



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **46928** (13) **U**
(51) МПК (2009)
С30В 31/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ЛЕГУВАННЯ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ ДОМІШКАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

1

(21) u200907592

(22) 20.07.2009

(24) 11.01.2010

(46) 11.01.2010, Бюл.№ 1, 2010 р.

(72) МАХНІЙ ВІКТОР ПЕТРОВИЧ, КІНЗЕРСЬКА
ОКСАНА ВОЛОДИМИРІВНА, УЛЬЯНИЦЬКИЙ КО-
СТЯНТИН СЕРГІЙОВИЧ(73) ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕР-
СИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

2

(57) Спосіб легування селеніду цинку домішками перехідних металів, що включає підготовку базових підкладинок ZnSe та їх відпал у запаяній ампулі з перехідним металом, який **відрізняється** тим, що відпал проводять при температурі 1473 ± 5 К у вакуумованій до 10^{-4} Торр кварцовій ампулі, в одній частині якої знаходиться підкладка, а в протилежній частині, покритій шаром пірографіту, - елементарний Se та подрібнений перехідний метал з ряду Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

Корисна модель відноситься до технології легування напівпровідникових матеріалів, зокрема, широкозонних II-VI сполук.

В останні роки інтенсивно досліджуються широкозонні II-VI сполуки, які містять елементи з незаповненими 3d-оболонками, до яких відносяться перехідні метали (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co і Ni). Таким напівпровідникам притаманна низка специфічних властивостей, зокрема, внутрішньоцентрові поглинання та люмінесценція, нелінійне пропускання, некомпенсований магнітний момент тощо. Зазначене визначає перспективність використання даних матеріалів у лазерній техніці, оптоелектроніці, спінтроніці, медицині та інших областях науки і техніки [1].

Однією з проблем при створенні базових матеріалів є вибір оптимального способу легування. У першу чергу відмітимо, що на даний час відсутня відтворювана технологія вирощування об'ємних кристалів широкозонних II-VI сполук, представником яких є і ZnSe, з домішками перехідних металів. Головна причина полягає у тому, що введення цих домішок у кристал під час росту викликає неоднорідний розподіл і суттєвий розкид концентрації легуючого елемента по об'єму зразка. У зв'язку з цим лише мала частина великого кристалу може бути використана для виготовлення базових підкладинок з бажаними параметрами. Крім того, такі зразки містять лише один тип 3d-елемента, а зміна останнього вимагає вирощування нового кристалу з іншою домішкою. Зазначених недоліків у деякій мірі позбавлені дифузії з попередньо термічно напленої у вакуумі на підкладку ZnSe плівки Cr

[2] чи Ni [3] або з порошкоподібного Co в атмосфері інертного газу [4]. Натомість розглянуті способи вимагають використання додаткових операцій - стравлювання залишкової металевої плівки або заповнення інертним газом попередньо вакуумованої ампули. Крім того, для нанесення на підкладку плівки деяких перехідних металів (V, Mn, Fe, Co) необхідне використання складних і високовартісних технологій іонного, катодного або магнетронного розпилення [5]. Усунення зазначених недоліків вимагає розробки більш простих технологій легування селеніду цинку 3d-елементами.

Найбільш близьким є спосіб, який включає підготовку базових підкладинок ZnSe та їх відпал [3]. Монокристалічні пластинки селеніду цинку проходили типові стадії механічного та хімічного полірування. Після цього підкладка разом з наважкою порошкоподібного кобальту поміщалась у кварцову ампулу, з якої спочатку відкачувалось повітря, а потім заповнювалась аргоном або гелієм і запаялась. Легування відбувалось шляхом відпалу виготовлених ампул у температурному діапазоні 1103 - 1273 К протягом 5-260 год. У результаті описаної технології автори отримали леговані Co шари ZnSe, товщина яких визначалась температурою T_a і часом t_a відпалу.

Задача даної корисної моделі - розширення номенклатури 3d-елементів і спрощення технології легування за рахунок виключення операції наповнення робочого об'єму ампули інертним газом (аргоном або гелієм), а також зменшення часу відпалу для досягнення необхідної товщини дифузійного шару та збільшення концентрації до-

(19) **UA** (11) **46928** (13) **U**

мішки внаслідок підвищення температури відпалу.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі легування селеніду цинку згідно запропонованого рішення підготовка підкладинок здійснюється шляхом механічної та хімічної обробок, а їх відпал проводять при температурі $1473 \pm 5\text{K}$ у вакуумованій кварцовій ампулі, у якій крім зразка знаходиться також елементарний Se та подрібнений перехідний метал з ряду Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

Нормовані у максимумах спектри люмінесценції вихідних та відпалених підкладинок ZnSe зображено на Фіг.

Апробація запропонованого способу проводилася на підкладках селеніду цинку, типорозміром $4 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$, які вирізалися з об'ємних кристалів ZnSe. Останні були вирощені з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу й у процесі росту спеціально не легувалися ніякими домішками. Підкладки проходили поетапні механічне та хімічне полірування у хромовому травнику ($\text{CrO}_3:\text{HCl}=2:3$), а також ретельну відмивку в деіонізованій воді та фінішну сушку. Якість обробки поверхні контролювалась візуально за появою об'ємної фотолюмінесценції, яка збуджувалася N_2 - лазером. Легування будь-яким 3d-елементом з ряду Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni здійснювалось у відкачаній до 10^{-4} Торр і запаяній кварцовій ампулі. Для запобігання ерозії поверхні підкладинок разом з шихтою перехідного металу завантажувалась також наважка елементарного селену. Крім того, на відміну від інертного газу Se перешкоджає входженню 3d-елемента лише в аніонну підгратку, збільшуючи тим самим ймовірність його входження у катіонні вузли. Зауважимо, що саме така схема заміщення бажана при легуванні II -VI і III - V сполук 3d-елементами. Під час проведення дифузії підкладка та селен і подрібнений перехідний метал (шихта) знаходилися у різних кінцях ампули, а процес проходив в ізотермічних умовах при певній температурі T_a .

