



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **95506** (13) **U**
(51) МПК (2014.01)
C30B 11/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2014 07820	(72) Винахідник(и): Олексеюк Іван Дмитрович (UA), Іващенко Інна Алімівна (UA), Данилюк Ірина Вікторівна (UA), Галян Володимир Володимирович (UA), Панкевич Володимир Зіновійович (UA)
(22) Дата подання заявки: 11.07.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.12.2014	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.12.2014, Бюл.№ 24	(73) Власник(и): СХІДНОЄВРОПЕЙСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ЛЕСІ УКРАЇНКИ, пр. Волі, 13, м. Луцьк, 43025 (UA)
	(74) Представник: Кужель Емма Вікторівна, реєстр. №144

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ МОНОКРИСТАЛІВ

(57) Реферат:

Спосіб одержання напівпровідникових халькогенідних монокристалів включає складання шихти з елементарних компонентів, синтез сплаву, відпал, кристалізацію та охолодження до кімнатної температури. Синтез сплаву проводять з нагрівом до температури 1320 К із здійсненням в процесі синтезу гомогенізуючих відпалів при 1110 К протягом 240 год. та при 820 К протягом 300 год., а процес вирощування монокристала здійснюють методом збірної рекристалізації у попередньо нагрітій двозонній печі при температурному градієнті вздовж кристала 2-3 К/мм з використанням в цьому процесі двох операцій відпалу, першу з яких здійснюють при 1110 К протягом 48 год. та другу при 820 К протягом 100 год., при цьому у проміжку між останніми відпалами охолодження монокристала здійснюють зі швидкістю 0,1-0,15 мм/год.

UA 95506 U

Корисна модель належить до технології вирощування напівпровідникових халькогенідних монокристалів, які можуть використовуватися в приладах оптоелектроніки, а також при виготовленні термопар та термоелектрогенераторів.

Відомий спосіб отримання монокристалів з CdGa_2Se_4 , які навантажують в стехіометричній кількості і поміщають у кварцову ампулу, яку вакуумують до тиску 10^{-5} торр. Цю ампулу поміщають в іншу ампулу, більшого діаметру для запобігання окисленню сполуки внаслідок можливого розтріскування внутрішньої ампули при охолодженні. Ампулу розміщують в горизонтальній печі і нагрівають до 650°C зі швидкістю 1 K/хв. , а потім до 1050°C з меншою швидкістю для запобігання вибуху. При досягненні 1050°C ампулу витримують 24 год. і охолоджують зі швидкістю 1 K/год. Ампулу з отриманим злитком поміщають посередині верхньої зони двозонної вертикальної печі і повільно піднімають температуру до 1050°C . І два нагрівники верхньої зони та один нижньої зони підтримують при температурах 1100°C , 1000°C та 500°C . Температурний градієнт фронту кристалізації складає 16 K/см. При досягненні 1050°C К ампулу витримують 24 год., потім повільно опускають зі швидкістю 3 см/добу , при цьому внутрішня ампула розтріскується вздовж напрямку росту. Отримана була в верхній частині полікристалічна, з металевим блиском, середня її частина містить великі зерна $7\times7\times4\text{ мм}$, а поверхня булі вкрита пустотами [Horinaka H., Uemura A., Yamamoto N., Growth and electric properties of CdGa_2Se_4 crystals // Journal of crystal grows - 1990. - 99. - p. 785-789]. Недоліком цього способу є неможливість отримання монокристалів великих розмірів.

