № 1. -С. 15—22.
19. Bulanova M.V., Zheltov P.N., Meleshevich K.A. et al. // J. Alloys Compds. -2001. -329, № 1-2. - P.214-223.
20. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1986. -№ 3. -С. 82—87.
21. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Обушенко И.М. // Докл. АН УССР. Сер. А. -1984. № 11. -С. 80—85.
22. Еременко В.Н., Буянов Ю.И., Мелешевич К.А., Марценюк П.С. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 10. -С. 1047—1053.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
НАН Украины, Киев

Поступила 13.05.2010

УДК 621.315.592:535

Д.М. Фрейк, Л.В. Туровська, Л.Й. Межиловська, І.В. Горічок

ТЕРМОДИНАМІКА І КРИСТАЛОХІМІЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ РbTe ПРИ ДВОТЕМПЕРАТУРНОМУ ВІДПАЛІ *

Вперше, використовуючи метод термодинамічних потенціалів та кристалохімічний формалізм, визначено константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення та величину диспропорціонування зарядових станів катіонних вакансій та міжвузлового плюмбуму в кристалах плюмбум телуриду при їх двотемпературному відпаді. Розраховано залежності концентрації домінуючих точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв струму від технологічних факторів, встановлено умови реалізації термодинамічного *n-p*-переходу.

У напівпровідниках $A^{IV}B^{VI}$, якщо вміст сторонніх домішок не перевищує фонові величини, тип і концентрація вільних носіїв заряду для області домішкової провідності зумовлені власними точковими дефектами кристалічної ґратки [1, 2]. Плюмбум телурид характеризується двосторонньою областю гомогенності і має провідність *n*-ти-

пу при надлишку свинцю відносно стехіометричного складу і провідність *p*-типу при надлишку халькогену [1, 2]. У ряді робіт [3—5] прийнято, що в плюмбум телуриді переважаючими є дефекти Френкеля. Зроблено висновок, що донорні рівні, пов'язані із плюмбумом у міжвузлях (Pb_j), а акцепторні — з вакансіями плюмбуму (V_{Pb}). Ці дані

* Роботу виконано в рамках наукових проектів МОН України (державні реєстраційні номери 0109U007537, 0107U006768).

знаходяться в добрій відповідності з результатами дослідження самодифузії Pb^{210} у $PbTe$ [6].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. З метою ефективного керування типом провідності та величиною концентрації носіїв струму в кристалах шляхом зміни складу матеріалу проводять термічний відпал за методикою двотемпературного відпалу [5]. Відпал здійснюють або у парі одного з компонентів, або у парі домішки. Схема установки для проведення двотемпературного відпалу зображена на рис. 1. Використовують ва-

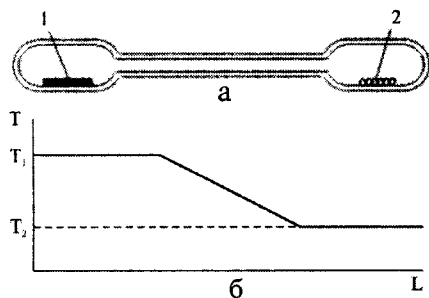


Рис. 1. Схема двотемпературного відпалу (а) і профіль температури (б): 1 — кристали $PbTe$; 2 — компоненти Te (Pb).

кумовану ампулу, яку поміщають у двозонну піч, де одна зона забезпечує температуру монокристала, а друга — температуру компонента (Pb чи Te). Температуру обох зон вимірюють з використанням двох термопар, розташованих, відповідно, біля зразка і холоднішого кінця ампули, температура якого і визначає тиск пари компонентів P_{Pb} , P_{Te_2} . Як правило, температура зони зразка приблизно на 20 К вища за максимальну температуру компонента для запобігання його конденсації на зразку.

У процесі двотемпературного відпалу відбувається дифузія атомів з пари у кристал, що дозволяє змінювати хімічний склад кристала, його дефектну структуру, а отже, і властивості. Таким чином, дослідження процесів, що протікають при двотемпературному відпалі, є актуальною задачею матеріалознавства.

Метод термодинамічних потенціалів дозволяє напрямку визначати концентрації точкових дефектів у залежності від термодинамічних параметрів (температура та тиск) системи,

проте отримання чисельних результатів пов'язане зі значними труднощами, зумовленими трансцендентністю розв'язуваннях при цьому рівнянь. Кристалохімічні методи позбавлені труднощів аналітичних розрахунків, проте дозволяють визначати властивості кристала в залежності від його хімічного складу.

