



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 51285

(13) A

(51) 6 C30B11/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ЛЕГОВАНИХ КРИСТАЛІВ РВТЕ N- І Р-ТИПУ ПРОВІДНОСТІ

1

2

(21) 2002021222

(22) 14 02 2002

(24) 15 11 2002

(46) 15 11 2002, Бюл. №11, 2002 р.

(72) Фрейк Дмитро Михайлович, Павлюк Любомир Ростиславович, Бойчук Володимира Михайлівна, Никируй Любомир Іванович, Нижникевич Володимир Всеволодович

(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В. СТЕФАНІКА

(57) Спосіб отримання легованих кристалів РbТе n- і р-типу провідності, який полягає в тому, що вихідну речовину із окремих компонентів, розташовану в кварцовій вакуумованій ампулі поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від температури плавлення вихідної речовини, а температура другої зони є нижчою від температури плавлення вихідної речовини, ампулу з вихідною речовиною витримують у першій зоні і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого охолоджують

до кімнатної температури, який відрізняється тим, що як вихідну речовину використовують чистий свинець і телур, взяті у співвідношенні, що відповідають складу сполуки РbТе і талій, розташовують в кварцовій вакуумованій ампулі і поміщають у двозонну піч, нагрів у першій зоні проводять при температурі вищій на 290К від температури плавлення сполуки, а у другій - нижче на 290К від температури плавлення сполуки, ампулу з вихідною речовиною витримують у першій зоні і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого охолоджують до кімнатної температури, швидкість переміщення ампули з першої зони в другу зону печі складає 5-10 мм/добу, при температурному градієнті 25 град/см, а охолодження проводять з швидкістю 20 град/год, для отримання кристалів РbТе р-типу концентрація талію складає $N_{\text{Тl}} \geq 0.1 \text{ ат \%}$, а n-типу відповідно $N_{\text{Тl}} \geq 0.08 \text{ ат \%}$

Винахід відноситься до технології напівпровідникових матеріалів і може бути застосований в приладобудуванні, термоелектриці, оптоелектроніці

Халькогенідні напівпровідники групи $A^{IV}B^{VI}$ РbТе, РbСе, РbS, що використовуються як термоелектричні матеріали, а також матеріали інфрачервоної техніки отримують у вигляді моно- чи полікристалів з розплаву або з газової фази (Ю.І. Равич, Б.А. Ефимова, Н.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца РbТе, РbСе, РbS Наука М 1988)

Однак, ці способи складні, дорогі, не дозволяють плавко керувати електричними і термоелектричними параметрами, отримувати матеріал різного типу провідності

Найбільш близьким до запропонованого винаходу є спосіб отримання сполук $A^{IV}B^{VI}$, який полягає в тому, що вихідну речовину, розташовану в кварцовій вакуумованій ампулі, поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою

від температури плавлення вихідної речовини, а температура другої зони є нижчою від температури плавлення вихідної речовини, ампулу з вихідною речовиною витримують у першій зоні, і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого охолоджують до кімнатної температури (Абрикосов М.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ - М Наука - 1975)

Однак, даний спосіб не дозволяє отримувати матеріал з заданими параметрами, зокрема р- і n-типу провідності

В основу винаходу поставлено завдання створити спосіб отримання кристалів РbТе n- і р-типу, в якому вибором матеріалу вихідної речовини можна отримати кристали з наперед заданим типом провідності

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі отримання кристалів $A^{IV}B^{VI}$, який полягає в тому, що вихідну речовину розташовану в кварцовій вакуумованій ампулі поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої є вищою від темпе-

(13) A

(11) 51285

(19) UA

ратури плавлення вихідної речовини, а температура другої зони є нижчою від температури плавлення вихідної речовини, ампулу з вихідною речовиною витримують у першій зоні, і переміщують у другу зону до здійснення кристалізації, після чого охолоджують до кімнатної температури (метод Бріджмена), згідно винаходу, як вихідну речовину використовують свинець і телур, взяті у співвідношенні, що відповідає стехіометричному складу сполуки $PbTe$ і талій до 2 ат. %, нагрів у першій зоні проводять при температурі на 290 К вище від температури плавлення речовини, швидкість переміщення ампули з першої зони в другу зону печі складає 5 - 10 мм/добу, температура другої зони на 290 К нижча точки плавлення, а охолодження проводять з швидкістю 20 град/год.

Експериментальне встановлено, що наведений вище режим є оптимальним, так як збільшення температурного градієнта призводить до погіршення структурної досконалості вирощених кристалів (через збільшення напруги у вирощуваному кристалі), зменшення градієнта також небажане, так як може відбутися концентраційне переохолодження розплаву, що приведе до появи мозаїчної структури дефектів. Поступове охолодження ампули з швидкістю 20 град/год не приводить до збільшення густини дислокацій, які виникають через механічні напруги, що дає можливість отримати матеріал з заданими параметрами.

На рисунку (Фіг.) зображено залежність концентрації носіїв струму легованих кристалів $PbTe$ від вмісту талію у шихті.

Встановлено, що при вмісті талію у шихті $N_{Ti} \geq 0,1$ ат. % отримується матеріал тільки р-типу провідності, а при $N_{Ti} \leq 0,06$ ат. % n-типу.