Найбільш близьким за технічною суттю до способу, що заявляється, є спосіб отримання монокристалів CdGa_2Se_4 з розчину-розплаву, що включає складання шихти з елементарних компонентів Cd, Ga, Se, Sb, синтез сплаву, кристалізацію, відпал та охолодження до кімнатної температури за методом Бріджмена-Стокбаргера, при цьому склад шихти вибирають з поля первинної кристалізації низькотемпературної модифікації тетрарної сполуки в системі $\text{CdGa}_2\text{Se}_4\text{-Sb}_2\text{Se}_3$, що нижче фазового перетворення і складає близько 50 мол. % Sb_2Se_3 і 50 мол. % CdGa_2Se_4 проводять попередньо синтез сплаву при 1273 K протягом 6 год. та подрібнення його до порошкоподібного стану. Перезавантаження шихти в ростову ампулу, отримання з неї гомогенного розплаву при 1260 K , кристалізацію частини розплаву і витримувannya його протягом 100 год. для одержання затравки кристала, оплавлення початку затравки, нарощування монокристала на затравку при градієнті температур в області кристалізації $2\text{-}3\text{ K/мм}$, при температурі верхньої і нижньої зон 1273 K та $870\text{-}900\text{ K}$, відповідно, швидкості росту $4\text{-}6\text{ мм/добу}$, ізотемпературному відпалі протягом 100 год., швидкості охолодження до кімнатної температури 5 K/год. [Див. патент України на корисну модель № 43929, МПК С30В 11/00, 2009].

Суттєвим недоліком такого способу є можливість одержання лише недостатньо великих розмірів монокристала та вузький діапазон сфери його застосування.

Задача, на вирішення якої спрямована корисна модель, що заявляється, є забезпечення можливості отримання великих досконалих монокристалів з поширеною сферою застосування.

Поставлена задача вирішується таким чином.

У відомому способі одержання напівпровідникових халькогенідних монокристалів, що включає складання шихти з елементарних компонентів, синтез сплаву, відпал, кристалізацію та охолодження до кімнатної температури, згідно з корисною моделлю, що заявляється, синтез сплаву проводять з нагрівом до температури 1320 K із здійсненням в процесі синтезу гомогенізуючих відпалів при 1110 K протягом 240 год. та при 820 K протягом 300 год., а процес вирощування монокристала здійснюють методом збірної рекристалізації у попередньо нагрітій двозонній печі при температурному градієнті вздовж кристала $2\text{-}3\text{ K/мм}$ з використанням в цьому процесі двох операцій відпалу, першу з яких здійснюють при 1110 K протягом 48 год. та другу при 820 K протягом 100 год., при цьому у проміжку між останніми відпалами охолодження монокристала здійснюють зі швидкістю $0,1\text{-}0,15\text{ мм/год.}$

Крім того, як елементарні компоненти використовують In, Ga, Se, синтез сплаву яких проводять при ступінчастому нагріві з отриманням зразка $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$.

Спосіб одержання напівпровідникових халькогенідних монокристалів реалізують таким чином. Перед початком синтезу сплаву, який проводять у графітизованій конусоподібній кварцовій ампулі, вакуумованій до залишкового тиску $0,1\text{ Па}$, готують шихту з елементарних речовин Ga - 99,999 мас. %, In - 99,999 мас. %, Se - 99,9997 мас. %, яку в процесі синтезу нагрівають ступінчасто до температури 1320 K . При проведенні синтезу сплаву здійснюють гомогенізуючі відпали, один при 1110 K протягом 240 год., а другий при 820 K протягом 300 год. Аналогічно проводять синтез у кварцових ампулах сплавів системи $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$.

Отримані зразки досліджують методом рентгенофазового аналізу (РФА), наприклад, за допомогою рентгенівського дифрактометру ДРОН 4-13, CuK_α -випромінювання, крок сканування

0,05°, час експозиції 2 сек. Якісний фазовий аналіз зразку проводять з допомогою пакету програм PowderCell-2. Періоди елементарних комірок обраховують методом найменших квадратів з допомогою пакету програм PDWin-2. Криві диференційно-термічного аналізу (ДТА) записують, наприклад, з використанням Pt/Pt-Rh термopари на установці, що містить піч регульованого нагріву "Термодент" і двохкоординатний прилад Н307-1 XY.

