



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **145756** (13) **U**
(51) МПК (2021.01)
C30B 11/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2019 10933	(72) Винахідник(и): Юрченко Оксана Миколаївна (UA), Піскач Людмила Василівна (UA), Панкевич Володимир Зіновійович (UA), Цісар Оксана Володимирівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 06.11.2019	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 07.01.2021	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 06.01.2021, Бюл.№ 1	(73) Володілець (володільці): СХІДНОЄВРОПЕЙСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ЛЕСІ УКРАЇНКИ, просп. Волі, 13, м. Луцьк, 43025 (UA)
	(74) Представник: Кужель Емма Вікторівна, реєстр. №144

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25$)**(57) Реферат:**

Спосіб отримання монокристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$, де $x=0, 0.1, 0.2, 0.25$, включає складання шихти із розрахованих стехіометричних кількостей простих речовин Tl, In, Sn, Se, синтез та вирощування монокристалів заданого складу у запаяних вакуумованих кварцових ампулах з конусоподібним дном вертикальним методом Бріджмена-Стокбаргера, відпал отриманого монокристалу та остаточне охолодження до кімнатної температури. Синтез $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25$) проводять при наступних параметрах: температура синтезу вище лінії ліквідусу для відповідних зразків системи $TlInSe_2-SnSe_2$ на 80-100 K, тривалість синтезу - 10-12 год. з періодичним струшуванням для забезпечення гомогенності, температура в зоні розплаву - на 50-70 K вище лінії ліквідусу системи, температура в зоні відпалу - 720-770 K, градієнт температури в зоні кристалізації - 3-4 K/мм, швидкість росту - 6-8 мм/добу, тривалість відпалу - 90-110 год., швидкість охолодження - 4-5 K/год.