Спосіб отримання кристалів $PbTe$ (за методом Бріджмена) здійснювався таким чином. Як вихідну речовину використовують хімічні елементи Pb , Te і Tl взяті у відповідному співвідношенні. Вихідну речовину розташовують у вакуумованій кварцовій ампулі і поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої на 290 К вище від температури плавлення $PbTe$, витримують і переміщують зі швидкістю 5 - 10 мм/добу в другу зону печі, температура якої нижча від температури плавлення вихідного матеріалу на 290 К. Температурний градієнт складає ≈ 25 град/см, а потім ампулу з

матеріалом охолоджують до кімнатної температури зі швидкістю 20 град/год.

Приклад конкретного виконання

Як вихідну речовину використовують високої чистоти свинець марки С-0000, телур ОСЧ-22-4 і талій марки ХЧ.

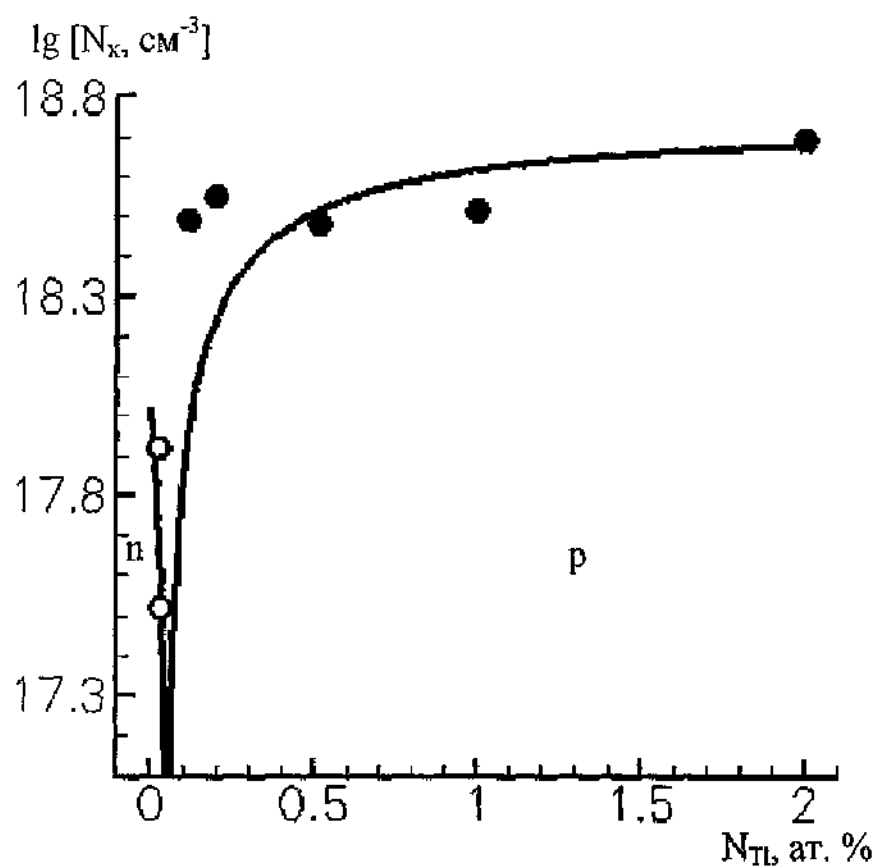
Вирощування кристалів проводять в ампулах діаметром до 13 мм і довжиною 13 - 17 см, які виготовлені із труб високої чистоти плавленого кварцу. Кінець ампули має форму капіляра, з метою збільшення імовірності росту тільки одного центра кристалізації. В таку ампулу завантажують вихідні компоненти, взяті в стехіометричному співвідношенні (вага наважки складає 40 - 60 г, її об'єм $\sim 2/3$ об'єму ампули). Потім ампулу відкачують до тиску порядку $10^{-5} - 10^{-6}$ мм рт.ст. і заповнюють матеріалом шихти і поміщають у піч, температура в якій повільно (з метою запобігання вибуху ампули через високий тиск парів Te) підвищують на 29 К вище температури плавлення $PbTe$.

Теплові градієнти температур, які застосовувались при вирощуванні, підбирались експериментально і складали, як правило, ≈ 25 град/см. Швидкість переміщення ампули була в межах 5 - 10 мм/добу. Вирощені кристали мали довжину 50 - 70 мм, густину дислокацій $10^5 - 10^7$ см⁻², концентрацію носіїв $10^{17} - 10^{19}$ см⁻³, рухливість $(0,5 - 20) \cdot 10^3$ см²/В * с (при 77 К).

У залежності від вмісту легуючої домішки талію у вихідній шихті можна отримати кристали $PbTe$ як n- так і р-типу провідності. Домішка талію у кристалах $PbTe$ є ефективним акцептором. За умови, коли концентрація домішки талію N_{Ti} більша за концентрацію двозарядних донорних вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ і міжвузлових атомів свинцю $[Pb_i^+]$

$(N_{Ti} > [V_{Te}^{2+}] + [Pb_i^+])$, вирощені кристали мають тільки діркову провідність (див. Фіг.). При $N_{Ti} < [V_{Te}^{2+}] + [Pb_i^+]$ талій не може компенсувати донорні центри і кристали $PbTe$ мають n-тип провідності (див. Фіг.).

Отриманий матеріал може бути використаний для створення пристроїв інфрачервоної техніки, в оптоелектроніці.



Фіг.

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71