

Винахід відноситься до технології напівпровідникових матеріалів, зокрема матеріалів для виготовлення плівкових термоелементів.

До відомих термоелектричних матеріалів для середніх температур відносяться халькогеніди групи $A^{IV}B^{VI}$: PbTe, PbSe, PbTe + SnTe (Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справ. - Киев: Наук. думка, 1979. - 768с.). Матеріали одержують в основному у вигляді полі- та монокристалів. Серед них відсутній твердий розчин $(SnTe)_x(PbSe)_{1-x}$.

Відомо, що телурид свинцю PbTe, чистий, або легований SnSe, може використовуватись як термоелектричний матеріал для інтервалу 150 - 450°C. Матеріал виготовляють методом направленої кристалізації, або гарячим пресуванням. Такий матеріал схильний до сублімації і окислення. Точно не відомий склад системи PbTe-SnSe (Аморфные и поликристаллические полупроводники / Под ред. В. Хейванга. - М.: Мир, 1987. - С.61).

Найбільш близьким до винаходу є спосіб отримання епітаксійних плівок твердих розчинів $(SnTe)_x(PbSe)_{1-x}$ з заданими параметрами методом гарячої стінки шляхом нагріву підкладки до температури T_n випаровуванні вихідної речовини при T_b , нагріві стінок реактора до T_c , додаткового джерела халькогена до T_d (Фрейк Д.М., Белей М.И., Галушак М.А., Войтків В.В. Получение пленок твердых растворов на основе теллурида олова и халькогенидов свинца р- и n-типа проводимости // Н.-т. сб. "Физ. электроника". - Львов. - Вып.12. - 1976. - С.100 - 104).

Однак, так як матеріалом підкладки служить слюда, вихідною речовиною є механічна суміш компонентів (Sn, Pb, Te, Se), режим випаровування складається з двох етапів: 500 - 600K і 11140 - 1540K, температура підкладки змінюється в широких межах $T_n = 300 - 870K$, то одержані плівки по своїх структурних та електричних характеристиках є недосконалими і не володіють термоелектричними параметрами, що обмежує їх практичне використання.

В основу винаходу поставлене завдання створити спосіб отримання епітаксійних плівок твердого розчину $(SnTe)_x(PbSe)_{1-x}$ з заданими параметрами методом гарячої стінки, в якому вибір матеріалу підкладки, виду вихідних речовин, підбір температур T_n , T_b , T_c , T_d дозволили б забезпечити високі структурні, електричні, а головне, термоелектричні параметри плівок.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі отримання епітаксійних плівок твердого розчину $(SnTe)_x(PbSe)_{1-x}$ з заданими параметрами методом гарячої стінки, шляхом нагріву підкладки до температури T_n , випаровуванні вихідної речовини при T_b , нагріві стінок реактора до T_c , додаткового джерела халькогена до T_d , згідно винаходу, як матеріал підкладки використовують BaF_2 , а як вихідну речовину - суміш компонентів SnTe і PbSe при складі $x = 0,7$, причому підкладку нагрівають до $T_n = 570 - 630K$, суміш компонентів випаровують при $T_b = 820K$, стінки реактора нагрівають до $T_c = 850K$, а додаткове джерело до $T_d = 500K$.

Використання BaF_2 як матеріалу підкладки, замість слюди, суттєво покращує структуру плівок в напрямку переходу від полікристалічної до монокристалічної, а тим самим і їх електричні параметри. Використання в ролі вихідної речовини суміші бінарних компонентів, замість механічної суміші окремих елементів, усуває високотемпературний етап синтезу сполук і посилює керованість параметрами плівок, включаючи термоелектричні. Експериментами встановлено, що основними параметрами, від яких залежать властивості плівок, є склад твердого розчину x , тобто склад вихідної суміші компонентів, та температура осадження T_n . Змінюючи T_n в межах 570 - 630K, можна зменшувати концентрацію дірок і підвищувати їх рухливість. Ці температури забезпечують р-тип провідності, досконалу структуру плівок з розміром монокристалічних фрагментів $(0,5 - 1) \cdot 10^4 \mu m$, мозаїчністю 1,2 - 1,4. Температура випаровування $T_b = 820K$ забезпечує ефективне випаровування компонентів у вигляді простих молекул, а температура стінок $T_c = 850K$ перевищує \approx на 30K T_b і усуває можливу конденсацію матеріалу на стінках реактора. Температура додаткового джерела $T_d = 500K$ забезпечує достатній тиск парів телуру, що покращує структуру плівок. Вибраний склад твердого розчину $x = 0,7$ дозволяє одержувати високі значення коефіцієнтів термо-е.р.с.: $\alpha > 100 \mu V/K$ при 300K і $\alpha > 20 \mu V/K$ при 100K, дає можливість змінювати концентрацію дірок (за рахунок T_n) в межах $5 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ і тим самим характер залежності $\alpha(T)$, яка є зростаючою при $p = 4,5 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$, що в свою чергу дозволяє розширити температурний діапазон термоперетворювача (100 - 700K).

Винахід пояснюється фіг.1, на якій зображено просторові залежності рухливості носіїв (площина 1), та їх концентрації (площина 2) при 77K в епітаксійних шарах системи $(SnTe)_x(PbSe)_{1-x}$ від складу твердого розчину x та температури конденсації T_n , а також фіг.2, на якій наведені температурні залежності коефіцієнтів термо-е.р.с. шарів $(SnTe)_{0,7}(PbSe)_{0,3}$ для різних концентрацій дірок (см^{-3}): $5,5 \cdot 10^{18}$ (крива 3), $2,4 \cdot 10^{19}$ (крива 4), $4,5 \cdot 10^{19}$ (крива 5).

