

Фізико–хімічні властивості  
плюмбум телуриду та дефектна  
підсистема твердих розчинів  
 $PbTe-Sb_2Te_3$ .

Виконала

Студентка групи ФА(М)-21(З)

Климович Марія

**Актуальність теми.** Плюмбум телурид є основним матеріалом для створення термоелектричних перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур інфрачервоного діапазону оптичного спектру. Він кристалізується у структурі типу NaCl, яка є характерною для іонних кристалів. Перевагою твердих розчинів у порівнянні із бінарними сполуками є можливість за рахунок зміни складу ефективно впливати на основні властивості матеріалу: ширину забороненої зони, спектральні і температурні характеристики.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є встановлення домінуючих моделей атомних дефектів та механізмів утворення твердих розчинів у системах PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Виходячи із вище викладеного у кваліфікаційній роботі були поставлені і виконані **наступні завдання:**

- 1) Здійснити синтез бінарних сполук PbTe, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> а також твердих розчинів на їх основі із різним ступенем відхилення від стехіометричного складу.
- 2) Методами хімічного аналізу, рентгенографії і металографії уточнити межі існування твердих розчинів Pb–Sb–Te.
- 3) Експериментально дослідити залежність комплексу фізико-хімічних параметрів вище вказаних матеріалів від складу і технологічних факторів їх синтезу.
  - 4) Запропонувати кристалоквазіхімічні рівняння основних механізмів дефектоутворення у кристалі Pb-Te та твердих розчинах на їх основі.
  - 5) На основі аналізу експериментальних результатів і кристалохімічних розрахунків зробити висновки про переважаючі точкові дефекти і механізми утворення твердих розчинів у досліджуваних системах.
  - 6) Визначити склад і технологічні фактори синтезу та вирощування сплавів систем Pb-Sb-Te, із наперед заданими властивостями, необхідними для потреб напівпровідникової техніки.