UA 145756 U

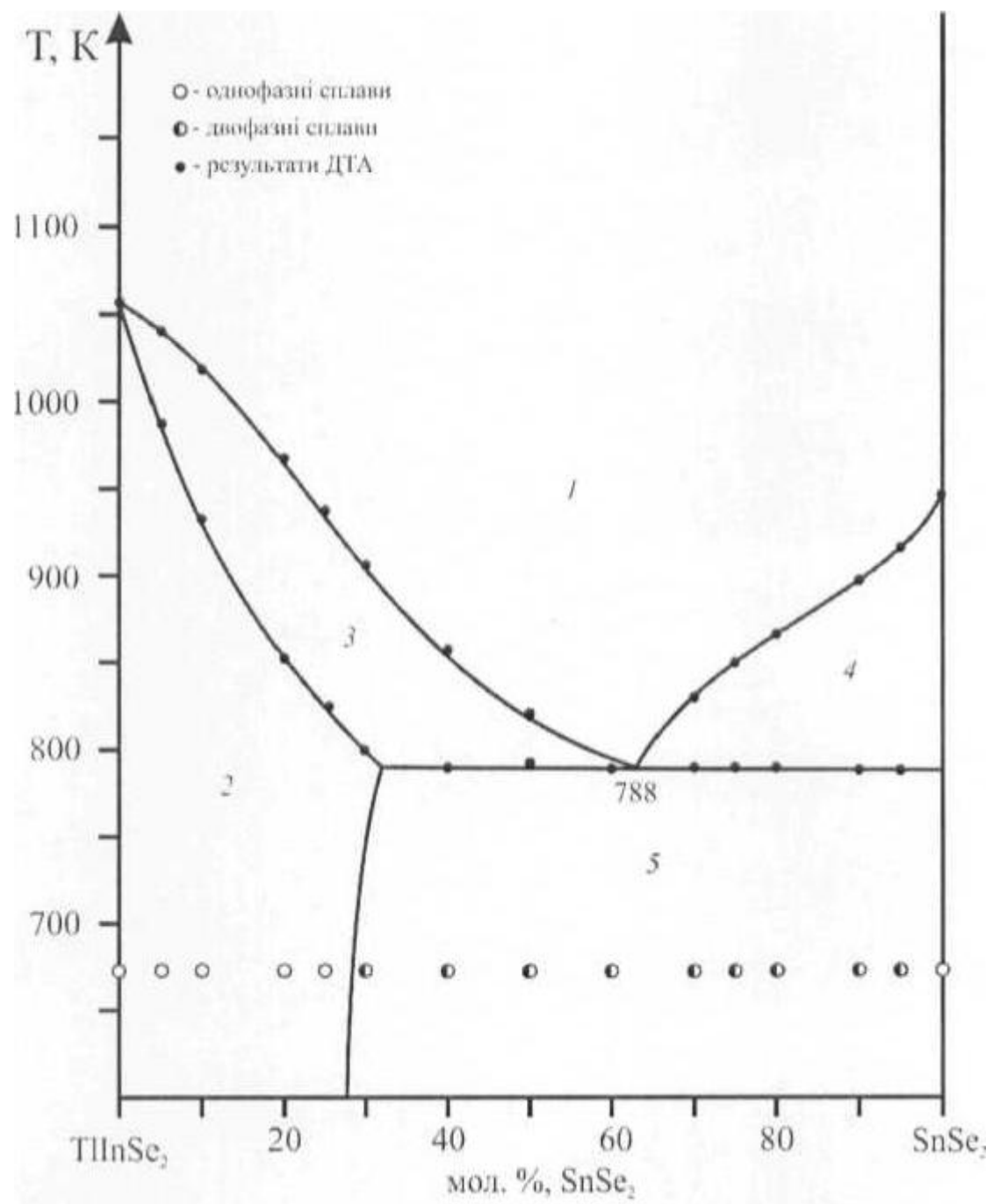


Fig. 1

Корисна модель, що заявляється, належить до матеріалознавства, а саме, до способів отримання монокристалів, які можуть використовуватись як детектори, оптичні аналізатори, фото- та рентгеноперетворювачі, приймачі видимої та ІЧ області спектра, для застосувань в нелінійній оптиці та лазерній техніці.

Відомий спосіб отримання монокристалів TlInSe_2 , TlInTe_2 і TlGaTe_2 , в якому ампули з вихідними стехіометричними сумішами елементарних компонентів в вакуумованому (0,0133 Па) кварцовому контейнері повільно (40-60 К/год.) нагрівають до 930-960 К в залежності від складу, витримують протягом 4-6 год., далі температуру підвищують до 1250-1270 К, витримують 2-2,5 год., охолоджують до 870-900 К протягом 48-50 год., витримують 120-140 год. і охолоджують до кімнатної температури зі швидкістю 10 К/год. Кристали вирощують методом плаваючої зони без затравки вертикальним і горизонтальним методом. Розплавлену зону (від 5 до 15 мм довжиною) переміщують зі швидкістю від 6 до 20 мм/год. Кількість проходів варіювалося від 4 до 30. [Gojaeva E.M. Acoustophotovoltaic Effect in TlInSe_2 , TlInTe_2 , and TlGaTe_2 Single Crystals/E.M. Gojaeva, E.A. Allakhyarova, A.M. Nazarovb, K.D. Gyul'mamedova, Kh.S. Khalilovaa, and E.M. Mamedova// Inorganic Materials, 2007, Vol. 43, № 10, - pp. 1059-1064]. Недоліком цього способу є те, що він не дає можливості отримати великі якісні монокристали $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$, оскільки кристали отримуються без затравки методом плаваючої зони.

Відомий спосіб отримання монокристалів $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$ ($x=0,4$ і $0,6$), в якому зразки твердих розчинів отримують сплавленням стехіометричних наважок заздалегідь приготуваних вихідних компонентів TlInSe_2 і TlGaTe_2 у вакуумованих до 10^{-3} Па і запаяних кварцових ампулах. Для приготування TlInSe_2 і TlGaTe_2 використовують талій марки ТІ-000, Іп-000, Ga-000, телур ТВ-3 і селен ОСЧ-16-4 з вмістом домішки не вище 5×10^{-4} мас. %. Зразки при періодичному перемішуванні витримують 6-8 год. при температурі, що на 25-30 К перевищує температуру ліквідусу і потім охолоджують їх до кімнатної температури. Монокристали вирощують методом Бріджмена-Стокбаргера. Синтезований зразок відповідного складу подрібнюють і переносять в кварцову ампулу довжиною 8-10 см, внутрішнім діаметром 1 см із загостреним кінцем. Вакуумовану до залишкового тиску не більше 10^{-3} Па кварцову ампулу поміщають в двотемпературну піч установки для вирощування монокристалів. В процесі вирощування кристала з розплаву в верхній зоні печі підтримують температуру 1063 ± 10 К (вище температури плавлення вихідних сполук), а в нижній зоні - 953 ± 10 К (нижче температури плавлення вихідних сполук). Швидкість переміщення ампули в печі - 0,3-0,5 см/год., а градієнт температури у фронту кристалізації 25 ± 5 К. [Мустафаева С.Н. Диэлектрические и термоэлектрические свойства кристаллов на основе исходных соединений системы $\text{TlInSe}_2\text{-TlGaTe}_2$ / С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.И. Джаббаров, Э.М. Керимова// Конденсированные среды и межфазные границы, Том 15, № 2, 2013. - С. 150-155]. Недоліком цього способу є те, що він передбачає попередній синтез вихідних сполук, що значно збільшує час отримання монокристалів і додаткову витрату матеріалів та електроенергії.

