



УКРАЇНА

(19) UA (11) 67457 (13) U
(51) МПК (2012.01)
C30B 11/00
C30B 29/30 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ СУРМИ

1

(21) u201108351

(22) 04.07.2011

(24) 27.02.2012

(46) 27.02.2012, Бюл.№ 4, 2012 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 сурми гексагональної або ромбоєдричної модифікації, що складається з етапів заправки наважки та подальшої перекристалізації при заданій температурі розплаву T_p , який

2

відрізняється тим, що значення температури розплаву T_p визначають температурою формування першої складової тонкої структури хімічного зв'язку сурми заданої модифікації.

2. Процес за п. 1, який відрізняється тим, що у випадку сурми гексагональної модифікації температура розплаву $T_p = T_{\text{гекс}}^1$, що задається в інтервалі $903 \leq T_{\text{гекс}}^1 \leq 920\text{K}$.

3. Процес за п. 1, який відрізняється тим, що у випадку сурми ромбоєдричної модифікації температура розплаву $T_p = T_{\text{ромб}}^1$, що задається в інтервалі $929 \leq T_{\text{ромб}}^1 \leq 950\text{K}$.

Корисна модель належить до технології об'ємних кристалів сурми, що далі використовуються у виробництві матеріалів електронної техніки, які застосовуються у приладобудуванні пристроїв та приладів нового покоління.

Відомі процеси створення сурми, за допомогою класичних методів хімічної технології [1] та методом електролізу [2]. Вони дозволяють отримувати сурму певної якості, що далі застосовується у виробництві різних напівпровідникових матеріалів типу A^2B^5 , A^3B^5 , A^5B^5 та A^5B^5 . Фізичні властивості цих кристалів визначаються як ступенем структурної досконалості так і чистотою сурми, які формуються технологічними умовами цих попередніх процесів.

Із існуючих аналогів найбільш близьким за технічною суттю є процес отримання сурми методом горизонтальної зонної перекристалізації, що складається із етапів заправки наважки та її подальшої перекристалізації при температурах 903-950 K [3]. Ця технологія дозволяє отримувати злитки сурми певної якості, які далі застосовуються для виготовлення кристалів CdSb, ZnSb та твердих розчинів CdZnSb. Було виявлено, що їх симетрія, при отриманні, не завжди однозначна. В одному випадку вона відповідає симетрії D_{2h}^{15} , в іншому - C_{2v}^1 . Це

обумовлює низький відсоток виходу гідних вище перелічених матеріалів.

Задачею даної корисної моделі є створення технології сурми, яка характеризується можливістю її отримання із заданим типом симетрії кристалічної ґратки.

Поставлена задача вирішується тим, що у запропонованому процесі отримання сурми, що складається з етапів завантаження наважки та подальшої перекристалізації при заданій температурі розплаву T_p , значення якої визначається температурою формування першої складової тонкої структури хімічного зв'язку цих модифікацій, при цьому у випадку сурми гексагональної модифікації $T_p = T_{\text{гекс}}^1$ задається в інтервалі $903 \leq T_{\text{гекс}}^1 \leq 920\text{K}$, а у випадку сурми ромбоєдричної модифікації температура $T_p = T_{\text{ромб}}^1$ - в інтервалі $929 \leq T_{\text{ромб}}^1 \leq 950\text{K}$.

В корисній моделі запропоновано принципово нове вирішення процесу отримання сурми, що складається з етапів завантаження наважки та подальшої перекристалізації при заданій температурі розплаву T_p , значення якої визначається температурою формування першої складової тонкої структури хімічного зв'язку цих модифікацій, при цьому у випадку сурми гексагональної модифікації

UA (11) 67457 (13) U

$T_p = T_{\text{гекс}}^1$ задається в інтервалі $903 \leq T_{\text{гекс}}^1 \leq 920$ K, а у випадку сурми ромбоєдричної модифікації температура $T_p = T_{\text{ромб}}^1$ - в інтервалі $929 \leq T_{\text{ромб}}^1 \leq 950$ 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 особливостей хімічного зв'язку твердих тіл, який був проведений нами із застосуванням теорій пружності та кристалічної ґратки, привів до висновку, що як прості так і складні хімічні елементи характеризуються наявністю тонкої структури хімічного зв'язку. Це означає, якщо при розгляді динаміки утворення чи руйнування елементарної комірки сурми гексагонального чи ромбоєдричного типу при охолодженні або нагріві відповідно виявилось, що кожна складова тонкої структури хімічного зв'язку цих модифікацій має свою певну температуру утворення чи руйнування.

