



УКРАЇНА

(19) UA (11) 62628 (13) U
(51) МПК (2011.01)
С30В 11/00
С30В 29/30 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ СЕЛЕНУ

1

(21) u201100113

(22) 04.01.2011

(24) 12.09.2011

(46) 12.09.2011, Бюл.№ 17, 2011 р.

(72) АЩЕУЛОВ АНАТОЛІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ, МАНИК ОРЕСТ МИКОЛАЙОВИЧ, МАНИК ТЕТЯНА ОРЕСТІВНА, БІЛИНСЬКИЙ-СЛОТИЛО ВОЛОДИМИР РОМАНОВИЧ

(73) ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

(57) 1. Процес отримання монокристалів селену, що складається з етапів заправки наважки, подальшої направленої перекристалізації при температурі $T_1 = 490$ К, який **відрізняється** тим, що додат-

2

ково проводять етап температурного відпалу при температурах, що визначають його напівпровідникові та/або механічні властивості.

2. Процес отримання монокристалів селену за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що його напівпровідникові властивості задають температурним відпалом при температурах $T_2 = 475$ К та/або $T_3 = 465,7$ К.

3. Процес отримання монокристалів селену за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що його механічні властивості задають температурним відпалом при температурах $T_4 = 462,6$ К та/або $T_5 = 453$ К.

Корисна модель належить до технології монокристалів селену, що можуть бути використані у виробництві матеріалів електронної техніки, які застосовуються у приладобудуванні пристроїв та приладів нового покоління.

Відома значна кількість хімічних та фізичних процесів очистки селену [1]. Наприклад, сульфитно-циклічний процес рафінування чорного селену, який заснований на розчиненні елементарного селену в розчинах сульфиду натрію. Його недоліками є громіздкість та багатоопераційність, необхідність додаткової дистиляції для отримання селену високої чистоти. Також відомий процес очистки селену методом рафінування [2]. Він застосовує метод електрокатодного лугування з метою отримання розчинів та їх наступної аерації. Це веде до можливості отримання селену із чистотою 10^{-2} мас. %, що не дозволяє застосовувати його для вирішення задач напівпровідникового матеріалознавства.

Найбільш високочистий селен отримується у випадку застосування процесу, який наведено у прототипі [3]. Він заснований на послідовній взаємодії чорного селену в різних хімічних розчинах. При цьому, він характеризується досить великою складністю, а матеріал не відповідає технологічним вимогам електронної техніки.

Із існуючих аналогів найбільш близьким за технічною суттю є процес отримання кристалів селену, що складається із етапів заправки наважки та

її перекристалізації при температурі 490 К [4]. Кристали селену, що отримуються по вищевказаній технології, характеризуються недостатньою структурною досконалістю при малій величині механічної міцності.

Задачею даної корисної моделі є створення технології монокристалів селену, яка б характеризувалася можливістю отримання злитків з високим ступенем структурної досконалості при збільшених значеннях їх чистоти та механічної міцності.

Вказана задача вирішується тим, що у запропонованому процесі отримання монокристалів селену, який складається з етапів заправки наважки, її направленої перекристалізації при $T_1=490$ К та подальшого температурного відпалу, їх напівпровідникові властивості задаються температурним відпалом при температурах $T_2=475$ К та/або $T_3=465,7$ К, а механічні властивості - при температурах $T_4=462,6$ К та/або $T_5=453$ К.

Відповідність критерію "новизна" запропонованому процесу забезпечує та обставина, що заявлена сукупність ознак не міститься ні в одному з об'єктів існуючого рівня техніки.

В корисній моделі запропоновано принципово нове вирішення процесу отримання монокристалів селену, який складається з етапів заправки наважки, її направленої перекристалізації при температурі $T_1=490$ К та подальшого температурного відпалу, причому їх напівпровідникові властивості задаються температурним відпалом при темпера-

(19) UA (11) 62628 (13) U

турах $T_2=475$ K та/або $T_3=465,7$ K, а механічні властивості - при температурах $T_4=462,6$ K та/або $T_5=453$ K.

Промислове використання запропонованої корисної моделі не вимагає спеціальних технологій і матеріалів, її реалізація можлива на існуючих підприємствах електронного і приладобудівного напрямків.

