

С.М. Левицький¹, М.І. Бойко¹, О.І. Власенко¹, Ц.А. Криськов²

Вдосконалення технологій синтезу напівпровідникових сполук $A^{IV}B^{VI}$ та твердих розчинів на їх основі

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, м. Київ, 03028, E-mail: levytskyi@ua.fm

²Кам'янець-Подільський національний університет ім. І. Огієнка, вул. І. Огієнка, 61, м. Кам'янець-Подільський, 32300

У статті описано вдосконалення технології синтезу напівпровідникових сполук $A^{IV}B^{VI}$. Показано, що технологічним процесом можна контролювати властивостями отриманого матеріалу (тип провідності, концентрація носіїв, коефіцієнт термо-ЕРС, тощо).

Ключові слова: технологія синтезу, PbS, PbSe, PbTe.

Стаття постуила до редакції 14.12.2010; прийнята до друку 15.09.2011.

Халькогеніди свинцю, що відносяться до вузькощілинних напівпровідникових сполук типу $A^{IV}B^{VI}$, зарекомендували себе перспективними матеріалами як для створення термоелектричних перетворювачів енергії [1 - 4], так і для приладових структур в інфрачервоному діапазоні оптичного спектра [5 - 8]. Ступінь практичного використання кристалів і плівок визначається можливостями їх одержання із наперед заданими властивостями.

Область гомогенності халькогенідів свинцю зміщена як на боці металу, так і на боці халькогену. Змінюючи величину і характер нестехіометричності, можна задавати як тип провідності так і значення концентрації носіїв струму.

Серед технологічних методів отримання напівпровідникових сполук $A^{IV}B^{VI}$ та твердих розчинів на їх основі перевага надається зонному плавленню [9], методу Бріджмена [6] та синтезу через парову фазу [1]. Вихід однорідного матеріалу, отриманого за вище згаданими методами становить до 50 % від загальної кількості отриманого матеріалу. Основною технологічною задачею є збільшення проценту виходу отриманого однорідного матеріалу. Для підвищення однорідності також потрібно використовувати технологічно чисті компоненти (чистотою не нижче 99,9999 основного матеріалу). Деякі компоненти (вихідні речовини) піддаються додатковим методам очищення.

Особливістю свинцю є те, що на його поверхні досить швидко формується шар оксиду. Одним з найефективніших методів очищення свинцю від оксиду є їх розділення при плавленні. Метод базується на тому, що свинець і його оксид мають різні температури плавлення: 327 і 888 °С відповідно

[10]. Інші модифікації PbO розпадаються при температурах, вищих 200 °С. До того ж, оксид свинцю добре змочує поверхню скла. Таким чином, розплавивши окислений свинець у вакуумованій ампулі з молібденового скла або скла "Pirex", можна чистий свинець обережно злити в іншу її частину, відокремивши від оксиду, який прилипає до стінок ампули. Це перша стадія очищення свинцю.

Друга стадія полягає в очищенні свинцю від домішок, які мають відмінні від нього температури плавлення за допомогою методу зонного плавлення. Очищений від оксиду свинець завантажували у скляні ампули і після вакуумування їх герметизували. Ампули закріплювали у пристрій, який має електричні рухомі печі з вузькою зоною рекристалізації. Конструкція пристрою для зонного плавлення показана на рис. 1. Довжина нагрітої зони відповідала оптимальним значенням [9], тобто

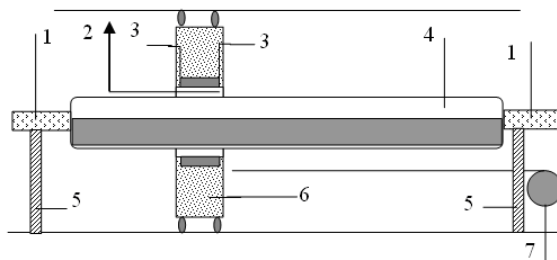


Рис. 1. Схема пристрою для зонного плавлення: 1 - тримачі ампули, 2 - термопара, 3 - виводи живлення електропечі, 4 - ампула з речовиною, 5 - стійки, 6 - рухома електропечі, 7 - блок руху електропечі (електродвигун з редуктором).