Що стосується конкретно сурми, то її гексагональна модифікація має дев'ять нееквівалентних складових $\varphi_\ell (1 \leq \ell \leq 9)$, а елементарна комірка сурми ромбоєдричної модифікації характеризується складною структурою хімічного зв'язку з одина-

дцятьма складовими $\varphi_\ell (1 \leq \ell \leq 11)$. Причому, температури утворення як перших так і інших складових мають різні значення. У випадку сурми гексагональної модифікації температура утворення першої складової співпадає з загальновідомою температурою плавлення ($T_{\text{пл}} = T_p = T_{\text{гекс}}^1 = 903$ K) сурми. У випадку сурми ромбоєдричної модифікації температура структуризації першої складової відповідає значенню $T_{\text{пл}} = T_p = T_{\text{ромб}}^1 = 929$ K, що перевищує температуру плавлення сурми, а це означає, що утворення цієї складової відбувається в рідкому стані. Ця технологічна особливість веде до того, якщо значення температури розплаву при перекристалізації сурми знаходиться нижче 929 K, то при охолодженні вона кристалізується у гексагональній модифікації. Якщо температура розплаву в процесі перекристалізації сурми буде перегріта вище температури утворення першої складової ромбоєдричної модифікації, то при охолодженні сурма кристалізується у ромбоєдричній модифікації.

Конкретні чисельні значення характеристичних температур відповідних складових гексагональної та ромбоєдричної сингоній сурми наведені в табл. 1,2.

Таблиця 1

Параметри	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\varphi_\ell(R_\ell, \text{Å})$	$\varphi_1(R_1 = 2,8779)$	$\varphi_2(R_2 = 3,38924)$	$\varphi_3(R_3 = 3,8)$	$\varphi_4(R_4 = 3,92935)$	$\varphi_5(R_5 = 4,307)$	$\varphi_6(R_6 = 5,18)$	$\varphi_7(R_7 = 5,48)$	$\varphi_8(R_8 = 6,26)$	$\varphi_9(R_9 = 6,68)$
T_ℓ, K	903	767	684	660	603	501	474	416	389

Таблиця 2

Параметри	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varphi_\ell(R_\ell, \text{Å})$	$\varphi_1(R_1 = 2,8775)$	$\varphi_2(R_2 = 3,3892)$	$\varphi_3(R_3 = 4,5064)$	$\varphi_4(R_4 = 4,6958)$	$\varphi_5(R_5 = 5,637)$	$\varphi_6(R_6 = 6,4433)$	$\varphi_7(R_7 = 7,9213)$	$\varphi_8(R_8 = 8,662)$	$\varphi_9(R_9 = 9,1884)$	$\varphi_{10}(R_{10} = 9,7034)$	$\varphi_{11}(R_{11} = 12,81)$
T_ℓ, K	929	790	597	576	475	416	337	309	292	276	210

Таким чином, наведені технологічні особливості тонкої структури хімічного зв'язку сурми визначають відповідну технологію її отримання.

У зв'язку з цим, послідовність виконання запропонованого технологічного процесу отримання об'ємних кристалів сурми відповідної модифікації наступна. Вихідний матеріал у вигляді полікристалічного злитку сурми (наприклад марки Sb-000), що розташовано у контейнері з спектрально-чистого графіту МПГ-4, розміщується у ростовій установці (направленої кристалізації або зонної плавки) та далі, при відповідних температурах, проводять процес кристалізації. Якщо необхідна сурма гексагональної модифікації, то температура розплаву в процесі кристалізації задається в інтервалі 903-920 K. Для сурми ромбоєдричної модифікації, температура розплаву задається в інтервалі 929-950 K. Отримані таким чином злитки сурми з чистотою 10^{-4} - 10^{-5} ат. % застосовуються

далі для виготовлення конкретних матеріалів на основі з'єднань A^2B^5 , A^3B^5 , A^5B^5 та A^5B^5 .

Запропонований технологічний процес отримання сурми значно розширює як технологічні можливості матеріалів її основі при різкому зниженні відсотку браку, що утворює потенційну базу нових ефектів, яка розширює межі їх практичного застосування при значному підвищенні їх кількісних і якісних характеристик.

Джерела інформації:

1. Дриц Н.Е. Свойства элементов. - М.: Металлургия, 1985. - 672 с.
2. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. - М.: Наука, 1987. - 222 с.
3. Ащеулов А.А. Фізико-хімічні основи технології оптичних, анізотропних термоелектричних і оптико-термоелектричних матеріалів із антимоніду кадмію. Автореф. дис. д.т.н., Чернівці, 1994. - 47 с.

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

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