



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **111910** (13) **U**
(51) МПК (2016.01)
C30B 11/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2016 05381	(72) Винахідник(и): Парасюк Олег Васильович (UA), Марушко Лариса Петрівна (UA), Піскач Людмила Василівна (UA), Романюк Ярослав Євгенійович (UA), Лавренюк Зоряна Володимирівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 18.05.2016	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.11.2016	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2016, Бюл.№ 22	(73) Власник(и): СХІДНОЄВРОПЕЙСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ЛЕСІ УКРАЇНКИ, пр-т Волі, 13, м. Луцьк, 43025 (UA)
	(74) Представник: Кужель Емма Вікторівна, реєстр. №144

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ГАММА-ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ, ЩО УТВОРЮЮТЬСЯ У ЧЕТВЕРНІЙ ВЗАЄМНІЙ СИСТЕМІ CuIn, CuGa, Cd II S, Se

(57) Реферат:

Спосіб одержання з розплаву монокристалів гамма-твердих розчинів, що утворюються у четвертій взаємній системі CuIn, CuGa, Cd || S, Se, включає компонування шихти з простих речовин (міді, кадмію, галію, індію, сірки та селену), синтез, кристалізацію, відпал та охолодження до кімнатної температури з використанням горизонтального варіанта методу Бріджмена. Одержання монокристалів проводять у два етапи, при цьому на першому етапі проводять попередній синтез у полум'ї киснево-газового пальника для зв'язування компонентів та гомогенізацію розплаву при 1450-1500 K, обертаючи контейнери протягом 3-5 год., а на другому етапі здійснюють вирощування монокристалів із розплаву зі швидкістю переміщення ампули з розплавом із високотемпературної у низькотемпературну зону 0,5-1 мм/год., при температурному градієнті 1-4 K/мм, крім того довготривалий відпал проводять при 670-870 K протягом 300-500 год., після чого монокристали охолоджують до кімнатної температури зі швидкістю 100-150 K/добу.

UA 111910 U

Корисна модель належить до галузі техніки вирощування досконалих кристалів твердих розчинів на основі напівпровідникових сполук $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}X_2$, а саме - до технології вирощування однорідних напівпровідникових кристалів гамма-твердих розчинів зі структурою сфалериту, що утворюються у четверній взаємній системі CuIn , CuGa , $\text{Cd} \parallel \text{S}$, Se .

Для даного процесу вирощування важливим є врахування особливостей фазових рівноваг у четверній взаємній системі CuIn , CuGa , $\text{Cd} \parallel \text{S}$, Se . У цій системі при 870 K встановлено існування трьох областей твердих розчинів: α -твердих розчинів на основі НТ-модифікацій тернарних сполук зі структурою халькопїриту, β -твердих розчинів на основі кадмій халькогенідів зі структурою вюрциту та γ -твердих розчинів зі структурою сфалериту на основі ВТ-модифікацій CuInSe_2 і CuInS_2 , стабілізованих кадмій халькогенідами до температури відпалу, та фази $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$. Так фазові рівноваги у четверній взаємній системі CuIn , CuGa , $\text{Cd} \parallel \text{S}$, Se проілюстровані на фіг. 1, що додається. Вихідні склади для росту монокристалів з області гомогенності гамма-твердих розчинів вибирали по перерізах " $\text{CuIn}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{Se}_2$ " - 2CdS та " CuCdInSSe_2 " - " CuCdGaSSe_2 " (склади кристалів нанесені на концентраційний трикутник). На фіг. 2 наведено ізотермічний переріз системи CuGaSe_2 - CuInSe_2 - 2CdS при 870 K. Політермічний переріз " $\text{CuIn}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{Se}_2$ " - 2CdS наведено на фіг. 3. При 870 K область гомогенності гамма-твердих розчинів знаходиться в концентраційному інтервалі 23-47 мол. % 2CdS . У цьому інтервалі ліквідус і солідус перерізу представлені лініями початку і завершення первинної кристалізації бета-твердих розчинів на основі кадмій сульфїду зі структурою вюрциту. Гамма-тверді розчини утворюються внаслідок розкладу бета-твердих розчинів нижче лінії солідуса, що ускладнює можливість вирощування монокристалів гамма-твердих розчинів.