Для вирощування монокристалу складу $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$ використовують метод збірної рекристалізації. Ампулу з речовиною поміщають в попередньо нагріту двозонну піч (1110/820 K). Температурний градієнт вздовж кристала підтримувався 2-3 K/мм. При 1110 K кристал відпалюють протягом 48 годин, потім повільно, зі швидкістю 0,1-0,15 мм/год., опускають в зону з меншою температурою (820 K). При такій температурі ще раз проводять відпал протягом 100 годин і далі повільне охолодження до кімнатної температури. Отримані кристали - сірого кольору, довжиною 35 мм і діаметром 12 мм.

Спектри оптичного поглинання досліджують за методикою синхродетектування, використовуючи, наприклад, монохроматор МДР-206 і кремнієвий фотоприймач. Коефіцієнт поглинання обчислюють за стандартною методикою. Для дослідження оптичних властивостей готують зразок монокристалу у вигляді плоскопаралельної пластини.

Електричні властивості монокристалу вивчають, використовуючи електрометр Keithly 6514, а зразки для проведення дослідження готують у вигляді прямокутних паралелепіпедів розмірами 2×3×4 мм. Для вимірювання термо-е.р.с. між протилежними гранями монокристалу підтримують сталу різницю температур $\Delta T = 5$ K.

За результатами РФА та ДТА, будують діаграму стану системи $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$. Діаграма наведена на фіг. 1, що додається.

При 1150 K та 1130 K в системі проходять евтектичні процеси: $\text{Le}_1 \leftrightarrow \beta + \gamma$ та $\text{Le}_2 \leftrightarrow \varepsilon + \gamma$, де β - тверді розчини, на основі Ga_2Se_3 зі структурою сфалериту; γ - фаза ізоструктурна до $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ (Пр. гр. P6_1), та ε - тверді розчини, на основі високотемпературної модифікації In_2Se_3 . При 1120 K в системі проходить твердофазне утворення α -фази (Пр. гр. P6_1) за реакцією $\beta + \gamma \leftrightarrow \alpha$.

Монокристал складу $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$ α - фази одержаний методом збірної рекристалізації, дифрактограма наведена на фіг. 2, що додається.

Кристалічна структура отриманого кристала досліджена методом PCA. Зразок має гексагональну структуру, пр. гр. P6_1 , $a = 0.68291(9)$ нм, $c = 1.9324(3)$ нм. для $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$.

Для отриманого монокристалу досліджений спектр оптичного поглинання в спектральному діапазоні від 600 до 1050 нм при кімнатній температурі, який подано на фіг. 3.

Кристалічні, оптичні та електричні параметри монокристалу $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$ приведені у таблиці, що додається.

За спектральною залежністю оцінена ширина забороненої зони монокристалу $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$ ($E_g = 1.91$ eV).

Крім того, проведено дослідження температурної залежності питомої електропровідності в інтервалі 308-393 K, що показано графічно на фіг. 4. Із експериментальних результатів

визначено енергію активації згідно із формулою: $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$, яка становить 0.13.

Таким чином, завдяки зміні технологічного процесу, отримано монокристал достатньо великих розмірів з поширеною сферою застосування.

