



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **145757** (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 10934	(72) Винахідник(и): Юрченко Оксана Миколаївна (UA), Піскач Людмила Василівна (UA), Когут Юрій Миколайович (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, пр-т Волі, 13, м. Луцьк, 43025 (UA)
	(74) Представник: Кужель Емма Вікторівна, реєстр. №144

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$ **(57) Реферат:**

Спосіб вирощування монокристалів $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$ включає компоновку шихти з простих речовин Pb, Ga, Ge, S відповідно до стехіометричного складу, синтез та вирощування монокристалів вертикальним методом Бріджмена-Стокбаргера. Синтез і ріст монокристалу поєднані в одному кварцовому контейнері із зародковою камерою. При цьому попередній синтез сплаву проводять на киснево-газовому пальнику до повного зв'язування сірки, а потім продовжують у ротаційній печі (при обертанні) при 1270-1290 К протягом 20-24 год.

UA 145757 U

UA 145757 U

Корисна модель, що заявляється, належить до матеріалознавства, а саме, до способів отримання монокристалів, які мають напівпровідникові і нелінійно-оптичні властивості та можуть використовуватись в нелінійній оптиці, зокрема у видимому та середньо-інфрачервоному спектральному діапазоні.

Відомий спосіб вирощування монокристалів $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$, в якому для синтезу використовували Pb , Ga , Ge , Se високої чистоти. PbSe та Ga_2Se_3 синтезували із елементів, взятих у стехіометричному відношенні при 1073 і 1173 К відповідно, в запаяних кварцових ампулах, відкачаних до 10^{-2} Па. $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$ синтезували з PbSe (0,160 г, 0,565 ммоль), Ga_2Se_3 (0,211 г, 0,565 ммоль), Ge (0,041 г, 0,565 ммоль) і Se (0,088 г, 1,130 ммоль), подрібнили, ретельно гомогенізували з етанолом в агатовій ступці та пресували у листи. Підготовлені листи поміщали в кварцову ампулу, яку вакуумували до 10^{-2} Па та запаювали. Ампулу поміщали в муфельну піч і нагрівали до 1073 К за 48 годин, витримували при цій температурі протягом 50 год., а потім охолоджували до 573 К з швидкістю 3 К/год., потім швидко охолоджували до кімнатної температури. Отримана велика кількість об'ємних темно-червоних кристалів (вихід на основі Pb близько 90 %) з невеликою кількістю PbGa_2Se_4 , GeSe_2 , що не прореагували. [Zhong-Zhen Luo. $\text{PbGa}_2\text{MSe}_6$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$): Two Exceptional Infrared Nonlinear Optical Crystals/ Zhong-Zhen Luo, Chen-Sheng Lin, Hong-Hua Cui, Wei-Long Zhang, Hao Zhang, Hong Chen, Zhang-Zhen He and Wen-Dan Cheng// Chem. Mater. - 2015. - Vol. 27. - pp. 914-922]. Недоліком цього способу є те, що він не дає можливості отримати великі якісні монокристали $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$.

Найбільш близьким до запропонованого є спосіб отримання монокристалів Pb_2GaSe_4 , в якому полікристалічний PbGa_2Se_4 синтезували двозонним нагріванням: Se підтримують при 700-750 °С, Pb і Ga при 750-800 °С. Тривалість синтезу становила 48-60 год. для маси зразка 0,3 кг. Найвища температура - 900 °С. Синтезований матеріал гомогенізували при температурі 750 ± 1 °С протягом 24-30 год. Кристали PbGa_2Se_4 були вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера в кварцових ампулах, відкачаних до 0,1-0,01 Па. Швидкість кристалізації становила 0,1-0,5 мм/год., температурний градієнт становив 5 °С /мм. [Preparation and Some Properties of High-Purity PbGa_2Se_4 / M. Yu. Rigan// Inorganic Materials. - Vol. 41, № 1. - 2005. - pp. 65-68].

Суттєвим недоліком цього способу є те, що він не дає можливості отримати якісні монокристали $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$ через невідповідність умов синтезу і вирощування для заданого складу монокристалів.

Задачею, на вирішення якого спрямована корисна модель, що заявляється, є отримання великих досконалих монокристалів $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$ шляхом введення нових технологічних операцій та зміни параметрів операцій вже застосованих.