Відомий спосіб отримання монокристалів $\text{TlIn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Se}_2$, в якому використовують ТІ, Іп і Се чистотою 99,99 % і Се, який очищають за допомогою зонної плавки до чистоти 99,7 %. Сплави синтезують в кварцових ампулах під вакуумом 0,133 Па, нагріваючи спочатку до 700-800 К зі швидкістю 20 К/год., витримують протягом 3-4 год., потім температуру підвищують до 1000-1100 К зі швидкістю 10 К/год. і витримують 4-5 год., повільно охолоджують до кімнатної температури. Монокристали вирощують методом спрямованої кристалізації у графітізованих кварцових ампулах при температурах гарячої і холодної зони були 1080-1110 К і 700-750 К відповідно в залежності від складу кристала; швидкість опускання ампули 0,5 мм/год. [Gojaev E.M. Thermal Expansion of $\text{TlIn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Se}_2$ Crystals/ E.M. Gojaev, S.I. Safarova, and A.A. Abdurragimov// Inorganic Materials, 2007, Vol. 43, No. 9. - pp. 931-932]. Недоліком цього способу є те, що він не дає можливості отримати якісні монокристали $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ через невідповідність умов синтезу і вирощування для заданого складу монокристалів.

Найбільш близьким до запропонованого є спосіб вирощування монокристалів TlInSe_2 , в якому вихідні компоненти 5N чистоти, взяті стехіометрії, в евакуйованих (близько 10^{-4} Па) і запаяних кварцових ампулах розплавляють при 1173 К і гойдають протягом 12 годин в печі гойдання, що має два коливання в хвилину. Потім ампулу охолоджували до кімнатної температури протягом 4 год. Для вирощування кристалів TlInSe_2 методом Бріджмена-Стокбаргера використовують графітізовану кварцову ампулу діаметром 13 мм і довжиною 150 мм, в яку поміщають отриманий полікристалічний злиток TlInSe_2 . Ампулу вакуумують (близько 10^{-4} Па), запаяють і розміщують всередині верхньої зони вертикальної двозонної печі. Нагрівають до 1203 К зі швидкістю близько 200 К/год. Нижню зону нагрівають до температури 473 К з метою отримати температуру максимуму 1153 К і температурний градієнт, рівний 10 К/см. Ампулу витримують при температурі 1153 К протягом 24 год. та опускають зі швидкістю

6 мм/год. через температурний градієнт, охолоджують протягом 24 год. до кімнатної температури. [Abay B. Electrothermal Investigation of the Switching Phenomena in p-Type TlInSe₂ Single Crystals/ B. Abay, B. Gurbulak, M. Yildirim, H. Efeolu, and Y.K. Yoeurtg// Phys. stat. sol. (a) 153, 1996-pp. 145-151].

5 Суттєвим недоліком цього способу є те, що він не дає можливості навіть за ідентичністю переліку технологічних операцій, отримати якісні монокристали Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe₂ через невдало підібрані параметри техпроцесу.

Задачею, на вирішення якої спрямована корисна модель, що заявляється, є отримання великих досконалих монокристалів Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe₂, де x=0, 0.1, 0.2, 0.25 шляхом введення нових технологічних операцій та зміни параметрів операцій вже застосованих.

10 Поставлена задача вирішується таким чином: у відомому способі вирощування монокристалів, який включає компоновку шихти з простих речовин Tl, In, Sn, Se (чистотою 99.999 мас. %) відповідно до стехіометричного складу, синтез її та вирощування монокристалів вертикальним методом Бріджмена-Стокбаргера, відпал отриманого монокристалу та остаточне охолодження до кімнатної температури, згідно з запропонованою корисною моделлю, синтез Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe₂ (x=0, 0.1, 0.2, 0.25) проводять при наступних параметрах: температура синтезу вище лінії ліквідусу для відповідних зразків системи TlInSe₂-SnSe₂ на 80-100 K, тривалість синтезу - 10-12 год. з періодичним струшуванням для забезпечення гомогенності, температура в зоні розплаву - на 50-70 K вище лінії ліквідусу системи, температура в зоні відпалу - 720-770 K, градієнт температури в зоні кристалізації - 3-4 K/мм, швидкість росту - 6-8 мм/добу, тривалість відпалу - 90-110 год., швидкість охолодження - 4-5 K/год.