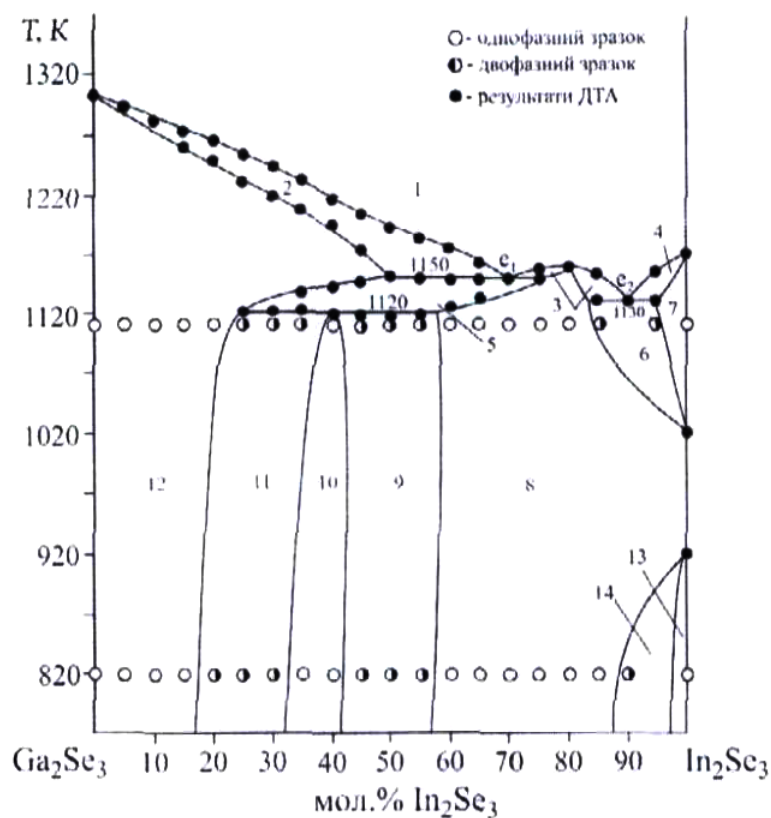
Таблиця

Кристалічні, оптичні та електричні параметри монокристалу $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$

Параметри	$(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$
Просторова група	P6_1
Періоди елементарної комірки, нм	$a = 0.68291(9)$, $c = 1.9324(3)$
Ширина забороненої зони E_g , ± 0.02 eV ($\alpha = 200 \text{ cm}^{-1}$)	1.91
Міра структурної неупорядкованості ΔE , ± 2 meV	103
Енергія активації E_a , ± 0.02 eV	0.13
Питомий опір, МОм	500
Тип провідності	n-тип

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 1. Спосіб одержання напівпровідникових халькогенідних монокристалів, що включає складання шихти з елементарних компонентів, синтез сплаву, відпал, кристалізацію та охолодження до кімнатної температури, який **відрізняється** тим, що синтез сплаву проводять з нагрівом до температури 1320 K із здійсненням в процесі синтезу гомогенізуючих відпалів при 1110 K протягом 240 год. та при 820 K протягом 300 год., а процес вирощування монокристала здійснюють методом збірної рекристалізації у попередньо нагрітій двозонній печі при температурному градієнті вздовж кристала 2-3 K/мм з використанням в цьому процесі двох операцій відпалу, першу з яких здійснюють при 1110 K протягом 48 год. та другу при 820 K протягом 100 год., при цьому у проміжку між останніми відпалами охолодження монокристала здійснюють зі швидкістю 0,1-0,15 мм/год.
- 10 2. Спосіб одержання напівпровідникових халькогенідних монокристалів за п. 1, який **відрізняється** тим, що як елементарні компоненти використовують In, Ga, Se, синтез сплаву яких проводять при ступінчатому нагріві з отриманням зразка $(\text{Ga}_{60}\text{In}_{40})_2\text{Se}_{300}$.



