



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **108145** (13) **U**  
(51) МПК (2016.01)  
**H01L 21/00**  
**H01L 31/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2015 11636</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Махній Віктор Петрович (UA),</b> <b>Сльотов Михайло Михайлович (UA),</b> <b>Сльотов Олексій Михайлович (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>25.11.2015</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>11.07.2016</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ</b> <b>УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА,</b> вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012 (UA)
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>11.07.2016, Бюл.№ 13</b>	

**(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ГЕТЕРОШАРІВ CdTe ГЕКСАГОНАЛЬНОЇ МОДИФІКАЦІЇ**

**(57) Реферат:**

Спосіб виготовлення гетерошарів CdTe гексагональної модифікації, що включає підготовку базової підкладки та її відпал у парі ізовалентної домішки, причому підкладкою слугує пластинка  $\alpha$ -CdSe, відпал якої проводиться у парі Te при температурі 600-900 °С.

UA 108145 U



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

Відомо, що широкозонні II-VI сполуки можуть кристалізуватись в кубічній ( $\beta$ ) або гексагональній ( $\alpha$ ) структурах, стабільність якої визначається енергією  $U$  утворення ґратки. Для телуриду кадмію  $U_{\beta} > U_{\alpha}$ , внаслідок чого об'ємні кристали цієї сполуки мають стабільну у часі кубічну структуру. З іншого боку, оскільки різниця  $\Delta U = U_{\beta} - U_{\alpha}$  невелика, то в плівках або шарах CdTe при певних умовах їх отримання часто спостерігається наявність обох фаз або переважаючої  $\alpha$ -модифікації. Відмітимо, що різні епітаксійні методи, які обговорюються в роботі [1], дозволяють синтезувати плівки  $\alpha$ -CdTe лише при низьких температурах підкладки ( $T_n \approx 300^\circ\text{C}$ ), причому їх товщина  $d$  не перевищує 0,3 мкм. Збільшення ж  $d$ , а також підвищення  $T_n$ , викликає зростання частки більш стабільної кубічної структури. Звернемо також увагу на те, що тонкі ( $d \leq 0,3$  мкм) плівки  $\alpha$ -CdTe переходять з часом у  $\beta$ -CdTe навіть при кімнатних температурах. Таким чином, широко розповсюджені епітаксійні методи вирощування не можуть забезпечити отримання плівок або шарів достатньої товщини зі стабільною у часі гексагональною модифікацією.

Зазначені недоліки можна усунути шляхом використання методу ізовалентного заміщення (ІВЗ). У ньому, на відміну від інших способів вирощування гетерошарів, останні "ростуть" у глибину підкладки [2]. Тому вона визначає кристалічну структуру гетерошару. Отже, для синтезу шарів  $\alpha$ -CdTe бажано використовувати підкладки, до яких входять Cd або Te. Оскільки при даній технології один з атомів базової бінарної сполуки АВ заміщується іншим ізовалентним елементом С, що входить до утвореного гетерошару, то його хімічний склад буде визначатись температурою синтезу  $T_a$ . При цьому залежно від величини  $T_a$  може утворюватись нова бінарна сполука АС (чи СВ) або твердий розчин  $AC_xB_{1-x}$  ( $A_{1-x}C_xB$ ). У зв'язку з цим актуальним є встановлення оптимальних температурних режимів виготовлення гетерошарів бінарного складу АС (чи СВ), у тому числі й  $\alpha$ -CdTe.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, є метод отримання гетерошарів селеніду кадмію кубічної модифікації ( $\beta$ -CdSe) на підкладках телуриду кадмію з тією ж кристалічною структурою, тобто  $\beta$ -CdTe [3]. Підкладки проходили поетапне механічне та хімічне полірування у розчині  $K_2Cr_2O_7:H_2O:HNO_3=4:20:10$ , а також відмивку в дистильованій воді та сушіння. Гетерошари  $\beta$ -CdSe створювались ізотермічним відпалом підкладок  $\beta$ -CdTe у насиченій парі селену. Процес проходив у відкачаній до  $10^{-4}$  Торр і запааній кварцовій ампулі, розташованій у резистивній печі, температуру якої можна було змінювати у межах  $500-1000^\circ\text{C}$ . Час для всіх температур відпалу був однаковий і становив 1 год. Проте зазначені дії дозволяють отримувати гетерошар тільки кубічної модифікації і не звідки не впливає, що вказана послідовність дій дозволить отримати гексагональну модифікацію.

Задача даної корисної моделі - виготовлення стабільних у часі гетерошарів  $\alpha$ -CdTe. Поставлена задача вирішується тим, що у способі виготовлення гетерошарів  $\alpha$ -CdTe згідно з корисною моделлю, підкладка  $\alpha$ -CdSe відпалюється у насиченій парі Te при  $T_a=600-900^\circ\text{C}$ .

На кресленні зображено типові спектри диференційного відбивання базових підкладок  $\alpha$ -CdSe (1) і гетерошарів  $\alpha$ -CdTe (2) при 300 К.