20 Таким чином, у порівнянні з найближчим аналогом, використання в заявленому способі температури синтезу вище лінії ліквідусу системи TlInSe₂-SnSe₂ на 80-100 K, тривалості синтезу - 10-12 год., температури зони розплаву на 50-70 K вище лінії ліквідусу системи і зони відпалу 1100-1120 K і 720-770 K відповідно, швидкості росту 6-8 мм/добу, градієнта температур в зоні кристалізації 3-4 K/мм, тривалості відпалу - 90-110 год., швидкості охолодження - 4-5 K/год. дає можливість вирощувати великі досконалі (довжиною до 30 мм, діаметром до 9 мм) монокристали Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe₂.

30 Застосування температури синтезу нижчої, ніж температура лінії ліквідусу системи TlInSe₂-SnSe₂+80 K і тривалості синтезу менше 10 год. не забезпечить повного розплавлення і взаємодії між компонентами, температури, вищої, ніж температура лінії ліквідусу системи TlInSe₂-SnSe₂+100 K і 12 год. - призведе до додаткових витрат електроенергії.

Застосування швидкості росту, меншої 6 мм/добу призведе до збільшення часу вирощування, а більшої 8 мм/добу - до отримання полікристалічної булі і розтріскування зразків.

35 Якщо градієнт температур в зоні кристалізації менше 3 K/мм, то проходить недостатнє дифузне перемішування розплаву, а при більшому 4 K/мм можливе утворення полікристалів.

Якщо час відпалу менше 90 годин, то в кристалі присутні механічні напружки, зменшується оптична неоднорідність, більше 110 годин - збільшується час росту монокристалу.

40 Діаграма стану системи TlIn-SnSe₂: 1-L, 2 - α, 3-L+α, 4-L+SnSe₂, 5 - α+SnSe₂ представлена на Фіг. 1.

Спосіб отримання монокристалів TlInSnSe₂ (x=0, 0.1, 0.2, 0.25) ілюструється на наступному прикладі проведення технології його отримання. Складали шихту з високочистих елементарних компонентів Tl, In, Sn, Se (чистотою 99.999 мас. %) стехіометричного складу. Синтез і ріст були поєднані в одній кварцовій ампулі з конусоподібним дном, яку вакуумували і перепаювали. 45 Синтез проводився в печі шахтного типу при температурі вище лінії ліквідусу для відповідних зразків системи TlInSe₂-SnSe₂ на 80-100 K протягом 12 год. із використанням періодичної вібрації. Після охолодження до кімнатної температури, ампули переносили у двозонну ростову піч, попередньо виведену на режим росту. Процес росту полягав у гомогенізації розплаву, поступовому нарощуванні кристалу на сформовану та відпалену затравку із швидкістю 7 мм/добу 50 в температурному градієнті на фронті кристалізації 3-3.5 K/мм. Одержані кристали відпалювали протягом 100 год. при 720-770 K і ще протягом 100 год. охолоджували до кімнатної температури. Одержані при таких умовах монокристалічні були мали довжину до 30 мм та діаметр до 9 мм. Типовий вигляд такої булі представлений на Фіг. 2а. Монокристали легко сколюються вздовж площини спайності, утворюючи дзеркальну поверхню (Фіг. 2б), яка не потребує додаткової обробки при проведенні подальших досліджень. 55

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

60 Спосіб отримання монокристалів Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe₂, де x=0, 0.1, 0.2, 0.25, що включає складання шихти із розрахованих стехіометричних кількостей простих речовин Tl, In, Sn, Se, синтез та

- 5 вирощування монокристалів заданого складу у запаяних вакуумованих кварцових ампулах з конусоподібним дном вертикальним методом Бріджмена-Стокбаргера, відпал отриманого монокристалу та остаточне охолодження до кімнатної температури, який **відрізняється** тим, що синтез $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25$) проводять при наступних параметрах: температура синтезу вище лінії ліквідусу для відповідних зразків системи $TlInSe_2-SnSe_2$ на 80-100 K, тривалість синтезу - 10-12 год. з періодичним струшуванням для забезпечення гомогенності, температура в зоні розплаву - на 50-70 K вище лінії ліквідусу системи, температура в зоні відпалу - 720-770 K, градієнт температури в зоні кристалізації - 3-4 K/мм, швидкість росту - 6-8 мм/добу, тривалість відпалу - 90-110 год., швидкість охолодження - 4-5 K/год.