Поставлена задача вирішується таким чином: у відомому способі вирощування монокристалів, який включає компоновку шихти з простих речовин Pb , Ga , Ge , Se відповідно до стехіометричного складу, синтез її в печі ротаційного типу та вирощування монокристалів вертикальним методом Бріджмена-Стокбаргера, згідно з запропонованою корисною моделлю синтез і ріст проводять в одному і тому ж ростовому кварцовому контейнері із зародковою камерою, а процес синтезу і вирощування монокристалів $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$, проводять при наступних параметрах: попередній синтез сплаву на пальнику, синтез в ротаційній печі при 1220-1240 К протягом 20-24 год., температура в зоні росту - 1150-1170 К; температура в зоні відпалу - 820-840 К; градієнт температури в зоні кристалізації - 4-5 К/мм; швидкість росту - 5-6 мм/добу; тривалість відпалу - 200-240 год.; швидкість охолодження - 100-120 К/добу.

Таким чином, у порівнянні з найближчим аналогом, використання в заявленому способі попереднього синтезу на пальнику, синтезу при обертанні в ротаційній печі при 1220-1240 К протягом 20-24 год., температури зони росту і зони відпалу 1150-1170 К і 820-840 К відповідно, швидкості росту 5-6 мм/добу, градієнта температур в зоні кристалізації 4-5 К/мм, тривалості відпалу - 200-240 год., швидкості охолодження - 100-120 К/доба дає можливість вирощувати великі досконалі монокристали $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$.

Якщо не використовувати попередній синтез сплаву на пальнику, то це зумовить застосування тривалішого процесу синтезу та збільшення енергетичних затрат.

При тривалості витримки при синтезі менше 20 год. гомогенізація сплаву та взаємодія між компонентами буде неповною, при тривалості більше 22 год. - призведе до додаткових затрат електроенергії.

Застосування швидкості росту, меншої 5 мм/доба призведе до збільшення часу вирощування, а більшої 6 мм/доба - до отримання полікристалічної булі і розтріскування зразків.

Якщо градієнт температур в зоні кристалізації менше 4 К/мм, то проходить недостатнє дифузне перемішування розплаву, а при більшому 5 К/мм можливе утворення полікристалів.

Якщо час відпалу менше 200 годин, то в кристалі будуть присутні механічні напруги, зменшується оптична неоднорідність, більше 240 годин - збільшується час росту монокристала.

- Спосіб отримання монокристалів $PbGa_2GeSe_6$ ілюструється на наступному прикладі проведення технології його отримання. Складали шихту з високочистих елементарних компонентів Pb, Ga, Ge та S стехіометричного складу. Синтез і ріст були поєднані в одній кварцовій ампулі із зародковою камерою, яку вакуумували і перепаювали. Синтез проводили наступним чином: нагрівання на киснево-газовому пальнику, нагрів в ротаційній печі (при обертанні) 1220-1240 K протягом 20-24 год.; охолодження до кімнатної температури протягом 24 год. Ріст проводили в двозонній печі з постійним температурним профілем. Шихту розплавляли, гомогенізували при 1160-1170 K, ампулу переміщали в сторону низьких температур, закристалізовували 4-5 мм розплаву, рекристалізовували його протягом 100 год., оплавливали 2-3 мм затравки, нарощували на неї монокристал при температурах зони росту і зони відпалу 1150-1170 K і 820-840 K відповідно; градієнт температур на фронті кристалізації 4,6 K/мм; швидкості росту - 5 мм/доба. Відпалювали при 820 K протягом 200 год., охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 120 K/доба. Максимальні розміри монокристала обмежені масою наважки і становили 30 мм в довжину і 20 мм в діаметрі.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- Спосіб вирощування монокристалів $PbGa_2GeSe_6$, що включає компоновку шихти з простих речовин Pb, Ga, Ge, S відповідно до стехіометричного складу, синтез та вирощування монокристалів вертикальним методом Бріджмена-Стокбаргера, який **відрізняється** тим, що синтез і ріст монокристалу поєднані в одному кварцовому контейнері із зародковою камерою, при цьому попередній синтез сплаву проводять на киснево-газовому пальнику до повного зв'язування сірки, а потім продовжують у ротаційній печі (при обертанні) при 1270-1290 K протягом 20-24 год., крім того процес вирощування монокристалів проводять при наступних параметрах:
- температура в зоні розплаву - 1150-1170 K;
 - температура в зоні відпалу - 820-840 K;
 - градієнт температури в зоні кристалізації - 4-5 K/мм;
 - швидкість росту - 5-6 мм/добу;
 - час відпалу - 200-240 годин;
 - швидкість охолодження - 100-120 K/добу.