Відомий спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів на основі CuInSe_2 методом хімічних транспортних реакцій [S.V. Bodnar, A.P. Bologa, B.V. Korzun. Phase diagram and single crystal growth of the $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ solid solutions. // Kristall und Technik, 1980. - V. 15, № 11], що включає використання йоду, як агента транспорту, концентрація якого є в межах 5-8 мг/см³, використання суміші потрібних сполук CuInS_2 та CuInSe_2 як вихідних матеріалів для формування твердих розчинів; при цьому для вирощування кристалів використовують графітізовані кварцові ампули внутрішнім діаметром 18-22 мм та довжиною 170-180 мм, які, попередньо вакуумувавши та запалявши, поміщають у горизонтальну двозонну піч та підтримують такий режим: температура в реакційній зоні, де знаходиться наважка вихідних речовин, встановлюється в межах 920-780 °C, а в зоні кристалізації - 860-700 °C. Недоліком такого способу є те, що в результаті отримують кристали малих розмірів.

Найближчим аналогом до запропонованої корисної моделі є спосіб вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{CuInSe}_2)_x(\text{ZnSe})_{1-x}$ в концентраційному інтервалі $0,5 \leq x < 1,0$ горизонтальним варіантом методу Бріджмена [И.В. Боднар, В.Ф. Гременок. Выращивание и свойства кристаллов твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_x(\text{ZnSe})_{1-x}$. // Неорганические материалы. - 2003. - Т. 39, № 11], що включає: компонування шихти металічних компонентів (міді, індію, цинку), які поміщають в один кінець кварцової ампули, а в інший - селен у кількості, надлишковій від стехіометрії та необхідній для створення рівноважного тиску над розплавом; синтез твердих розчинів у вакуумованих запаєних кварцових ампулах, які поміщають у двозонну горизонтальну піч, при цьому металічні компоненти знаходяться в "гарячій" зоні печі, де температура на 20-30 K вища температури ліквідусу системи CuInSe_2 - 2ZnSe , а температуру "холодної" зони, де знаходиться селен, підвищують до 870 K зі швидкістю ~100 K/год. та витримують при цій температурі протягом 2 год.; направлену кристалізацію нагрітого до 1000 K розплаву, яку проводять шляхом пониження температури "гарячої" зони до 950-1000 K зі швидкістю ~2 K/год.; гомогенізуючий відпал кристалів при цих температурах протягом 500 год.

Недоліком такого способу є те, що в результаті отримують блочні сплави (розмір блоків 8×5×3 мм).

В основу корисної моделі поставлена задача забезпечення можливості отримання монокристалів гамма-твердих розчинів, склад яких відповідає складові шихти шляхом зміни технологічних операцій та їх параметрів.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі одержання з розплаву монокристалів гамма-твердих розчинів, що утворюються у четверній взаємній системі CuIn , CuGa , $\text{Cd} \parallel \text{S}$, Se , який включає компонування шихти з простих речовин (міді, кадмїю, галїю, індію, сірки та селену), синтез, кристалізацію, відпал та охолодження до кімнатної температури з використанням горизонтального варіанта методу Бріджмена, згідно з корисною моделлю, що заявляється, одержання монокристалів проводять у два етапи, при цьому на першому етапі проводять попередній синтез у полум'ї киснево-газового пальника для зв'язування компонентів та гомогенізацію розплаву при 1450-1500 K, обертаючи контейнери протягом 3-5 год., а на другому етапі здійснюють вирощування монокристалів із розплаву зі швидкістю переміщення

ампули з розплавом із високотемпературної у низькотемпературну зону 0,5-1 мм/год., при температурному градієнті 1-4 К/мм, крім того довготривалий відпал проводять при 670-870 К протягом 300-500 год., після чого монокристали охолоджують до кімнатної температури зі швидкістю 100-150 К/добу. Крім цього попередній синтез, гомогенізацію та вирощування кристалів проводять в одних і тих самих кварцових графітізованих контейнерах з конусоподібним дном.

Синтез, гомогенізація та вирощування кристалу в одному контейнері забезпечує збільшення чистоти кристалу.