Спосіб здійснюють таким чином. У способі отримання епітаксійних плівок твердого розчину $(SnTe)_x(PbSe)_{1-x}$ з заданими параметрами методом гарячої стінки як матеріал підкладки використовують BaF_2 , а як вихідну речовину - суміш компонентів SnTe і PbSe при складі $x = 0,7$, причому підкладку нагрівають до $T_n = 570 - 630K$, суміш компонентів випаровують при $T_b = 820K$, стінки реактора нагрівають до $T_c = 850K$, а додаткове джерело до $T_d = 500K$.

Приклад конкретного виконання.

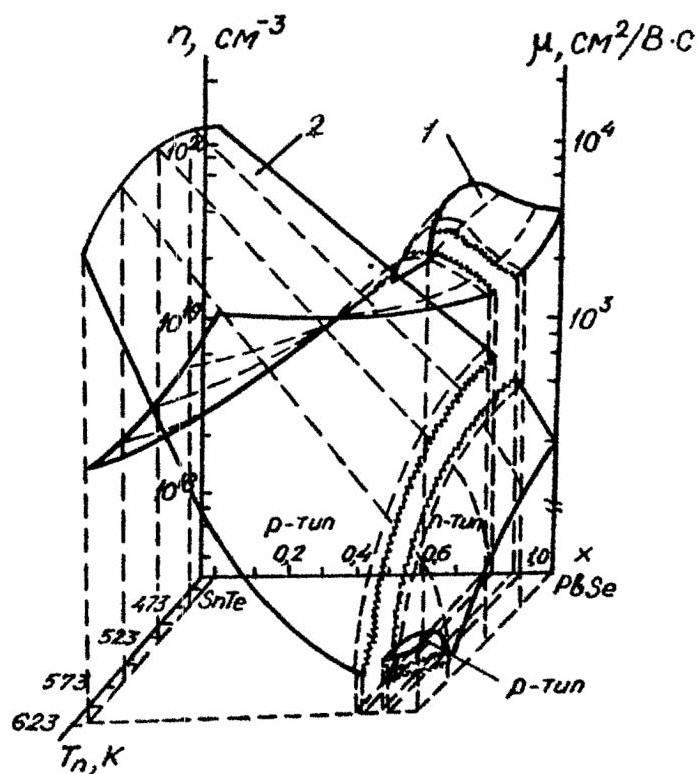
Як вихідну речовину використовують суміш порошків синтезованих SnTe та PbSe масою 0,2 - 0,5г з концентрацією носіїв $10^{17} - 10^{18} \text{см}^{-3}$. Температури задають в такому порядку: підкладці $T_n = 570 - 630K$ (інтервал залежить від вибору залежності $\alpha(T)$, яка відображена фіг.2, тобто від концентрації носіїв заряду, яка в свою чергу зв'язана з T_n (фіг.1). Наприклад, при складі $x = 0,7$ і концентрації носіїв $2 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ температура підкладки повинна бути $T_n = 573K$. Опісля задаємо температуру стінкам реактора $T_c = 850K$ і, накінець, основному джерелу $T_b = 820K$ і додатковому (Te) $T_d = 500K$. Як матеріал підкладки використовують сколи BaF_2 орієнтації $\langle 111 \rangle$. Час процесу ≈ 1 год. забезпечує максимальну товщину плівок 8 - 20мкм. При концентрації дірок $p = 5,5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ робочий діапазон термоперетворювачів зміщується в низькі температури (100K), а при $p = 4 - 5 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ у високі ($\geq 600K$).

Основні електричні та термоелектричні параметри плівок наведено в таблиці (при 77K).

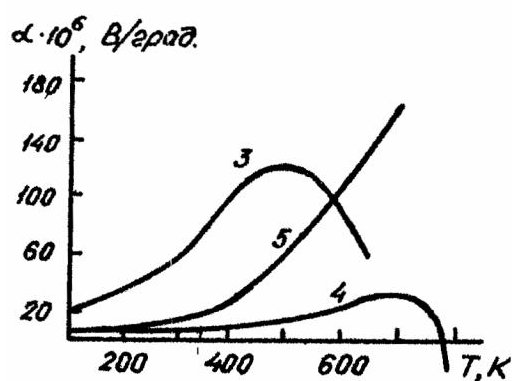
Як бачимо з таблиці, плівки при складі $x = 0,7$ порівняно із суміжними складами (при $x = 0,6$ і $x = 0,8$) мають перевагу як по термоелектричних параметрах (αZ), так і по величині рухливості носіїв заряду. Ці плівки по величині термоелектричної ефективності не уступають кращим халькогенідним матеріалам (Гольцман Б.М. и др. Пленочные термоэлементы: Физика и применение. - М.: Наука, 1985). Спосіб дозволяє, змінюючи T_n , одержувати і інші склади твердого розчину, тобто цілеспрямовано змінювати параметри плівок $(SnTe)_x(PbSe)_{1-x}$.

Таблиця

Склад, x	Товщина, мкм	Концентрація носіїв $\rho \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-3}$	Рухливість носіїв, $\mu \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Коеф. термо- е.р.с. $\alpha, \text{мкВ/К}$	Термоелектрична ефективність, $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}, \text{К}^{-1}$
0,6	11	8,62	0,890	+ 19,6	$2,3 \cdot 10^{-3}$
0,7	18	11,5	1,100	+ 20,2	$4,1 \cdot 10^{-3}$
0,8	20	62,7	0,865	+ 11,4	$1,3 \cdot 10^{-3}$



Фиг. 1

20
Фиг. 2