складала не більше 0,1 довжини ампули. Пристрій забезпечував переміщення нагрітої зони вздовж ампули з швидкістю 15 мм/год. Кількість проходів для очищення свинцю складала понад 20. Конструкція пристрою передбачає його роботу у горизонтальному або вертикальному положеннях. У пристрої змонтовано 5 електропечей.

Очищення телуру виконано методом вакуумної сублимації в ампулах плавленого кварцового скла. У зоні випаровування підтримували температуру 600 °С, а в зоні конденсації матеріалу – 460 °С. Система регулювання температури ВРТ-3 працювала у ручному режимі керування. У ампулі були чітко виражені ділянки, де конденсувались домішки, які мали нижчу температуру плавлення – вони осіли у найвіддаленішій від області завантаження частині ампули. Більш тугоплавкі, ніж Те, домішки залишились в області завантаження. Вихід очищеного Те складав 92 % від завантаженої кількості. Подальшого очищення Те не проводили.

Сірка та селен для технології синтезу матеріалів мали чистоту не менше ОСЧ 9-4.

Очищені компоненти Рb та X (X = S, Se, Te), як зазначено вище в потрібному співвідношенні, а також легуючі домішки, завантажували у кварцові ампули, які вакуумували до залишкового тиску $2 \cdot 10^{-3}$ Па і герметизували. Ампули поміщали у «печі-гойдалки» (загальний вигляд печі зображено на рис. 2.), температурні умови у якій регулювали за допомогою високоточних регуляторів температури ВРТ-3. Температуру вимірювали термопарами «ХА» (хромель-алюмель). Схема живлення електропечі показана на рис. 3.

Даний пристрій призначений для підвищення гомогенності напівпровідникових сполук в процесі їх синтезу. Особливістю даного методу отримання сполу є переміщення матеріалу під час синтезу матеріалу [11, 12].

Для визначення однорідності отриманого матеріалу його досліджували методом мікроструктурного аналізу, а також досліджували термоелектричні властивості.

Одним із основних параметрів халькогенідних термоелектричних матеріалів $A^{IV}B^{VI}$ є коефіцієнт термо-ЕРС. Наприклад, при дослідженні зразків РbТе із усіх частин злитка показали значення коефіцієнту термо-ЕРС $71,07(\pm 0,71) \cdot 10^{-6}$ В/°С при різниці температур 154 К (між холодною та гарячою частинами зразка), що свідчить про високу однорідність вирощеного матеріалу. Розкид коефіцієнту термо-ЕРС становив 1-5 % (у порівнянні із зразками, вирощеними іншими методами, розкид параметрів яких становить 15-30 %), що свідчить про високу однорідність отриманого матеріалу, підвищення проценту виходу матеріалу, а також про перспективність використання технологічного процесу отримання матеріалу для створення

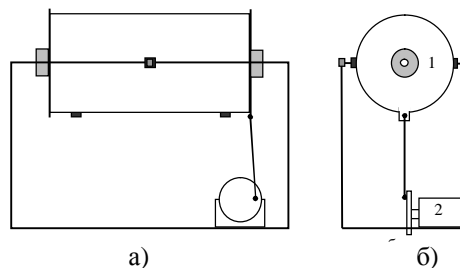


Рис. 2. Блок-схема приводу «печі-гойдалки»: а – вид збоку, б – вид спереду. 1 – піч; 2 – електродвигун РД-09.

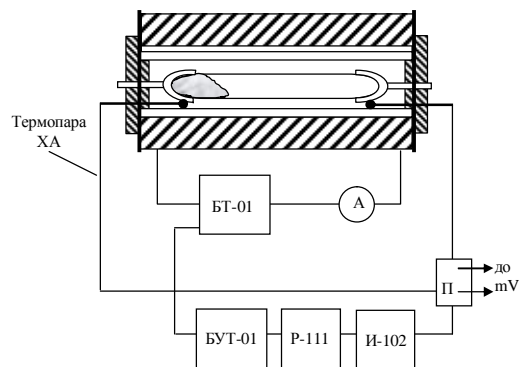


Рис. 3. – Блок-схема ВРТ-3 для управління технологічним процесом.