Якщо температура розплаву буде меншою ніж 1450 К, то гомогенізація розплаву відбудеться не повністю.

При зменшенні часу гомогенізації не вдасться одержати однорідного розплаву, з якого вирощуються монокристали.

Якщо швидкість переміщення ампули з розплавом із високотемпературної у низькотемпературну зону буде меншою ніж 0,5 мм/год., то це призведе до збільшення часу вирощування монокристалів, а якщо більшою ніж 1 мм/год. - до збільшення кількості дефектів у кристалах.

Якщо в зоні кристалізації підтримувати температурний градієнт, менший ніж 1 К/мм, то дифузійне перемішування розплаву буде неповним, а при значенні температурного градієнта, більшому ніж 4 К/мм, можливим є утворення полікристалів.

При відсутності ізотермічного відпалу утворюються нерівноважні кристали, а використання довготривалого відпалу, при досягненні кристалом ізотермічної зони, забезпечує можливість отримання рівноважних кристалів.

Запропонований інтервал швидкості охолодження убезпечує від розтріскування кристалів.

Спосіб одержання монокристалів гамма-твердих розчинів, що утворюються у четвертій взаємній системі CuIn, CuGa, Cd || S, Se, ілюструється на такому прикладі. Вихідні склади для росту монокристалів вибирають з області гомогенності гамма-твердих розчинів у четвертій взаємній системі CuIn, CuGa, Cd || S, Se по перерізах "CuIn_{0,75}Ga_{0,25}Se₂" - 2CdS та "CuCdInSSe₂" - "CuCdGaSSe₂" (склади кристалів нанесені на концентраційний трикутник). Шихту komponують з простих речовин (міді, кадмію, галію, індію, сірки та селену) і завантажують у графітізовані кварцові контейнери з конусоподібним дном. Контейнери вакуумують та запаюють. Одержання монокристалів проводять у два етапи. На першому етапі контейнери з шихтою нагрівають у полум'ї киснево-газового пальника для зв'язування компонентів та проводять гомогенізацію розплаву при 1470 К, обертаючи контейнери протягом 4 год. у горизонтальній печі з невеликим нахилом (5-10°) з використанням двигуна, з'єданого із ампулою через кварцовий шток. При цьому контейнери розміщують у центрі печі для зменшення впливу радіального градієнта температур. На другому етапі пропускають контейнери з розплавами через температурний градієнт 2 К/мм, зі швидкістю 0,5 мм/год., у низькотемпературну зону. При цьому відбувається кристалізація сплаву. Після досягнення ізотермічної зони при 870 К кристали відпалюють протягом 400 год. та охолоджують до кімнатної температури зі швидкістю 100 К/добу.

В результаті одержують монокристали з такими розмірами: довжина - до 20 мм, діаметр - до 12 мм. Значення ширини забороненої зони кристалів гамма-твердих розчинів четвертої взаємної системи CuIn, CuGa, Cd || S, Se, склади для вирощування яких вибирали по перерізу "CuIn_{0,75}Ga_{0,25}Se₂" - 2CdS, лінійно зростають від 1,16 еВ до 1,32 еВ із збільшенням вмісту CdS. При зміні складу від "CuCdInSSe₂" до "CuCdGaSSe₂" значення ширини забороненої зони кристалів також збільшується. На цих сплавах виявлено провідність р-типу, відповідні дані наведені у таблиці, що додається.

Таблиця

Значення ширини забороненої зони та тип провідності для монокристалів гамма-твердих розчинів системи CuGaSe₂-CuInSe₂-2CdS, вирощених по перерізах "CuIn_{0,75}Ga_{0,25}Se₂'-2CdS та "CuCdInSSe₂'-'CuCdGaSSe₂'

№ кристалу (фіг. 2)	Склад монокристалів	Ширина забороненої зони, еВ	Тип провідності
Переріз "CuIn _{0,75} Ga _{0,25} Se ₂ '-2CdS (вміст 2CdS, мол. %)			
1	26	1,16	р
2	34	1,22	р
3	46	1,32	р

Продовження таблиці

Переріз "CuCdInSSe ₂ "-'CuCdGaSSe ₂ " (вміст "CuCdGaSSe ₂ ", мол. %)			
4	30	1,20	p
5	40	1,25	p

