

Корисна модель відноситься до технології напівпровідникових матеріалів і може бути застосована в приладобудуванні, термоелектриці, оптоелектроніці.

Халькогенідні напівпровідники групи $A^{IV}B^{VI}$: PbTe, PbSe, PbS, що використовуються як термоелектричні матеріали, а також матеріали інфрачервоної техніки отримують у вигляді моно- чи полікристалів з розплаву або з газової фази [Ю.И. Равыч, Б.А. Ефимова, Н.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Наука. М., 1968].

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

Найбільш близьким до запропонованої корисної моделі 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 корисної моделі поставлено завдання створити спосіб отримання кристалів PbTe 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 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, згідно корисної моделі, як вихідну речовину використовують свинець і телур, взяті у співвідношенні, що відповідає стехіометричному складу сполуки PbTe і вісмут до 1 ат. %, нагрів у першій зоні проводять при температурі на 290K вище від температури плавлення речовини, швидкість переміщення ампули з першої зони в другу зону печі складає 5-10мм/добу, температура другої зони на 290K нижча точки плавлення, а охолодження проводять з швидкістю 20 град/год.

Експериментально 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 фігурі зображено залежність концентрації носіїв струму легованих кристалів PbTe:Bi від вмісту вісмуту в шихті.

Встановлено, що при вмісті вісмуту в шихті $N_{Bi} \leq 0,2$ ат.% отримується матеріал тільки р- типу провідності, а при $N_{Bi} > 0,2$ ат.% n-типу.

Спосіб отримання кристалів PbTe здійснювався таким чином. Як вихідну речовину використовують хімічні елементи Pb, Te і Bi взяті у відповідному співвідношенні. Вихідну речовину розташовують у вакуумованій кварцовій ампулі і поміщають у двозонну піч, температура першої зони якої на 290K вище від температури плавлення PbTe, витримують і переміщують зі швидкістю 5-10мм/добу в другу зону печі, температура якої нижча від температури плавлення вихідного матеріалу на 290K. 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 вісмут марки ХЧ.

Вирощування кристалів проводять в ампулах діаметром до 13мм і довжиною 13-17см, 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 загрузають вихідні компоненти, взяті в стехіометричному співвідношенні (вага наважки складає 40-60г, 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 290K 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 5-10мм/добу. Вирощені кристали мали довжину 50-70мм, густину дислокацій 10^{-5} - 10^{-7} см⁻², концентрацію носіїв 10^{-17} - 10^{-19} см⁻³, рухливість $(0,5-20) \cdot 10^3$ см²/Вс (при 77K).

У залежності від вмісту легуючої домішки вісмуту у вихідній шихті можна отримати кристали PbTe як n- так і р- типу провідності. Домішка вісмуту за умови, коли концентрація N_{Bi} більша за концентрацію двозарядних

акцепторних вакансій свинцю $[V_{Pb}^{2-}]$ ($N_{Bi} > [V_{Pb}^{2-}]$), вирощені кристали мають тільки електронну провідність (див.

малюнок). При $N_{Bi} < [V_{Pb}^{2-}]$ вісмут не може компенсувати акцепторні центри і кристали PbTe мають n-тип провідності (див. фігуру).

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