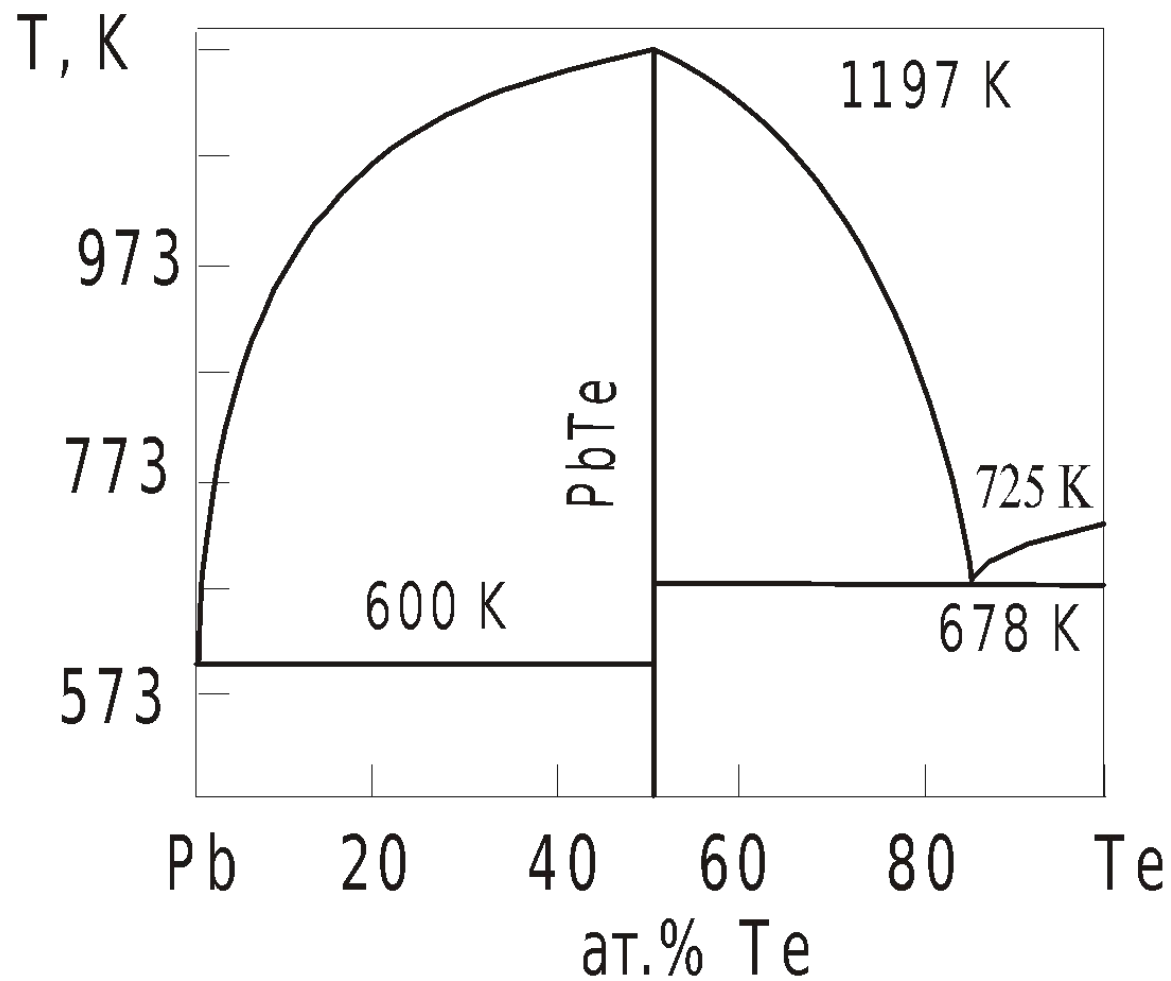


Рис. 1. Діаграма фазової рівноваги системи Pb–Te

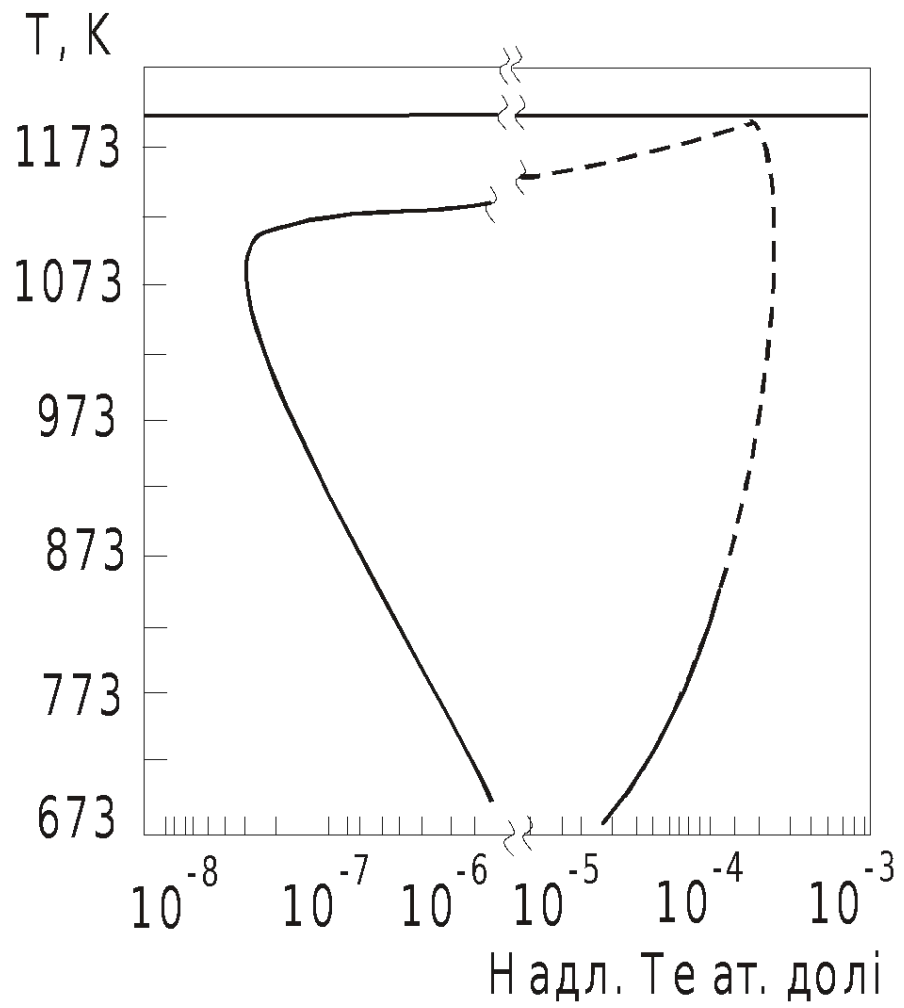


Рис. 2. T-x-проекція системи Pb-Te поблизу сполуки PbTe.