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

5

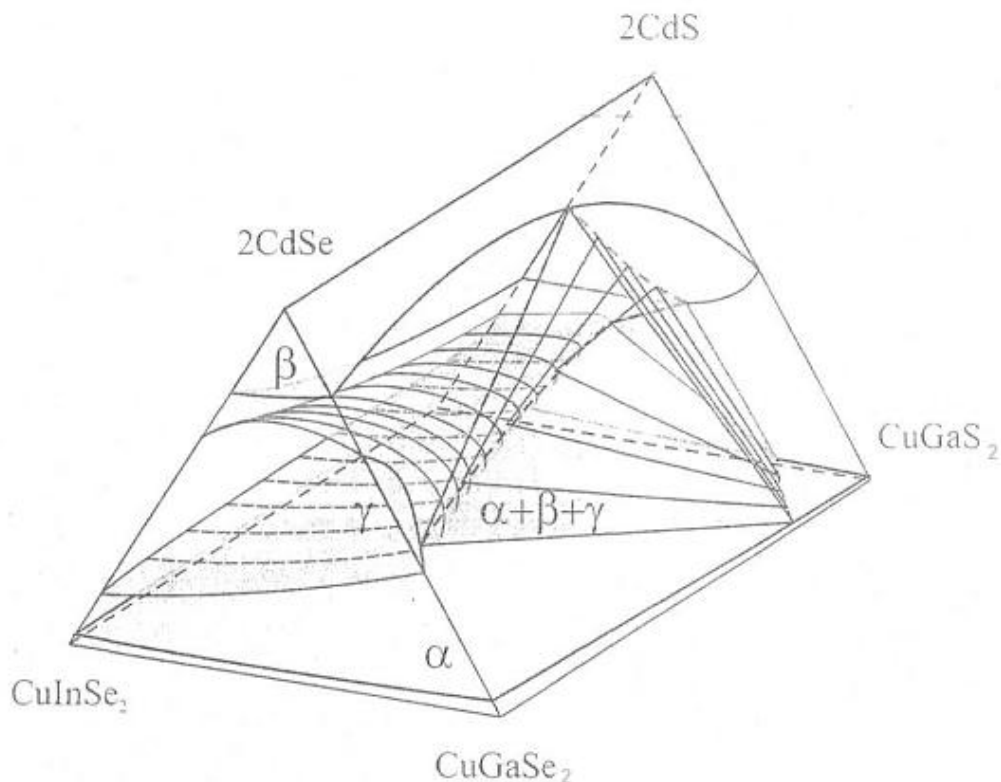
1. Спосіб одержання з розплаву монокристалів гамма-твердих розчинів, що утворюються у четверній взаємній системі CuIn, CuGa, Cd || S, Se, який включає компонування шихти з простих речовин (міді, кадмію, галію, індію, сірки та селену), синтез, кристалізацію, відпал та охолодження до кімнатної температури з використанням горизонтального варіанта методу Бріджмена, який **відрізняється** тим, що одержання монокристалів проводять у два етапи, при цьому на першому етапі проводять попередній синтез у полум'ї киснево-газового пальника для зв'язування компонентів та гомогенізацію розплаву при 1450-1500 К, обертаючи контейнери протягом 3-5 год., а на другому етапі здійснюють вирощування монокристалів із розплаву зі швидкістю переміщення ампули з розплавом із високотемпературної у низькотемпературну зону 0,5-1 мм/год., при температурному градієнті 1-4 К/мм, крім того довготривалий відпал проводять при 670-870 К протягом 300-500 год., після чого монокристали охолоджують до кімнатної температури зі швидкістю 100-150 К/добу.