Основною метою цієї роботи є термодинамічний і кристалохімічний аналіз домінуючих точкових дефектів у нестехіометричних кристалах п्लомбум телуриду при двотемпературному відпалі.

Встановлено, що для п्लомбум телуриду у методі двотемпературного відпалу температура складає 900—1150 К, а парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} дорівнює (10^{-6} —1) Па [1].

З позицій закону діючих мас двотемпературний відпал кристалів описується за допомогою системи рівнянь, які наведено в таблиці. Тут реакції I, II визначають утворення іонізованого міжвузлового п्लомбуму Pb_i^+ , Pb_i^{2+} , а III, IV — його вакансій V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} при переході атомів Pb , Te з парової фази в кристал. Система рівнянь (таблиця), а також умова повної електронейтральності:

$$n + 2[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^-] = p + 2[Pb_i^{2+}] + [Pb_i^+] \quad (1)$$

дають можливість визначити концентрації електронів (n), дірок (p), холлівську концентрацію носіїв струму $n_H = |n-p|$, а також концентрації окремих точкових дефектів ($[D]$) через їх константи рівноваги (K) та парціальні тиски пари компонентів (P_{Pb} , P_{Te_2}) відповідно:

Квазіхімічні реакції утворення точкових дефектів у кристалах $PbTe$ та їх константи рівноваги

Рівняння реакції *	$K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$	Константи рівноваги	
		K_0 , $см^{-3} \cdot Па$	ΔH , eV
$Pb^V \leftrightarrow Pb_i^+ + e^-$ (I)	$K'_{Pb_i} = [Pb_i^+] n P_{Pb}^{-1}$	$3 \cdot 10^{34}$	1.5
$Pb^V \leftrightarrow Pb_i^{2+} + 2e^-$ (II)	$K''_{Pb_i} = [Pb_i^{2+}] n^2 P_{Pb}^{-1}$	$5 \cdot 10^{54}$	1.6
$\frac{1}{2} Te_2^V \leftrightarrow Te_{Te}^0 + V_{Pb}^- + h^+$ (III)	$K'_{Te_2, V} = [V_{Pb}^-] p P_{Te_2}^{-1/2}$	$1 \cdot 10^{40}$	0.4
$\frac{1}{2} Te_2^V \leftrightarrow Te_{Te}^0 + V_{Pb}^{2-} + 2h^+$ (IV)	$K''_{Te_2, V} = [V_{Pb}^{2-}] p^2 P_{Te_2}^{-1/2}$	$3 \cdot 10^{60}$	0.6

* Індекс "V" — пара; Te_{Te}^0 — атом телуру у вузлі; Pb_i — міжвузловий атом п्लомбуму; V_{Pb} — вакансія п्लомбуму; e^- — електрон; h^+ — дірка.

$$[Pb_i^+] = (K'_{Pb_i} P_{Pb})^{1/2}; \quad [Pb_i^{2+}] = \left(\frac{1}{4} K''_{Pb_i} P_{Pb}\right)^{1/3};$$

$$[V_{Pb}^-] = (K'_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2})^{1/2}; \quad [V_{Pb}^{2-}] = \left(\frac{1}{4} K''_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2}\right)^{1/3}. \quad (2)$$

Зауважимо, що достовірність результатів розрахунків визначається якраз коректністю значень констант рівноваги як найбільш невизначених параметрів. Їх можна оцінити, користуючись термодинамічними підходами. Так, зокрема, рівноважні концентрації точкових дефектів визначаються з умови рівності хімічних потенціалів (μ) кожного компонента в газі (g) та кристалі (s) гетерогенної системи при заданій температурі (T): $\mu_i^s = \mu_i^g$. Хімічний потенціал точкового дефекту, визначений шляхом диференціювання енергії Гіббса по його концентрації, дорівнює:

$$\mu_{D_i}^s = H_i - kT \ln \left(\frac{J - \sum [D]}{[D_i]} \right) +$$

$$+ \left[n \left(\frac{E_c}{kT} - \ln \left(\frac{N_c - n}{n} \right) \right) + p \left(\frac{E_v}{kT} + \ln \left(\frac{N_v - p}{p} \right) \right) \right].$$

$$\frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z [D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_0/kT)}}, \quad (3)$$

де H_i — ентальпія утворення дефекту; $[D]$ — концентрація дефекту D ; n та p — концентрації електронів та дірок; E_c , E_v — енергії 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_0 — ширина забороненої зони.