Фіг.1

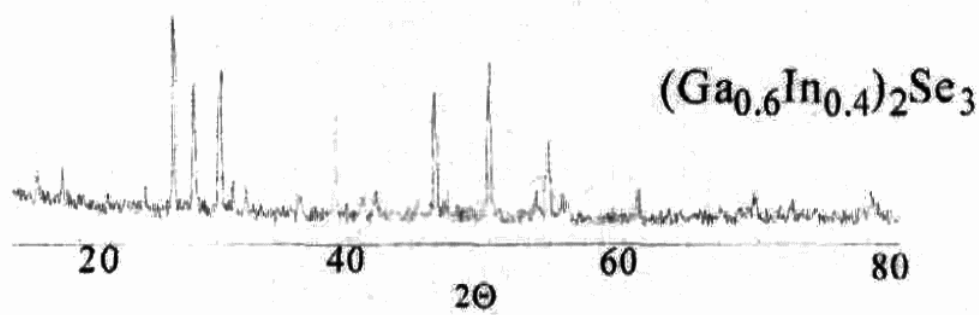


Fig.2

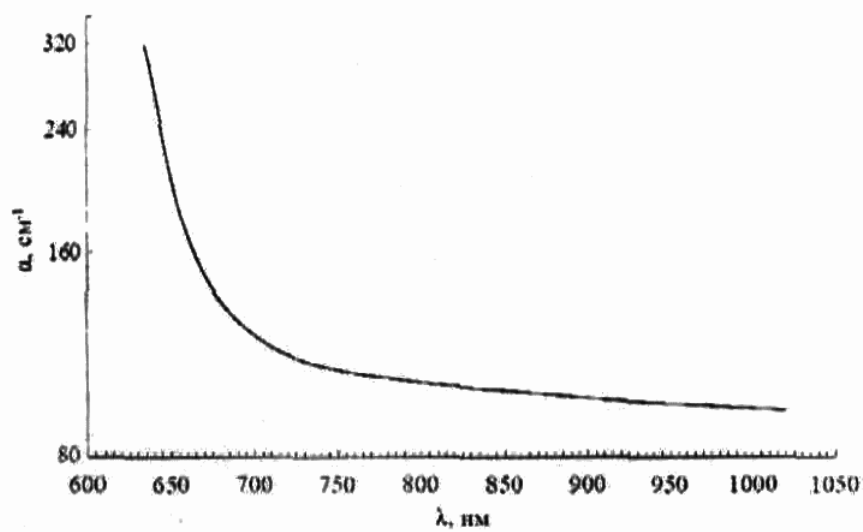


Fig.3

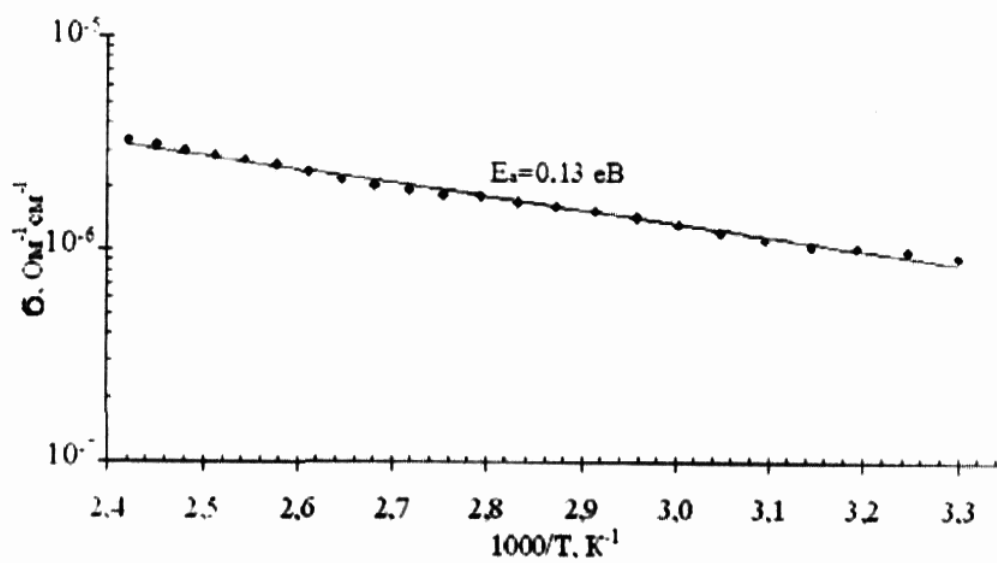


Fig.4

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601