Аналіз літератури [5] показує, що всі використовувані перехідні метали мають надзвичайно низький тиск насиченої пари. Оскільки остання фактично визначає розчинність домішки у кристалі, то для забезпечення її високої концентрації бажано вибрати максимально можливу темпера-

туру відпалу T_a^m . Разом з тим, при $T_a > T_a^m$ стінки кварцової ампули стають "прозорими" для сторонніх домішок, які можуть "забруднювати" підкладку. Крім того, кварц частково втрачає свою міцність, внаслідок чого ампула може зазнати руйнації. Таким чином, врахування зазначених факторів дозволяє вважати максимально можливою температурою дифузії для широкого класу перехідних металів (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co і Ni) саме $T_a^m \approx 1473 \pm 5 \text{ K}$. Звернемо увагу на те, що при такій

високій T_a^m деякі з перехідних металів (особливо Mn) можуть взаємодіяти з кварцом. Для запобігання цього процесу та частина ампули, яка містить шихту покривалась тонким шаром пірографіту. Технологія його створення полягає у термічному розкладанні краплі ацетону, попередньо поміщеної у зазначену частину ампули, яку потім вносять на 30-60 с. у полум'я газово-кисневого пальника.

Експериментально встановлено, що після відпалу у присутності перехідного металу базові підкладки змінюють свій жовто-зелений колір на інший, який визначається типом легуючого елемента. У зв'язку з цим границя дифузійного шару чітко спостерігається в оптичному мікроскопі на попередньо зішліфованому торці відпаленої пластинки, що дозволяє вимірювати товщину дифузійного шару d з точністю $\pm 5 \text{ мкм}$. Додатковим підтвердженням утворення дифузійних шарів є також суттєва відмінність спектрів оптичного пропускання та люмінесценції відпалених зразків від аналогічних характеристик вихідних підкладинок, а також тих, що пройшли відпал лише у парі селену. Це ілюструється спектрами люмінесценції вихідних (ZnSe), відпалених лише у Se (ZnSe:Se) і шихті Se+Co (ZnSe:Co,Se) підкладинок ZnSe, Фіг. 1

Дослідні значення товщини дифузійних шарів з різними типами перехідних металів наведено у таблиці при однакових для всіх зразків параметрах

відпалу $T_a^m \approx 1473 \text{ K}$ і $t_a=1 \text{ год}$. Тут же приведено коефіцієнт дифузії D які розраховувалися за відомим виразом [5]

$$D = \frac{d^2}{t_a}, \quad (1)$$

елемент	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
d, мкм	>500	>600	>400	40	>500	150	>400
D см ² /с	$7 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$

З таблиці видно, що при даних умовах величина d для шарів ZnSe:Lo складає $\sim 160 \text{ мкм}$. З іншого боку, для досягнення такої ж товщини дифузійного шару за технологією прототипу при максимальній використаній температурі $T_a \sim 1273 \text{ K}$ тривалість відпалу становить $\sim 70 \text{ год}$. Звернемо також увагу на те, що зниження T_a призведе не лише до зменшення величини d , але й до відповідного зменшення розчинності та концентрації домішки N_d у шарі [5]. У зв'язку з цим слід віддати перевагу відпалу при $T_a \sim 1473 \text{ K}$, оскільки вона забезпечує не тільки максимальні значення N_d ,

але й мінімальний час для досягнення бажаної товщини. При цьому величину t_a легко розрахувати за формулою (1), використавши коефіцієнт дифузії для кожного з перехідних елементів (таблиця) і задавшись необхідним значенням d .

З викладеного вище випливає, що запропонований спосіб призводить не тільки до спрощення технології легування ZnSe перехідними металами порівняно з відомими методами, але й до суттєвого розширення їх типів та зменшення часу дифузії для досягнення необхідної товщини.

Джерела інформації:

1. M. Ziese and M. F. Thornton, eds. Spin Electronics. - Berlin: Springer, 2001, 493 p.

2. Ваксман Ю. Ф., Павлов В. В., Ницук Ю. А., Пуртов Ю. Н., Насибов А. С., Шапкин П. В. Оптическое поглощение и диффузия хрома в монокристаллах ZnSe // ФТП, 2005, т. 39, №4. 7, С. 401-404.

3. Ваксман Ю. Ф., Ницук Ю. А., Яцун В. В. Оптичні властивості плівок і шарів ZnSe:Ni // Матеріали XII міжнародна конференція МКФТТПН - XII

18-23 травня 2009 р., Т.2. с. 25-26, Івано-Франківськ, Україна.

4. Ваксман Ю. Ф., Павлов В. В., Ницук Ю. А., Пуртов Ю. Н., Насибов А. С., Шапкин П. В. Получение и оптические свойства монокристаллов ZnSe, легированных кобальтом // ФТП, 2006, т. 40, В. 7, С. 815-818.

5. Готра З. Ю. Технология микроэлектронных устройств. - М: Радио и связь, 1991, 528 с.