Хімічний потенціал газу, згідно з [7], визначається співвідношенням $\mu^g = kT \ln P + \mu_0$.

Для одноатомного газу свинцю $\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi mkT)^{3/2}))$.

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 (3) спроститься. Тоді отримуємо систему рівнянь для визначення концентрацій домінуючих дефектів:

$$[Pb_i^+] = (JN_c^2 P_{Pb} \exp((\mu_0^{Pb} - E)/kT))^{1/2};$$

$$[Pb_i^{2+}] = \left(\frac{1}{4} JN_c^2 P_{Pb} \exp((\mu_0^{Pb} - E)/kT)\right)^{1/3};$$

$$[V_{Pb}^-] = (JN_v K_g^{-1} P_{Te_2}^{1/2} \exp((-\mu_0^{Pb} - E)/kT))^{1/2};$$

$$[V_{Pb}^{2-}] = \left(\frac{1}{4} JN_v^2 K_g^{-1} P_{Te_2}^{1/2} \exp((-\mu_0^{Pb} - E)/kT)\right)^{1/3}. \quad (4)$$

Прирівнюючи праві частини рівнянь (2), отриманих із закону діючих мас, та (4), одержаних із термодинамічних розрахунків, визначимо вирази для констант рівноваги відповідних квазіхімічних реакцій (таблиця):

$$K'_{Pb_i} = JN_c \exp((\mu_0^{Pb} - E)/kT);$$

$$K''_{Pb_i} = JN_c^2 \exp((\mu_0^{Pb} - E)/kT);$$

$$K'_{Te_2, V} = JN_v K_g^{-1} \exp((-\mu_0^{Pb} - E)/kT);$$

$$K''_{Te_2, V} = JN_v^2 K_g^{-1} \exp((-\mu_0^{Pb} - E)/kT). \quad (5)$$

Розраховані числові значення констант рівноваги утворення точкових дефектів також представлено у таблиці.

Результати розрахунку холлівської концентрації носіїв струму (n_H) та експериментальні дані для п्लомбум телуриду наведено на рис. 2, 3.

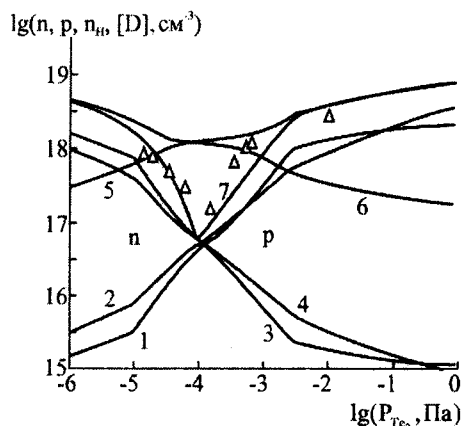


Рис. 2. Залежність концентрації електронів (n), дірок (p), точкових дефектів $[D]$ і холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) у кристалах $PbTe$ від тиску пари телуру P_{Te_2} для температури відпалу 918 К: 1 — V_{Pb}^{2-} ; 2 — V_{Pb}^- ; 3 — Pb_i^{2+} ; 4 — Pb_i^+ ; 5 — p ; 6 — n ; 7 — n_H (точки — експеримент [1]).

Визначено, що при низьких тисках пари телуру ($P_{Te_2} = (10^{-6} - 10^{-4})$ Па) формується матеріал n -типу провідності (рис. 2). Зі зростанням P_{Te_2} має місце зменшення концентрації електронів (рис. 2, крива 6), потім реалізується термодинамічний n - p -перехід (крива 7) та подальше зростання концентрації дірок (крива 5). При цьому нижчим температурам відпалу кристалу відповідають менші зна-

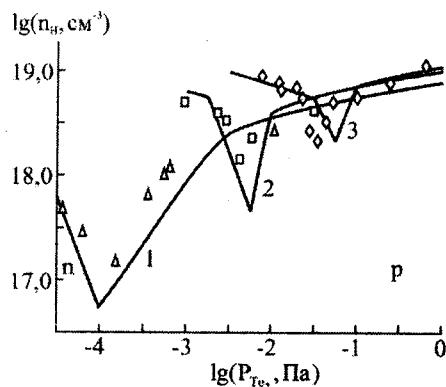


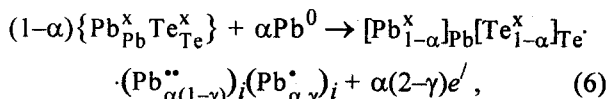
Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) від парціального тиску пари телуру (P_{Te}) при температурі відпалу, К: 918 (1), 1053 (2), 1123 (3).² Криві — розрахунок, точки — експеримент [1].

