

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 14710

(13) С1

(46) 2011.08.30

(51) МПК

C 01B 19/00 (2006.01)

C 30B 29/46 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА CuAlTe_2

(21) Номер заявки: а 20091826

(22) 2009.12.21

(71) Заявитель: Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" (ВУ)

(72) Авторы: Корзун Борис Васильевич; Фадеева Елена Александровна; Шелег Александр Устинович; Сობоль Валерий Романович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" (ВУ)

(56) ВУ 10868 С1, 2008.

БОДНАРЬ И.В. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1991. - Т. 27. - № 8. - С. 1762-1763.

KORZUN B.V. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. - 2008. - V. 19. - P. 255-260.

SU 1730216 A1, 1992.

WO 94/27328 A1.

(57)

Способ получения полупроводникового соединения со структурой халькопирита CuAlTe_2 , при котором шихту, содержащую механическую смесь химических элементов Cu, Al и Te в нестехиометрическом соотношении, соответствующем составу $\text{Cu}_{0,1900-0,027y}\text{Al}_{0,2860 + 0,016y}\text{Te}_{0,5240 + 0,011y}$, где y равно 0 или 0,5, помещают в ампулу, нагревают выше температуры плавления, кристаллизуют в печи с температурным градиентом 10-30 К/см путем охлаждения со скоростью 1-10 К/ч или протяжкой ампулы через температурный градиент со скоростью 0,4-0,8 м/ч и осуществляют отжиг при температуре (573 ± 10) К в течение (20 ± 2) часов.

Изобретение относится к области электронной промышленности, в частности полупроводниковому материаловедению, и направлено на получение перспективного для излучателей в ИК области полупроводникового соединения со структурой халькопирита CuAlTe_2 .

Известен способ получения полупроводникового соединения со структурой халькопирита CuAlTe_2 с использованием синтеза из химических элементов [1], который по технической сущности наиболее близок к заявляемому изобретению и выбран в качестве прототипа. Исходные компоненты (медь марки ВЗ, алюминий и теллур В4) в стехиометрических соотношениях, то есть соответствующих составу $\text{Cu}_{0,25}\text{Al}_{0,25}\text{Te}_{0,50}$, загружали в тигель из нитрида алюминия, который помещали в кварцевую ампулу. Подготовленную ампулу (откачанную и запаянную) помещали в вертикальную однозонную печь, в которой температуру повышали со скоростью ~100 К/ч (с вибрацией ампулы) до ~1190 К, и выдерживали в течение 2 ч. Затем температуру понижали до 1000 К и отжигали полученные кристаллы в течение 10 суток.

ВУ 14710 С1 2011.08.30

Недостатком прототипа является то, что при его использовании для получения образующегося по перитектической реакции соединения образование CuAlTe_2 происходит в результате гетерогенной реакции между твердой фазой состава $(\text{Cu}_2\text{Te})_{0,97}(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0,03}$ (первичные выпавшие кристаллы) и жидкостью состава $(\text{Cu}_2\text{Te})_{0,40}(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0,60}$ [2]. Учитывая, что такие реакции протекают очень медленно, для получения однородных образцов соединения со структурой халькопирита CuAlTe_2 необходимо использовать высокие температуры (1000 К) и длительное время отжига (10 суток).

