



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110938** (13) **U**  
(51) МПК (2016.01)  
**C30B 13/00**

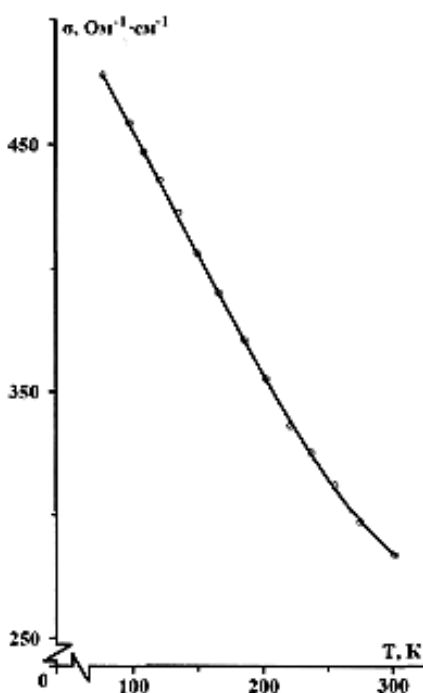
## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2016 04164</b>	(72) Винахідник(и): <b>Козярьський Іван Петрович (UA), Козярьський Дмитро Петрович (UA), Мар'янчук Павло Дмитрович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>15.04.2016</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.10.2016</b>	(73) Власник(и): <b>ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012 (UA)</b>
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.10.2016, Бюл.№ 20</b>	

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО МАТЕРІАЛУ З ОБЕРНЕНО ПРОПОРЦІЙНОЮ ЛІНІЙНОЮ ЗАЛЕЖНІСТЮ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

### (57) Реферат:

Спосіб отримання напівпровідникового матеріалу з обернено пропорційною лінійною залежністю електропровідності від температури включає підготовку вихідних компонентів, до складу яких входять ртуть, індій, сірка, вирощування твердого розчину методом Бріджмена та виготовлення зразків напівпровідникового матеріалу. Крім цього вирощування проводять у співвідношенні, яке визначається стехіометричним складом твердого розчину  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ .



UA 110938 U



Корисна модель належить до технології напівпровідникових матеріалів і може бути використана у напівпровідниковому приладобудуванні.

Відомі способи отримання напівпровідникових матеріалів (наприклад, І.П. Козьярський, Э.В. Майструк, Д.П. Козьярський, П.Д. Марьянчук Кинетические свойства и механизмы рассеяния электронов в кристаллах  $(\text{HgSe})_3(\text{In}_2\text{Se}_3)_x$ , легированных 3d-элементами // Неорганические материалы, 2014. - Т. 50, № 5. - С. 486-490; П.Д. Марьянчук, И.П. Козьярський Магнитные и зонные параметры кристаллов  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{Al}_2\text{S}_3)_x$  ( $x=0,5$ ), легированных марганцем // Изв. вузов. Физика. - 2010. - Т. 53. № 1. - С. 55-60), які включають вирощування твердих розчинів вертикальним методом Бріджмена або методом зонної плавки, де як вихідні компоненти використовують ртуть, індій, алюміній, селен, сірку і марганець.

Найбільш близьким до запропонованого рішення є спосіб отримання напівпровідникового матеріалу (Патент на корисну модель № 104442 МПК С30В 13/00 від 25.01.2016 Спосіб отримання напівпровідникового матеріалу з від'ємним температурним коефіцієнтом електропровідності Козьярський І.П., Козьярський Д.П., Мар'янчук П.Д.), який включає підготовку вихідних компонентів, до складу яких входять ртуть, індій, марганець, сірка, вирощування твердих розчинів методом Бріджмена та виготовлення зразків напівпровідникового матеріалу.

До недоліків прототипу належать малі значення температурного коефіцієнта провідності отриманого напівпровідникового матеріалу.

В основу запропонованого рішення поставлено задачу покращити параметри вирощеного матеріалу шляхом проведення вирощування твердого розчину у співвідношенні, що визначається іншим стехіометричним складом.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання напівпровідникового матеріалу, який включає підготовку вихідних компонентів, до складу яких входять ртуть, індій, сірка, вирощування твердих розчинів методом Бріджмена, виготовлення зразків напівпровідникового матеріалу, згідно з корисною моделлю, вирощування проводять у співвідношенні, яке визначається стехіометричним складом твердого розчину  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ .

Як показали дослідження, використання запропонованого способу забезпечує отримання кристалів  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  з оберненопропорційною лінійною залежністю електропровідності від температури в інтервалі температур  $T=77-300\text{K}$ . Це пояснюється тим, що рухливість носіїв заряду лінійно зменшується із ростом температури, що не є характерними для більшості відомих напівпровідникових твердих розчинів.