Великий об'єм досліджень, який був проведений нами, показав, що у випадку прийняття концепції молекулярної моделі селену з гексагональною

елементарною коміркою, він характеризується складною структурою хімічного зв'язку з п'ятьма нееквівалентними компонентами $\varphi_i (1 \leq i \leq 5)$, що визначаються квантовим термодинамічним станом. Це, в свою чергу, обумовлює появу послідовної тонкої структури, температур як їх утворення так і руйнування - ($T_1 - T_5$) та відповідних поліморфних станів селену. Результати теоретичних розрахунків чисельних значень цих температур для селену наведені в таблиці.

Таблиця

	1	2	3	4	5
$\varphi_i (R_i, \text{\AA})$	$\varphi_1(R_1 = 2,396)$	$\varphi_2(R_2 = 3,575)$	$\varphi_3(R_3 = 3,833)$	$\varphi_4(R_4 = 4,0945)$	$\varphi_5(R_5 = 4,363)$
T_i, K	490	475	465,7	462,6	453

Така складна структура цього елемента, поряд з традиційною складовою - металевим характером хімічного зв'язку, обумовлює появу і ковалентної складової. При цьому, слід відмітити, що ковалентна складова хімічного зв'язку, яка визначається температурами (T_2, T_3), обумовлює напівпровідникові властивості кристалів, а металева складова, що визначається температурами (T_4, T_5) - їх механічні властивості.

У зв'язку з такими фізико-хімічними особливостями, нами була запропонована наступна послідовність виконання технологічного процесу отримання монокристалів селену. Вихідний матеріал у вигляді кварцової ампули зі злитком селену марки Se-00, що розташовано у відповідному контейнері з спектрально чистого графіту МПГ - 4, розміщується у стандартній установці зонної плавки та далі, при температурі $T_1=490$ K, проводять процес направленої кристалізації, після чого, в залежності від призначення матеріалу (його застосування в якості елементів оптичної, лазерної, фото-, оптоелектронної, термоелектрики і інших галузей техніки), проводять обраний температурний відпал. Внутрішній об'єм ампули з наважкою, при цьому, заповнений воднем.

Якщо селен призначений для виготовлення відповідних матеріалів напівпровідникової електроніки, то в цьому випадку проводять високотемпературний відпал при температурах $T_2=475$ K та / або $T_3=465,7$ K. Це веде до утворення якісних складових хімічного зв'язку φ_2 та φ_3 , що далі обумовлює високу структурну досконалість отриманих кристалів як селену, так і відповідних матеріалів на їх основі.

У випадку застосування селену для виготовлення матеріалів, які повинні характеризуватися підвищеною механічною міцністю, то крім вищезначеного відпалу проводять ще й додатковий низькотемпературний відпал при температурах $T_4=462,6$ K та / або $T_5=453$ K. Це підвищує якість складових хімічного зв'язку φ_4 та φ_5 , що обумовлює збільшення механічної міцності як монокристалів селену, так і матеріалів на їх основі.

Дослідження ступеня чистоти монокристалів селену, отриманих по відомій та запропонованій нами технології, показали, що ця величина у першому випадку складає $2 \cdot 10^{-2}$ мас. %, а в другому - $6 \cdot 10^{-4}$ мас. %, причому, в останньому випадку механічна міцність селену зросла в 2,5-3 рази.

Запропонований технологічний процес розширює як технологічні можливості селену, так і потенційну базу нових ефектів, що веде до зростання їх практичного застосування при підвищенні їх якісних та кількісних характеристик.

Джерела інформації:

1. Грейвер Т.Н., Зайцева И.Г., Косовер В.М. Селен и теллур. - М: Металлургия, 1977.-296 С.
2. Угорец М.З., Пивоварова Л.С. и др. Исследования по извлечению селена из медеелектролитных шламов методом катодной обработки // Труды ХМИ АН КазССР, Алма-Ата, Наука, 1978. - Т.28. - С.73-90.
3. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. Под. ред. академика И.В. Тананаева. - М.: Высш. школа.-1961.-286 С.
4. Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З., Курдюмов Г.М., Оглоблина И.П. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Изд-во "Химия" 1969.-480С.