Апробація запропонованого способу проводилась на підкладках розміром  $4 \times 4 \times 1$  мм<sup>3</sup>, які були вирізані з об'ємних кристалів  $n$ -CdSe гексагональної модифікації. Технологія підготовки підкладок була аналогічна до тієї, що описана у прототипі [3]. Підкладки разом з наважкою елементарного Te розміщались у кварцовій ампулі, яка відкачувалась до  $10^{-4}$  Торр і запаювалась. Гетерошари утворювались шляхом ізотермічного відпалу ампул у печі при температурах  $T_a=600-900^\circ\text{C}$ , причому час відпалу  $t_a$  для всіх  $T_a$  був однаковий і становив 1 год.

Дослідження показали, що у результаті відпалу на поверхні підкладки утворюється нова хімічна сполука, що підтверджується аналізом диференційних спектрів оптичного відбивання  $R'_{\omega}$ , кресл. Як видно з наведених даних,  $R'_{\omega}$  являють собою криві з трьома максимумами, найбільш низькоенергетичні з яких відповідають ширинам заборонених зон  $E_g$  селеніду кадмію ( $\sim 1,75$  еВ, крива 1) і телуриду кадмію ( $\sim 1,56$  еВ, крива 2) гексагональних модифікацій [3]. Додатковим підтвердженням утворення шару  $\alpha$ -CdTe є також наявність на кривій 2 ще двох максимумів при  $\hbar\omega > E_g$ . Вони зумовлені розщепленням за рахунок кристалічного поля  $\Delta_{cr}$  і спин-орбітальної взаємодії  $\Delta_{so}$ , що є характерним для кристалів з гексагональною структурою. Звернемо увагу на те, що енергетичні положення максимумів кривої 2 не залежать від температури відпалу при її зміні в діапазоні  $600-900^\circ\text{C}$ . Підвищення  $T_a$  викликає ерозію поверхні підкладки, а при  $T_a < 600^\circ\text{C}$  поверхня має острівцеву структуру, у зв'язку з чим, оптимальними температурами відпалу можна вважати  $600-900^\circ\text{C}$ . Зауважимо також, що товщина гетерошару  $\alpha$ -CdTe при  $t_a=1$  год. становила декілька мікрометрів навіть при найменшій  $T_a$ . Крім того, дослідження показали, що форма і положення максимумів на кривих  $R'_{\omega}$  шарів  $\alpha$ -

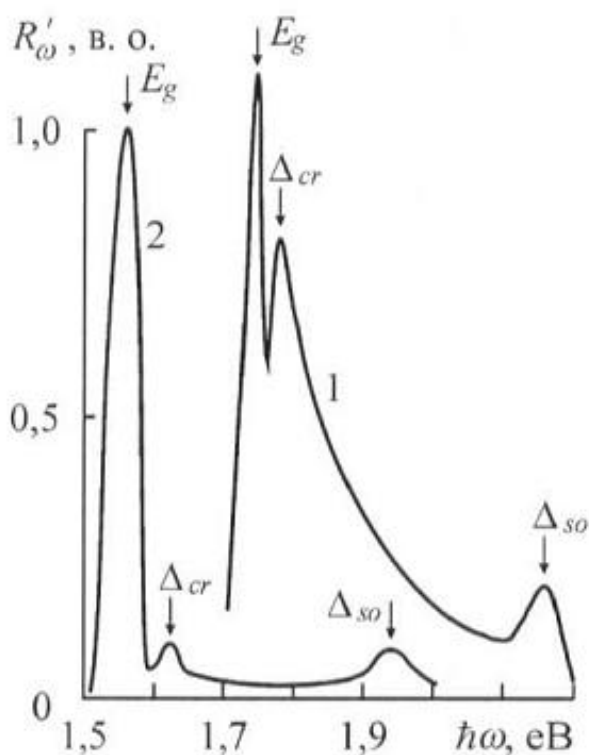
CdTe залишаються незмінними при багатократному термоцилюванні в межах 20-200 °C та зберіганні зразків протягом року.

Джерела інформації:

1. Калинин И.П., Алексовский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений  $A^{II}B^{VI}$ . - Ленинград. Изд-во Ленинград. ун-та, 1978. - 310 с.
2. Махній В.П. Фізика і хімія точкових дефектів у напівпровідниках. - Чернівці: Чернівецький нац. ун-т., 2014. - 216 с.
3. Махній В.П. Спосіб виготовлення гетероструктур CdSe/CdTe методом ізовалентного заміщення// Патент України на корисну модель № UA 67793, Бюл. № 5, 12.03.2012.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб виготовлення гетерошарів CdTe гексагональної модифікації, що включає підготовку базової підкладки та її відпал у парі ізовалентної домішки, який **відрізняється** тим, що підкладкою слугує пластинка  $\alpha$ -CdSe, відпал якої проводиться у парі Te при температурі 600-900 °C.



Комп'ютерна верстка О. Рябко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601