чення парціального тиску пари телуру, при яких мають місце термодинамічні $n-p$ -переходи (рис. 3).

Така зміна холлівської концентрації зумовлена перерозподілом домінуючих точкових дефектів. Для області низьких тисків халькогена $P_{Te} = (10^{-6} - 10^{-4})$ Па переважають міжвузлові атоми плюмбуму Pb_i^+ , Pb_i^{2+} (рис. 2, криві 3, 4), а вже при вищих значеннях P_{Te} — вакансії в катіонній підгрупі V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^- (рис. 2, криві 1, 2).

Складна дефектна підсистема нестехіометричного кристала ніяким чином не відображена формулою хімічної сполуки $PbTe$. Її можна ідентифікувати кристалоквазіхімічним формалізмом. В основі цього підходу, згідно з роботою [8], лежить суперпозиція легуючого кластера, утвореного на основі антиструктури плюмбум телуриду, і кристалохімічної формули стехіометричної сполуки. Антиструктурою плюмбум телуриду є галеніт $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$, де $V_{Pb}^{//}$ і V_{Te}^{**} — двократно заряджені негативна вакансія плюмбуму і позитивна вакансія телуру, “/” і “.” — негативний і позитивний заряди.

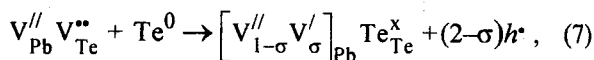
Кристалоквазіхімічна формула $n-PbTe$ (надлишок свинцю в межах області гомогенності) з урахуванням диспропорціонування зарядового стану міжвузлового плюмбуму ($\gamma = \frac{[Pb_i^+]}{[Pb_i^{2+}] + [Pb_i^+]}$) буде представлена як:



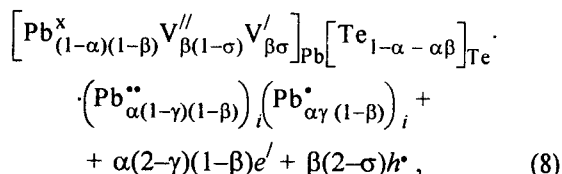
де α — початкове відхилення від стехіометрії на боці Pb.

При надлишку телуру та врахуванні величини диспропорціонування зарядового стану катіонних вакансій ($\sigma = \frac{[V_{Pb}^-]}{[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^-]}$) кристалоква-

зіхімічне представлення $n-PbTe$: Te описується наступним чином. Легуючий кластер:



а кристалоквазіхімічна формула — як суперпозиція $n-PbTe$ (6) та легуючого кластера (7):



де β — частка легуючого компонента — телуру.

Маючи на увазі, що відхилення від стехіометрії пов'язане із концентрацією власних точкових дефектів співвідношенням $\delta = \frac{[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^-]}{[Pb_i^{2+}] + [Pb_i^+]}$, визначимо залежність коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану міжвузлового плюмбуму (γ) та коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану вакансій плюмбуму (σ) від вмісту надстехіометричного телуру (β) (рис. 4). Видно, що зі зміною вмісту надлишкового телуру відбувається перерозподіл між одно- та двозарядними дефектами одного виду. Спочатку із збі-

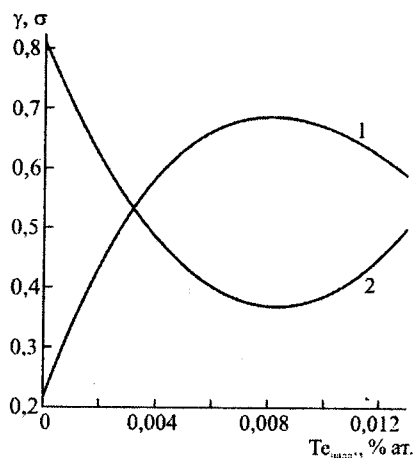


Рис. 4. Залежність коефіцієнтів диспропорціонування зарядового стану міжвузлового плюмбуму (Pb_i) γ (1) та катіонних вакансій (V_{Pb}) σ (2) у кристалах $PbTe$ від вмісту надстехіометричного телуру для температури відпалу 918 К. Початкове відхилення від стехіометрії на боці свинцю: $\alpha = 3 \cdot 10^{-3}$ % ат. Pb.