Известен способ получения полупроводникового соединения со структурой халькопирита CuAlTe_2 с использованием синтеза из химических элементов из шихты нестехиометрического состава, который по технической сущности наиболее близок к заявляемому изобретению и выбран в качестве аналога [3]. Рассчитывали навеску исходя из того, что шихта для синтеза полупроводникового соединения CuAlTe_2 содержит химические элементы в нестехиометрическом соотношении, соответствующем составу $\text{Cu}_{0,1900-0,027y}\text{Al}_{0,2860+0,016y}\text{Te}_{0,5240+0,011y}$ с $y = 0,5$, а именно $\text{Cu}_{0,1765}\text{Al}_{0,2940}\text{Te}_{0,5295}$ (ат. дол.: медь 0,1765; алюминий 0,2940; теллур 0,5295). Навеску, состоящую из химических элементов меди, алюминия и теллура, для предотвращения взаимодействия алюминия с материалом ампулы загружали в тигель из нитрида бора и размещали его в кварцевой ампуле. После загрузки ампулу откачивали, запаивали и помещали в вертикальную однозонную печь сопротивления, изготовленную таким образом, что на ее протяжении существует температурный градиент 10-20 К/см. После этого проводили синтез соединения CuAlTe_2 , варьируя скорости нагрева шихты и выдержки при температурах реакций, и с целью получения однородного расплава осуществляли нагрев ампулы до температур, превышающих 1360 К. Кристаллизацию расплава выполняли путем медленного охлаждения всей печи со скоростью 1-10 К/ч ниже температуры перитектической реакции образования CuAlTe_2 (1183 К), при этом нижняя часть расплава, находившаяся при меньшей температуре, закристаллизовывалась в первую очередь. С целью гомогенизации полученного соединения проводили изотермический отжиг при температуре 573 К в течение ~240 часов. По завершении синтеза отключали печь, и охлаждение полученных слитков происходило вместе с печью. Верхнюю часть слитка, закристаллизовавшуюся в последнюю очередь и включающую в себя фазу, соответствующую эвтектическому составу $\text{Cu}_{0,1630}\text{Al}_{0,3020}\text{Te}_{0,5350}/(\text{Cu}_2\text{Te})_{0,35}(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0,65}$, удаляли. Полученное вещество представляло собой однородный по составу слиток без включения дополнительных фаз с размерами отдельных блоков до 3 мм.

Недостатком аналога является то, что при его использовании для получения образующегося по перитектической реакции соединения образование CuAlTe_2 происходит в результате гетерогенной реакции между твердой фазой состава $(\text{Cu}_2\text{Te})_{0,97}(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0,03}$ (первичные выпавшие кристаллы) и жидкостью состава $(\text{Cu}_2\text{Te})_{0,40}(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0,60}$ [2]. Учитывая, что такие реакции протекают очень медленно, то для получения однородных образцов соединения со структурой халькопирита CuAlTe_2 необходимо использовать высокие температуры (1000 К) и длительное время отжига (10 суток).

Задачей настоящего изобретения является сокращение времени синтеза и уменьшение энергозатрат для получения однородных образцов полупроводникового соединения со структурой халькопирита CuAlTe_2 .

Предлагаемый способ получения полупроводникового соединения со структурой халькопирита CuAlTe_2 заключается в том, что шихту, содержащую механическую смесь химических элементов Cu, Al, Te, нагревают выше температуры плавления, кристаллизуют в печи с последующим отжигом.

Новым, по мнению авторов, является то, что кристаллизацию проводят в печи с температурным градиентом 10-30 К/см путем охлаждения со скоростью 1-10 К/ч или протяжки ампулы через температурный градиент со скоростью 0,40-0,80 мм/ч, а отжиг осуществляют при температуре (573 ± 10) К в течение (20 ± 2) часов.

Примеры конкретного применения способа получения полупроводникового соединения со структурой халькопирита CuAlTe_2 .

Пример 1

В тигель из нитрида бора загружали шихту, содержащую механическую смесь химических элементов меди, алюминия и теллура в соотношении, соответствующем формуле $\text{Cu}_{0,1900-0,027y}\text{Al}_{0,2860+0,016y}\text{Te}_{0,5240+0,011y}$ с $y = 0$, а именно $\text{Cu}_{0,1900}\text{Al}_{0,2860}\text{Te}_{0,5240}$ (ат. дол.: медь 0,1900; алюминий 0,2860; теллур 0,5240), а сам тигель помещали в кварцевую ампулу. После загрузки ампулу откачивали, запаивали и размещали в вертикальной печи сопротивления с двумя независимо регулируемые зонами. Длину ампулы подбирали таким образом, что вначале ампула с шихтой находилась в верхней зоне печи, нагреваемой до более высоких температур. После этого проводили синтез, варьируя скорости нагрева шихты и выдержки при температурах реакций, и с целью получения однородного расплава осуществляли нагрев ампулы до температур, превышающих 1360 К. Кристаллизацию расплава выполняли путем протяжки ампулы со скоростью 0,50 мм/ч в нижнюю зону, находящуюся при температуре, меньшей температуры перитектической реакции образования соединения CuAlTe_2 (1183 К). С целью гомогенизации полученного соединения проводили изотермический отжиг при температуре 563 К в течение 22 часов. По завершении отжига отключали печь, и охлаждение полученных слитков происходило вместе с печью. Верхнюю часть слитка, закристаллизовавшуюся в последнюю очередь и включавшую в себя фазу, соответствующую эвтектическому составу $\text{Cu}_{0,1630}\text{Al}_{0,3020}\text{Te}_{0,5350}/(\text{Cu}_2\text{Te})_{0,35}(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0,65}/$, отделяли и удаляли.