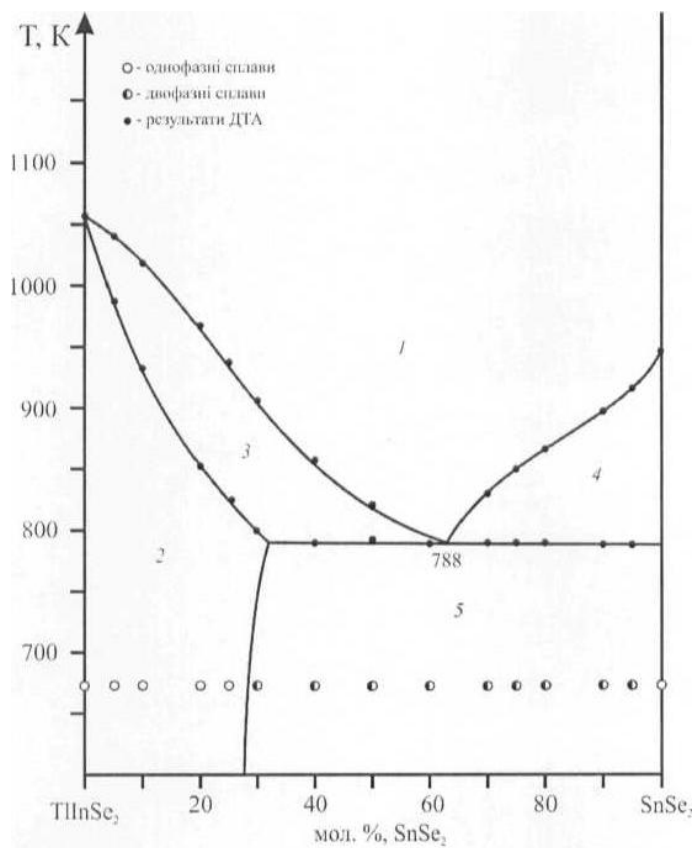
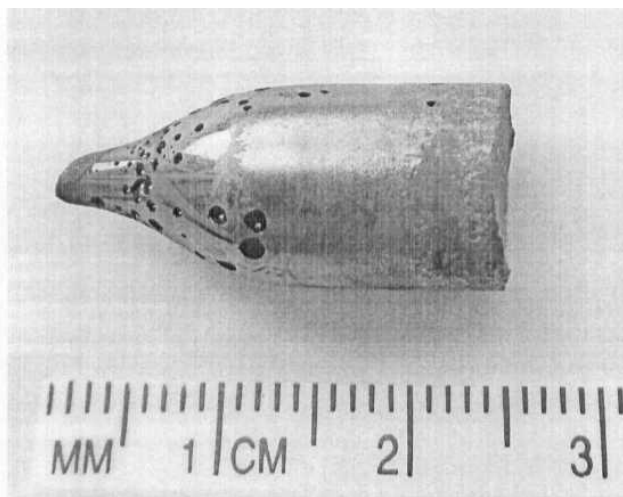
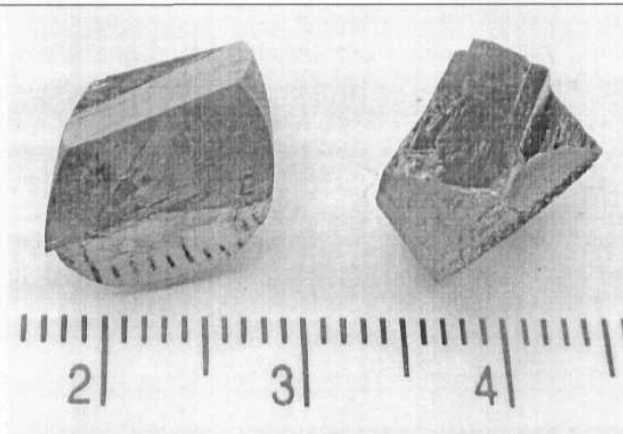


Fig. 1



a



б

Fig. 2