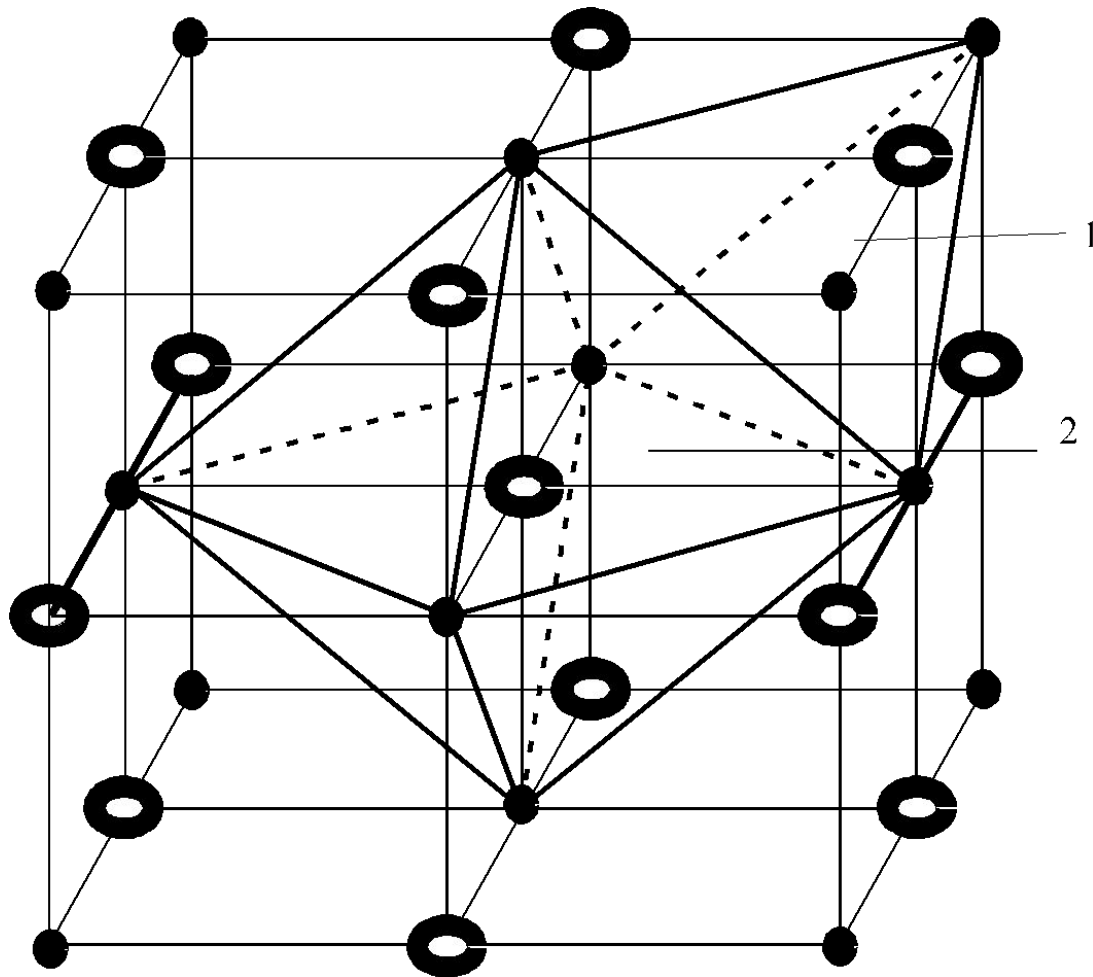


Рис.3. Структура пюмбум телуриду: • – атом Пюмбуму, ○ – атом Телуру, 1 – тетраедричні порожнини в оточенні Пюмбуму (Телуру), 2 – октаедричні порожнини в оточенні Пюмбуму (Телуру).