Полученное вещество соответствовало составу соединения CuAlTe_2 , а кристаллическая структура - структуре халькопирита, слиток был однофазным по составу без включения дополнительных фаз с размерами отдельных блоков до 3 мм.

Пример 2

В тигель из нитрида бора загружали шихту, содержащую механическую смесь химических элементов меди, алюминия и теллура в соотношении, соответствующем формуле $\text{Cu}_{0,1900-0,027y}\text{Al}_{0,2860+0,016y}\text{Te}_{0,5240+0,011y}$ с $y = 0,5$, а именно $\text{Cu}_{0,1765}\text{Al}_{0,2940}\text{Te}_{0,5295}$ (ат. дол.: медь 0,1765; алюминий 0,2940; теллур 0,5295), а сам тигель помещали в кварцевую ампулу. После загрузки ампулу откачивали, запаивали и помещали в вертикальную однозонную печь сопротивления, изготовленную таким образом, что на ее протяжении существует температурный градиент 10-30 К/см. После этого проводили синтез, варьируя скорости нагрева шихты и выдержки при температурах реакций, и с целью получения однородного расплава осуществляли нагрев ампулы до температур, превышающих 1360 К. Кристаллизацию расплава выполняли путем охлаждения всей печи со скоростью 1-10 К/ч ниже температуры перитектической реакции образования соединения CuAlTe_2 (1183 К), при этом нижняя часть расплава, находившаяся при меньшей температуре, закристаллизовывалась в первую очередь. С целью гомогенизации полученного соединения проводили изотермический отжиг при температуре 583 К в течение 18 часов. По завершении синтеза отключали печь, и охлаждение полученных слитков происходило вместе с печью. Верхнюю часть слитка, закристаллизовавшуюся в последнюю очередь и включавшую в себя фазу, соответствующую эвтектическому составу $\text{Cu}_{0,1630}\text{Al}_{0,3020}\text{Te}_{0,5350}/(\text{Cu}_2\text{Te})_{0,35}(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0,65}/$, отделяли и удаляли.

Полученное вещество соответствовало составу соединения CuAlTe_2 , а кристаллическая структура - структуре халькопирита, слиток был однофазным по составу без включения дополнительных фаз с размерами отдельных блоков до 3 мм.

Преимуществом заявляемого способа получения гомогенных образцов полупроводникового соединения со структурой халькопирита CuAlTe_2 по сравнению с известными способами является сокращение времени синтеза и уменьшение энергозатрат.

BY 14710 C1 2011.08.30

Источники информации:

1. Боднаръ И.В. Выращивание кристаллов и исследование свойств CuAlTe_2 / И.В.Боднаръ, М.В.Боднаръ // Изв. АН СССР. Неорг. Материалы. - 1991. - Т. 27. - № 8. - С. 1762-1763.

2. Phase relations in the $\text{Cu}_2\text{Te} - \text{AlTe}_2$ semiconductor system / B.V.Korzun [et al.]// Journal of Materials Science: Materials in Electronics. - 2008. - V. 19. - No. 3. - P. 255- 260.

3. Корзун Б.В., Фадеева Е.А. Патент BY 10868 C1. Шихта для синтеза полупроводникового соединения CuAlTe_2 , дата подачи - 2006.12.11, дата регистрации - 2008.04.07.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