пристроїв термоелектрики, оптоелектроніки та інфрачервоної техніки.

Наведені результати досліджень з технології отримання напівпровідникових сполук $A^{IV}B^{VI}$ та твердих розчинів на їх основі. Дослідження їх властивостей і впливу на них легуючих домішок свідчить про те, що ці матеріали є конкурентноздатним серед значної кількості напівпровідникових сполук, які придатні для використання у розробках термоелектричних пристроїв, а також у напівпровідниковій оптоелектроніці для створення інжекційних лазерів і фотоприймачів, що функціонують у діапазоні довжин хвиль 1-14 мкм.

Власенко О.І. - доктор фізико-математичних наук, професор, заступник директора, зав. відділом № 17 "Дефектоутворення та нерівноважних процесів в складних напівпровідниках";
Левицький С.М. - науковий співробітник відділу № 17 "Дефектоутворення та нерівноважних процесів в складних напівпровідниках";
Бойко М.І. - молодший науковий співробітник відділу № 17 "Дефектоутворення та нерівноважних процесів в складних напівпровідниках";
Криськов Ц.А. – к.ф.-м.н., доцент, завідувач кафедри фізики Кам'янець-Подільського національного університету ім. Івана Огієнка.

[1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів.* – Івано-Франківськ: Плай. 248 с. (2000).

- [2] L.I. Anatyчук. Thermoectricity. Part 1. Physics of thermoelectricity. Kyiv, Chernivtsi, 376 p. (1998).
- [3] Е.П. Сабо Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. Гл. 1. Структура и свойства материалов. //Термоэлектричество, 3, сс. 30-46 (2000).
- [4] Л.И. Анатычук, В.А. Семенюк. *Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов*. Черновцы: Прут, 264 с. (1992).
- [5] Ю.И. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. 384 с. (1968).
- [6] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с. (1975).
- [7] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плай, Івано-Франківськ 164 с. (1999).
- [8] В.Г. Буткевич, В.Д. Бочков, Е.Р. Глобус. Фотоприёмники и фотоприёмные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца // *Прикладная физика*, № 6, сс. 66-112 (2001)
- [9] R. Assenov, E.K. Polychroniadis. On the comparative characterization of single crystalline PbTe(I) grown by vertical Bridgman and traveling heater methods. // *J.Cryst.Growth*. **112**(1), pp. 227-234 (1991).
- [10] А.Я. Нашельский. *Технология полупроводниковых материалов*. М.: Металлургия. 432 с. (1972).
- [11] Патент України на корисну модель № 43898 Власенко О.І., Левицький С.М., Криськов Ц.А., Криськов А.А. Спосіб отримання високооднорідних халькогенідних напівпровідникових матеріалів $A^{IV}B^{VI}$.
- [12] Патент України на корисну модель № 43897 Власенко О.І., Левицький С.М., Криськов Ц.А., Криськов А.А. Спосіб отримання однорідно-легованих кристалів $A^{IV}B^{VI}$.

S.N. Levytskyi¹, M.I. Boyko¹, O.I. Vlasenco¹, Ts.A. Kryskov²

Improvement of Technologies of Synthesis of $A^{IV}B^{VI}$ Semiconductors and Solid Solution on Their Basis

¹V. Lashkoryov Institute of Semiconductors Physics, prospect Nauki, 41, Kyiv, 03028, E-mail: levytskyi@ua.fm

²Kamyanets-Podilsky Nationality University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilskiy, 32300

In the article describing the technology of synthesis of semiconductors $A^{IV}B^{VI}$. In article showed that the properties of the chalcogenides of plumbum (type of conductivity, concentration of carriers, coefficient thermo-EMF) can be controlled by technological process.

Key words: technology of synthesis, PbSe, PbS, PbTe.