



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **87353** (13) **C2**  
(51) **МПК (2009)**  
**C30B 23/00**  
**C30B 29/46 (2009.01)**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

**(54) ПРИСТРІЙ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СПОЛУК  $A^4B^6$ ,  $A^2B^6$  МЕТОДОМ СУБЛІМАЦІЇ**

1

(21) a200709085  
(22) 07.08.2007  
(24) 10.07.2009  
(46) 10.07.2009, Бюл.№ 13, 2009 р.  
(72) КОПИЛ ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, МИКИТЮК  
ПАВЛО ДМИТРОВИЧ  
(73) ІНСТИТУТ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ  
(56) UA 59570 A, 15.09.2003  
US 3682699 A, 08.08.1972  
US 3490961 A, 20.01.1970  
US 4370158 A, 25.01.1983  
SU 1686042 A1, 23.10.1991  
(57) 1. Пристрій для вирощування монокристалів  
твердих розчинів сполук  $A^4B^6$ ,  $A^2B^6$  методом суб-  
лімації, що складається з контейнера для розмі-  
щення наважки вихідних компонентів та високоте-  
мпературної трубчатої печі з внутрішнім  
діаметром, більшим за зовнішній діаметр контей-

2

нера, який **відрізняється** тим, що контейнер  
складається з двох з'єднаних вздовж поздовжньої  
осі симетрії частин, причому торець однієї частини  
з меншим діаметром має капіляр, виведений у  
високотемпературну зону другої частини з біль-  
шим діаметром, у якій розміщується наважка, при  
цьому відношення діаметра капіляра частини кон-  
тейнера з меншим діаметром до внутрішнього  
діаметра частини контейнера з більшим діаметром  
знаходиться в інтервалі  $0,01 \div 0,0075$ .  
2. Пристрій за п. 1, який **відрізняється** тим, що  
хоч одна з торцевих граней високотемпературної  
трубчатої печі має вікно для спостереження за  
ростом кристала.  
3. Пристрій за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим,  
що частини контейнера виготовляються у вигляді  
ампул із кварцового скла.

Винахід відноситься до області технології  
отримання напівпровідникових матеріалів і може  
бути використаний у напівпровідниковій та елект-  
ронній промисловості і кольоровій металургії. Він  
призначений для одержання термоелектричних  
матеріалів на основі PbTe, CdTe заданої якості та  
геометричних розмірів.

Існуючі процеси отримання матеріалів цих  
твердих розчинів використовують такі відомі мето-  
ди, як Бріджмена та паровозовий [1], що дозво-  
ляють отримувати монокристали PbTe, CdTe, в  
яких обов'язково присутні виділення другої фази  
та аеросил.

Із відомих аналогів найбільш близьким за тех-  
нічною суттю є пристрій, що використовується в  
процесі отримання кристалів твердих розчинів  
напівпровідникових сполук  $A^4B^6$ ,  $A^2B^6$  методом  
вирощування з парової фази [2]. Він дозволяє  
здійснювати етапи підготовки наважки, синтезу та  
вирощування монокристалів з парової фази пере-  
сублимацією злитку з більш гарячої частини на  
холодну. Цей процес проводиться у замкнутому  
об'ємі, створеному пристроєм на основі кварцової

ампули одного діаметру. Недоліком такого при-  
строю є значна кількість включень надлишкової  
компоненти та аеросилу.

Тому досить актуальним є створення пристро-  
їв для вирощування, який би дозволяв отримувати  
кристали, вільні від вищевказаних недоліків.

Вказане завдання вирішується тим, що при-  
стрій для вирощування монокристалів твердих  
розчинів сполук  $A^4B^6$ ,  $A^2B^6$  методом сублімації, що  
складається з контейнера для розміщення наваж-  
ки вихідних компонент термоелектричного матері-  
алу та високотемпературної трубчатої печі з внут-  
рішнім діаметром більшим за зовнішній діаметр  
контейнера; контейнер складається з двох, з'єдна-  
них вздовж поздовжньої осі симетрії, частин, при-  
чому торець однієї частини з меншим діаметром  
має капіляр, виведений у високотемпературну  
зону другої частини з більшим діаметром, у якій  
розміщується наважка; відношення діаметрів капі-  
ляра частини контейнера з меншим діаметром до  
внутрішнього діаметра частини контейнера з бі-  
льшим діаметром знаходиться в інтервалі  
 $0,01 \div 0,0075$ , при цьому хоч одна з торцевих гра-

(13) **C2**

(11) **87353**

(19) **UA**

ней високотемпературної трубчатої печі має вікно для спостереження за ростом кристалу, а частини контейнера виготовляються у вигляді ампул із кварцового скла.

Відповідність критерію "новизна" запропонованому пристрою забезпечує та обставина, що заявлена сукупність ознак не міститься в жодному з об'єктів існуючого рівня техніки. До такого висновку нас привів результат великого об'єму фізико-хімічних та технологічних досліджень. І

У винаході запропоновано принципово нове рішення для пристроїв вирощування монокристалів твердих розчинів сполук  $A^4B^6$ ,  $A^2B^6$  методом сублімації, що складається з контейнера для розміщення наважки вихідних компонент термоелектричного матеріалу та високотемпературної трубчатої печі з внутрішнім діаметром більшим за зовнішній діаметр контейнера; контейнер складається з двох, з'єднаних вздовж поздовжньої осі симетрії, частин, причому торець однієї частини з меншим діаметром має капіляр, виведений у високотемпературну зону другої частини з більшим діаметром, у якій розміщується наважка; відношення діаметрів капіляра частини контейнера з меншим діаметром до внутрішнього діаметра частини контейнера з більшим діаметром знаходиться в інтервалі  $0,01 \pm 0,0075$ , при цьому хоч одна з торцевих граней високотемпературної трубчатої печі має вікно для спостереження за ростом кристалу, а частини контейнера виготовляються у вигляді ампул із кварцового скла.