Процес отримання напівпровідникового матеріалу, згідно з корисною моделлю, починається з підготовки вихідних компонентів. Для цього у кварцову ампулу поміщали вихідні компоненти: ртуть, індій, сірку, співвідношення яких задається стехіометричним складом вирощуваного твердого розчину. Для синтезу використовували ампули із товстостінного кварцу. Оскільки синтез і вирощування кристалів  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  проводили в одних і тих же ампулах, то останні виготовляли з відтягнутим конічним дном з кутом порядку 30-40 град., що збільшує ймовірність одержання монокристала. Синтез проводили в електричній трубчатій печі. Для прискорення реакції між компонентами, в яких густини сильно відрізняються, і одержання однорідних злитків  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  в процесі синтезу, технологічна установка була обладнана пристроєм для коливального руху пічки з ампулою. Для забезпечення рівномірного нагріву по довжині ампули з шихтою, а також для запобігання руйнуванню пічки у разі вибуху ампули, остання поміщалась в циліндричний контейнер, виготовлений із товстостінної жароміцної нержавіючої сталі. Температуру, при якій проводили синтез і вирощування монокристалів, підбирали експериментально (для кожного складу) з врахуванням діаграм стану для твердих розчинів та сполук, які входять у склад  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ . Температура синтезу складала від 800 до 900 °С в залежності від складу зразків, при цьому необхідно зауважити, що температура шихти під час синтезу піднімалась поступово, з витримками при температурах плавлення та кипіння компонент, що входять до складу твердих розчинів  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ .

Синтезовані сплави використовували для вирощування кристалів  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ . Кристали  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  одержували методом Бріджмена. Поміщену в пічку ампулу повільно нагрівали із швидкістю 20-25 град./год. до температури плавлення  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ . Особливо повільно температуру піднімали в інтервалі  $T=300-400\text{ }^\circ\text{C}$ , в межах якого спостерігається виділення вільної ртуті із злитку. Після витримки при температурі плавлення (~40 годин) ампулу опускали із швидкістю 1-4 мм/год. через градієнт температур ~30 град./см. Температуру при вирощуванні монокристалів стабілізували за допомогою регулятора температури BPT-2 з точністю  $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ .

Значення температурного коефіцієнта провідності представлено в таблиці:

Таблиця

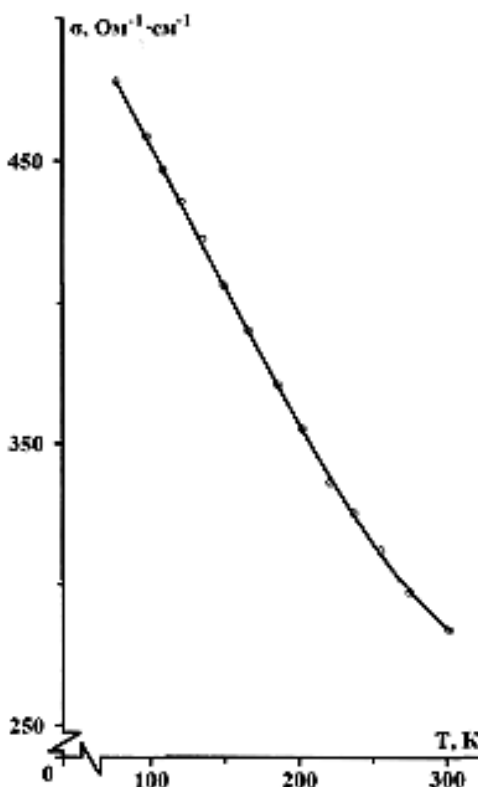
$(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$	$n \cdot 10^{-19}, \text{cm}^{-3}$	T, K	$\sigma, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$ d\sigma/dT , \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
x=0,5	5,8	77	477,7	0,87
		300	283,9	

На отриманих зразках були проведені виміри електропровідності ( $\sigma$ ) та побудовано її температурну залежність (креслення). Результат вимірів для зразка  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  ( $x=0,5$ ) представлений на кресленні

Кристали твердих розчинів  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  мають провідність n-типу (концентрація електронів  $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Наявність великої концентрації електронів в кристалах обумовлена тим, що атоми індію, які заміщують атоми ртуті в підґратці ртуті, є донорами. Дослідження кінетичних коефіцієнтів кристалів проведені в інтервалі  $T=77-300\text{K}$  і  $H=0,5-5 \text{ кЕ}$ . Коефіцієнт Холла ( $R_H$ ) в досліджуваних кристалах не залежить від температури, для різних складів, що вказує на виродження електронного газу.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання напівпровідникового матеріалу з обернено пропорційною лінійною залежністю електропровідності від температури, який включає підготовку вихідних компонентів, до складу яких входять ртуть, індій, сірка, вирощування твердого розчину методом Бріджмена та виготовлення зразків напівпровідникового матеріалу, який **відрізняється** тим, що вирощування проводять у співвідношенні, яке визначається стехіометричним складом твердого розчину  $(3\text{HgS})_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ .



---

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

---

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

---

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