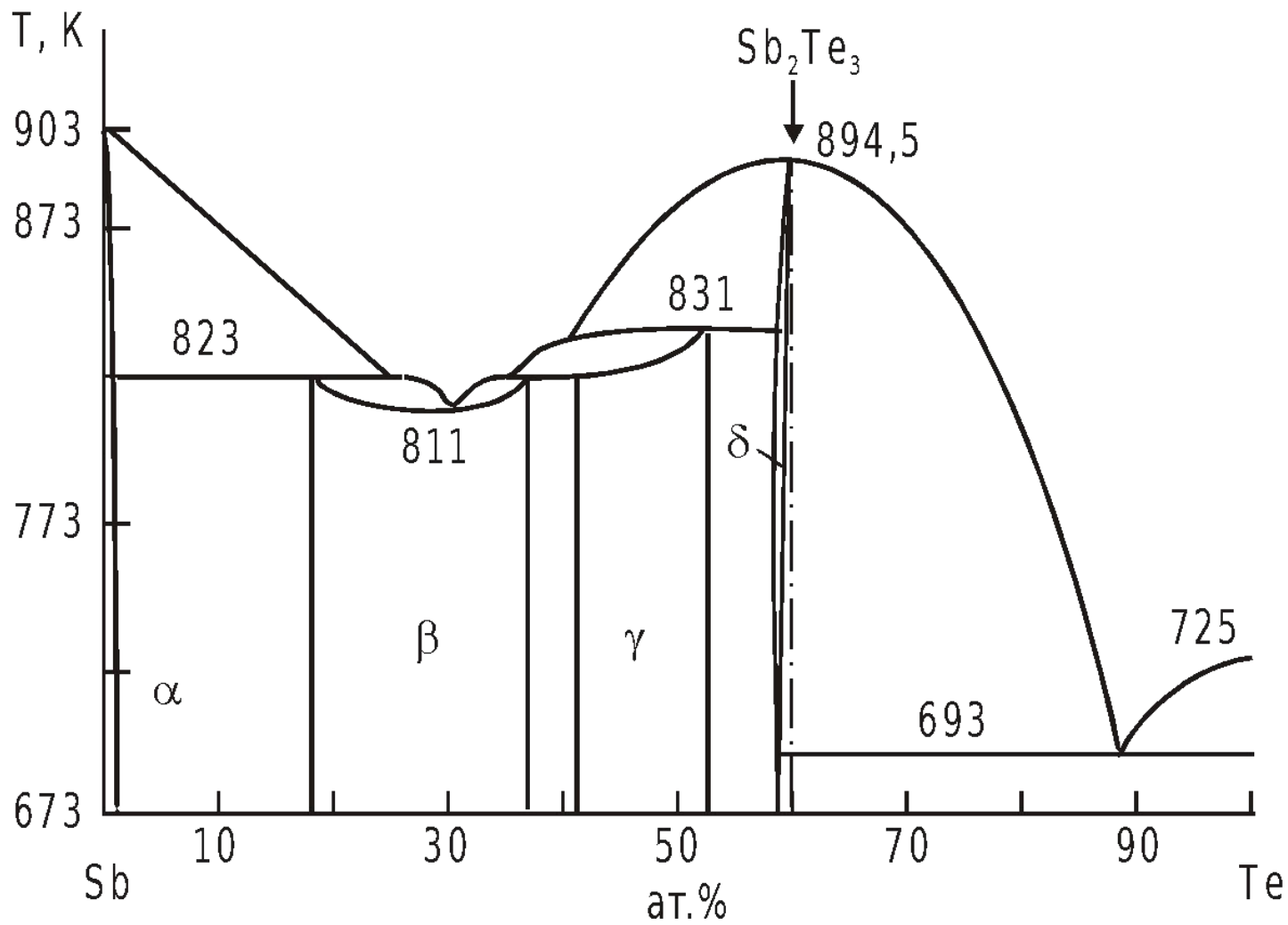


Рис.4. Фазова діаграма рівноваги системи Sb-Te.