Тому ознака - торець однієї частини з меншим діаметром має капіляр, виведений у високотемпературну зону другої частини з більшим діаметром, у якій розміщується наважка; відношення діаметрів капіляра частини контейнера з меншим діаметром до внутрішнього діаметра частини контейнера з більшим діаметром знаходиться в інтервалі  $0,01 \pm 0,0075$ , при цьому хоч одна з торцевих граней високотемпературної трубчатої печі має вікно для спостереження за ростом кристалу, а частини контейнера виготовляються у вигляді ампул із кварцового скла - забезпечує пристрою, який заявляється, необхідний "винахідницький рівень".

Промислове використання запропонованого винаходу не вимагає спеціальних технологій і матеріалів, його реалізація можлива на існуючих підприємствах електронної і приладобудівної промисловості.

На Фіг.1 представлено схематичну конструкцію одного з можливих варіантів пристроїв для вирощування монокристалів твердих розчинів сполук  $A^4B^6$ ,  $A^2B^6$  методом сублімації, а на Фіг.2 - температурний розподіл, який встановлюється вздовж довжини запропонованого пристрою.

Пристрій для вирощування монокристалів твердих розчинів сполук  $A^4B^6$ ,  $A^2B^6$  методом сублімації, (Фіг.1), складається із ампули 1 з наважкою, яка розташована у високотемпературній зоні "А" трубчатої печі 2 з заданим розподілом темпе-

ратури. Одна з торцевих граней цієї ампули має плоску форму, а друга - з'єднана співвісно вздовж поздовжньої осі з ампулою 3. Ампула 3 має менший діаметр і по своїй довжині розташовується у низькотемпературній зоні "В" печі 2 із заданим значенням температури (Фіг.2). Торцева грань печі 2 містить кварцове вікно 4, за допомогою якого проводиться візуальне спостереження за ростом кристалу 5. Внутрішня торцева грань трубки 3 меншого діаметру виготовлена у вигляді капіляру 6 (Фіг.1), який розташовується у високотемпературній зоні печі 2 із заданим розподілом температури (Фіг.2).

Запропонований пристрій працює наступним чином. У кварцову ампулу діаметром  $d_1=36\text{мм}$ , довжиною  $l_1=200\text{мм}$  з плоскою торцевою гранню розміщували циліндричний злиток із загостреним кінцем синтезованого матеріалу  $\text{Cd-Zn-Te}$  відповідного складу. Далі другу торцеву грань цієї ампули з'єднували по довжині з кварцовою ампулою меншого діаметру ( $d_2=10\text{мм}$ ,  $l_2=150\text{мм}$ ), торцева грань якої, в свою чергу, мала капіляр певних довжини та діаметру ( $d_3=0,36\text{мм}$ ,  $l_3=5\text{мм}$ ).

При розміщенні запропонованого пристрою у зону теплової дії горизонтальної печі з заданим розподілом температури внаслідок поступового випаровування з наступним переносом відповідних елементарних компонентів в кінці циліндричного злитку з загостреним кінцем виростав монокристал  $\text{Cd-Zn-Te}$  відповідного складу. Швидкість його росту складала  $2\text{см}^3/\text{добу}$ . Отримані монокристали мали розмір  $2,5 \times 2,5 \times 4,0\text{ см}$  з густиною дислокацій  $\sim 10^3\text{см}^{-2}$ , обмежених природними гранями, що відповідають площинам (110), (111), (100).

Проведені дослідження показали, що напівширини кривих гойдання для площин відбивання на рентгенограмах  $\text{CuK}_\alpha$  - випромінювання з індексами Міллера (111), (220), (311), (422), (331), отримані відповідно  $25^\circ$ ,  $17,5^\circ$ ,  $13,6^\circ$ ,  $28,8^\circ$ ,  $13,6^\circ$ , при цьому об'ємних; дефектів і механічних напруг не виявлено. Кристали отримувались як n-, так і р-типу провідності з концентрацією носіїв струму  $[D]=3 \cdot 10^{14}\text{см}^{-3}$ , акцепторів  $[A]=1,7 \cdot 10^{15}\text{см}^{-3}$ , при цьому рухливість носіїв складала  $326\text{см}^2/\text{В-с}$ ,  $69\text{см}^2/\text{В-с}$ , відповідно. При відхиленні від заявленого співвідношення в більшу сторону зростали втрати матеріалу через капіляр, а при відхиленні в меншу сторону з'являлись виділення надлишкового компонента у вигляді включень.

#### Література

1. Tamari N., Shtrikman H. Non-seeded growth of larger single  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  crystals on a surface // J. Cryst. Growth. - 1978. - V.43. - P.378-380.
2. Anderzej Szczerbakow, Ken Durose, Self-selecting vapour growth of bulk crystals - Principles and applicability // J.Cryst. Growth. - 2005. - V.51 - P.81-108.