10

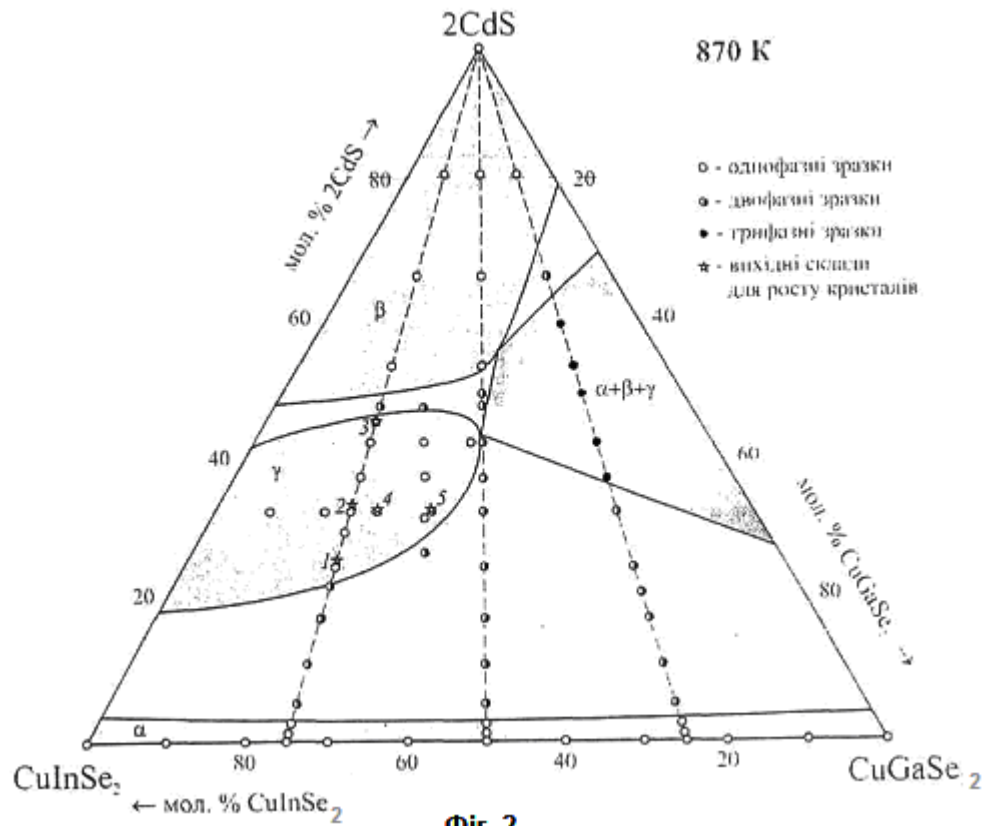
15

20

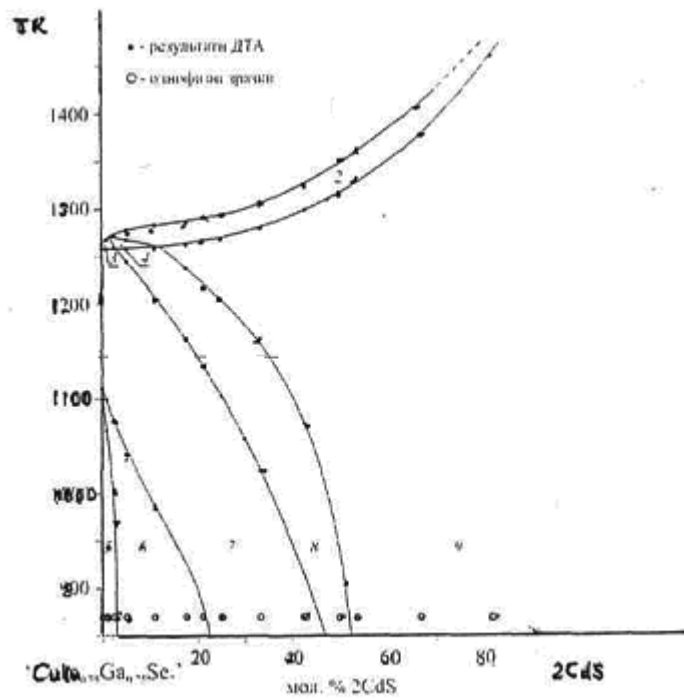
2. Спосіб одержання з розплаву монокристалів гамма-твердих розчинів, що утворюються у четверній взаємній системі CuIn, CuGa, Cd || S, Se, за п. 1, який **відрізняється** тим, що попередній синтез, гомогенізацію та вирощування кристалів проводять в одних і тих самих кварцових графітованих контейнерах з конусоподібним дном.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

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