Свинець, марка	C-000	C-00	C-0
Вміст, %	99,9996	99,9985	99,992
Активні домішки	Bi As	Bi Na	Bi Tl Na
Концентрація, $10^{-3}$ мас.%	0,05 0,05	0,5 0,5	4 2 1
Телур, марка	T-BЧ	T-B3	T-A1
Вміст, %	99,9997	99,997	99,96
Активні домішки	As	As Sn Sb	J Cl Sn Sb
Концентрація, $10^{-3}$ мас.%	0,1	0,1 0,1 0,1	30 30 3 3

*Таблиця 2.1*

Чистота вихідних компонентів і вміст активних домішок



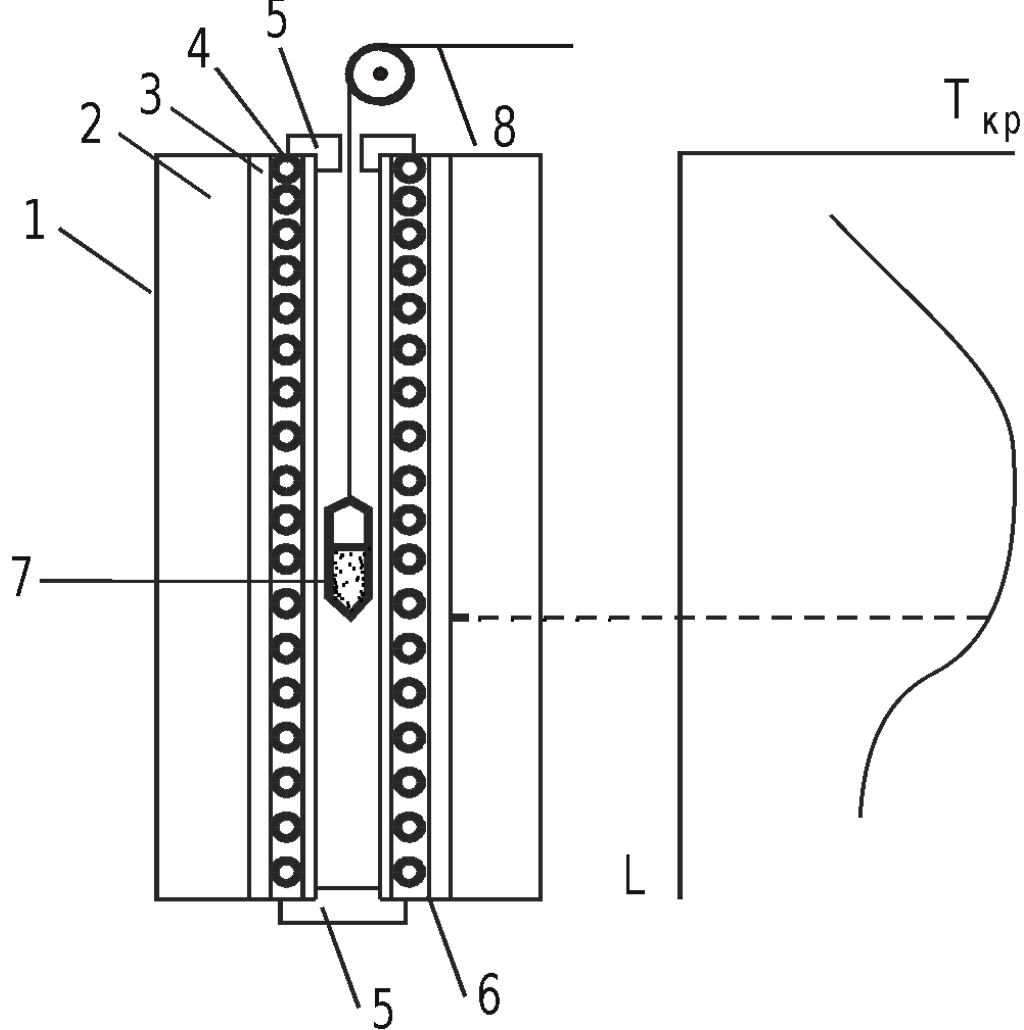
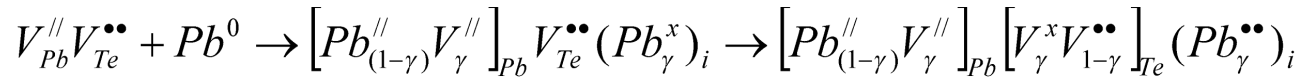


Рис.5 Схематичне зображення конструкції печі для вирощування кристалів методом Бріджмена і її температурний профіль: 1 – кожух, 2 – азбестова теплоізоляція, 3 – екран, 4 – нагрівник, 5 – заглушка, 6 – керамічна трубка, 7 – ампула, 8 – механізм переміщення .