льшенням вмісту надлишкового телуру має місце переважання двозарядного міжвузлового плюмбуму (Pb_i^{2+}), а при $3 \cdot 10^{-3} \%$ ат. Те і більше домінують Pb_i^+ (рис. 4, крива 1). Протилежну залежність спостерігаємо для катіонних вакансій (рис. 4, крива 2): при вмісті телуру до $4 \cdot 10^{-3} \%$ ат. переважають однозарядні вакансії плюмбуму V_{Pb}^- , а при більших його значеннях — V_{Pb}^{2-} .

Зауважимо, що кристалоквазіхімічні формули (6) та (8) дають також можливість визначити концентрації точкових дефектів і вільних носіїв заряду, а також холлівську концентрацію носіїв від вмісту надлишкових компонентів.

Таким чином, методами термодинамічних потенціалів та закону діючих мас визначено константи рівноваги квазіхімічних рівнянь утворення точкових дефектів у нестехіометричному плюмбум телуриді. Розраховано залежність концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв струму від температури відпалу та парціально-го тиску пари телуру в методі двотемпературного відпалу. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули за умови диспропорціонування зарядового стану вакансій у катіонній підгратці і міжвузлового плюмбуму. Визначено співвідношення між концентраціями одно- (V_{Pb}^-) та двозарядних (V_{Pb}^{2-}) вакансій плюмбуму, а також одно- (Pb_i^+) та двозарядних (Pb_i^{2+}) міжвузлових атомів плюмбуму при надлишку телуру в сполуці.

РЕЗЮМЕ. Впервые, используя метод термодинамических потенциалов и кристаллохимический формализм, определены константы равновесия квазихимических реакций дефектообразования и величина диспропор-

ционирования зарядовых состояний катионных вакансий и междоузельного свинца в кристаллах теллурида свинца при их двухтемпературном отжиге. Рассчитаны зависимости концентрации доминирующих точечных дефектов и холловской концентрации носителей тока от технологических факторов, определены условия реализации термодинамического *n-p*-перехода.

SUMMARY. First using the method of thermodynamic potentials and crystallochemical formalism equilibrium constants of quasichemical reactions and the size of disproportionation of charge states of cationic vacancies and interstitial lead in lead telluride crystals at their two-temperature annealing are determined. Concentration dependences of dominant point defects and Hall concentration of current carriers subject to technological factors are calculated; conditions of thermodynamic *n-p*-conversion are determined.

1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. -М.: Наука, 1975.
2. Зломанов В.П., Гаськов А.М. Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. -Новосибирск, 1988. -С. 182—187.
3. Гаськов А.М., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Неорган. материалы. -1979. -15, № 8. -С. 1476—1478.
4. Heinrich H. // Lect. Notes. -1980. -133. -Р. 407—426.
5. Фрейк Д.М., Проконів В.В., Галуцук М.О. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках. -Івано-Франківськ: Плай, 1999.
6. Хариф Я.Л., Аветисов И.Х., Ковтуненко П.В // Неорган. материалы. -1986. -22, № 8. -С. 1271—1274.
7. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физики и кинетика. -М.: Наука, 1972.
8. Лисняк С.С. // Неорган. материалы. -1992. -29, № 9. -С. 1913—1917.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 10.06.2010

УДК 541.183

В.Е. Поляков, Ю.И. Тарасевич, А.А. Косоруков, В.Е. Грицык

СОСТАВ И СВОЙСТВА САПОНИТОВ УКРАИНЫ

Изучен вещественный состав и ионообменная способность сапонитовой породы Крупецкого месторождения Хмельницкой области. Показано, что содержание порообразующего минерала сапонита в породе составляет 75 %. Он является щелочно-земельным минералом с емкостью катионного обмена 0.68 мг-экв/г сорбента. По структуре сапонит представляет собой двухфазное образование с различной плотностью слоевого заряда в фазах и их сегрегацией на макроуровне.

© В.Е. Поляков, Ю.И. Тарасевич, А.А. Косоруков, В.Е. Грицык, 2011