Кристалоквазіхімічний кластер  $n - \text{PbTe}$  (надлишок Плюмбуму у границях області гомогенності) з врахуванням диспропорціювання вакансій у катіонній підґратці Pb буде:



Тут “0” – нульовий заряд,  $Pb_{Pb}$  – плюмбум у вузлі кристалічної ґратки,

$Pb^0$  – нейтральний атом свинцю,  $Te_{Te}$  – телур у вузлах кристалічної ґратки,  $\alpha$  – мольні долі легуючої компоненти, “x” – нейтральний стан атома, – концентрація дірок. Діркова провідність телуриду свинцю, пов’язана із вакансіями у катіонній підґратці та зростанням концентрації вільних дірок.

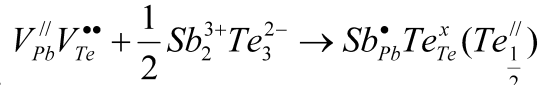
(діркова провідність плюмбум телуриду пов’язана із вакансіями у катіонній  $V_{Pb}^{//}$ ,  $V_{Pb}^{\prime}$  (1), а електронна – у аніонній  $V_{Te}^{..}$  (2) підґратках кристалічної структури плюмбум телуриду)

$$[Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\gamma\delta}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{..}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{..})_i + [2\alpha + \alpha\gamma\delta] e^{\prime} \quad (1)$$

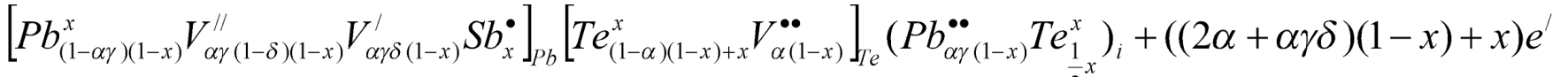
$$[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{\prime}]_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{..}]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + [2\beta(1-\gamma)h^{\bullet} + \beta\delta e^{\prime}] \quad (2)$$

## ***Механізм (AI)***

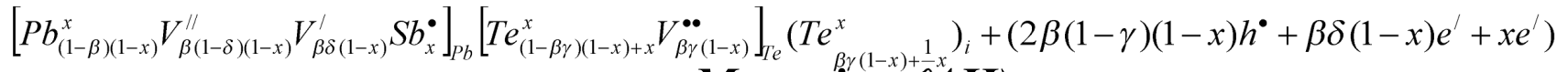
Легуючий кластер:



Суперпозицією легуючого кластера з основною матрицею n-PbTe одержимо:

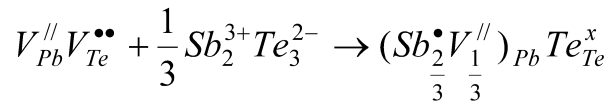


При взаємодії кластера з р-типом п्लомбум телуриду<sup>2</sup> буде:

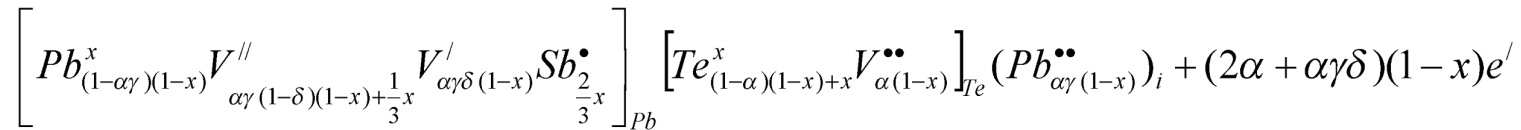


## ***Механізм (AII)***

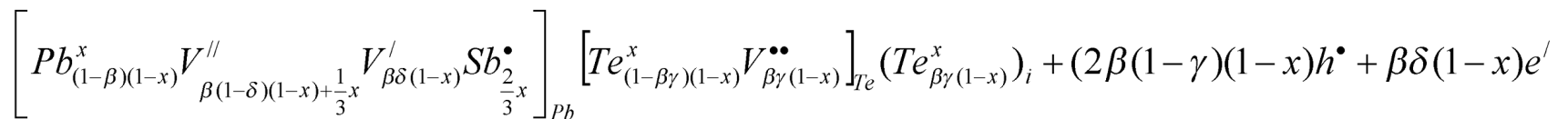
Легуючий кластер буде:



Для твердого розчину на базі n-PbTe:

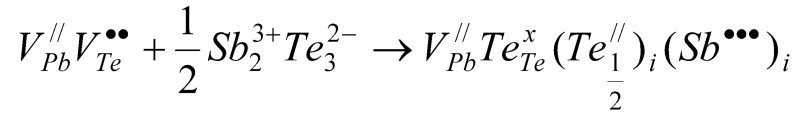


Утворення твердого розчину на основі п्लомбум телуриду р-типу описується формулами:



## ***Механізм (BI)***

Легуючий кластер:



Для n-типу провідності отримаємо:

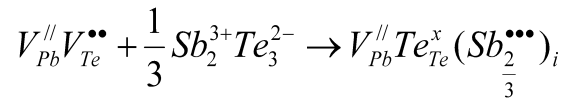
$$\left[ Pb_{(1-\alpha\gamma)(1-x)}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)(1-x)+x}^{//} V_{\alpha\gamma\delta(1-x)}' \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma(1-x)}^x Te_{\frac{1}{2}}^x Sb_x^{\bullet\bullet\bullet})_i + ((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + x)e'$$

Для p-типу провідності кристалохімічні рівняння утворення твердого розчину будуть наступними:

$$\left[ Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+x}^{//} V_{\beta\delta(1-x)}' \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)+\frac{1}{2}x}^x Sb_x^{\bullet\bullet\bullet})_i + 2\beta(1-\gamma)(1-x)h^{\bullet} + \beta\delta(1-x)e' + xe'$$

## ***Механізм (BII)***

Легуючий кластер:



Для твердого розчину з n-типом PbTe, за рахунок добудови аніонної підґратки, будуть зростати катіонні вакансії, що призведе до зменшення основних носіїв .

$$V_{Pb}^{//} V_{Te}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{3} Sb_2^{3+} Te_3^{2-} \rightarrow V_{Pb}^{//} Te_{Te}^x (Sb_{\frac{2}{3}}^{\bullet\bullet\bullet})_i \left[ Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet} Sb_{\frac{2}{3}x}^x)_i + (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x)e' + 2(\alpha\gamma(1-x) + x)h^{\bullet}$$

Для p- PbTe:

$$\left[ Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+x}^{//} V_{\beta\delta(1-x)}' \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{\bullet\bullet} \right]_{Te} \left( Te_{\beta\gamma(1-x)}^x Sb_{\frac{2}{3}x}^{\bullet\bullet\bullet} \right)_i + (2\beta(1-\gamma)(1-x)h^{\bullet} + \beta\delta(1-x)e' + xe'$$

## Висновки

1) Достатньо детально вивчені фазові діаграми рівноваги бінарних систем Pb–Te, SbTe. Розроблені способи синтезу кристалів із заданими структурною досконалістю, відхиленням від стехіометрії і електричними параметрами.

2) Найбільш широке використання і практичне застосування знайшли способи вакуумного синтезу сполук та їх наступної гомогенізації методом двотемпературного відпалу.

3) Описана технологія синтезу сплавів: температурні режими, часи витримки і гомогенізації, гартування та вирощування монокристалів: методи Бріджмена, Чохральського з парової фази. Звернена увага на переваги і недоліки їх використання.

4) Запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння утворення твердих розчинів n-PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

5) Розраховано концентрації дефектів і холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту легуючої домішки Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

6) На основі порівняння результатів експерименту і розрахунків визначено домінуючі механізми утворення твердих розчинів.

7) Обробку експериментальних результатів проводили статистичними методами з використанням комп'ютерних технологій

Дякую за увагу!