



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107292** (13) **U**
(51) МПК (2016.01)
C30B 25/00
C30B 31/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 12805	(72) Винахідник(и): Махній Віктор Петрович (UA), Кінзерська Оксана Володимирівна (UA), Сенко Ілля Михайлович (UA)
(22) Дата подання заявки: 24.12.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.05.2016	(73) Власник(и): ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.05.2016, Бюл.№ 10	

(54) СПОСІБ ЛЕГУВАННЯ КРИСТАЛІВ ZnSe<Te> РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ

(57) Реферат:

Спосіб легування кристалів ZnSe<Te> рідкісноземельними елементами включає відпал напівпровідникових пластин у вакуумованій до 10^{-4} Торр кварцовій ампулі при температурі 1400 ± 10 К. Відпал пластин ZnSe<Te> товщиною d проводять у присутності елементарного селену та подрібненого рідкісноземельного металу (ітербію або гадолінію) протягом часу t_a , який розраховується за формулою $t_a \geq 4 \cdot 10^6 \cdot d^2$, с, де d – вимірюється в см.

UA 107292 U

Корисна модель належить до області технології виготовлення напівпровідникових матеріалів, призначених, зокрема, для використання у силовій оптиці інфрачервоного діапазону.

Селенід цинку є унікальним матеріалом для інфрачервоної (ІЧ) сигової оптики внаслідок високої температури плавлення, стійкості до дії атмосфери, механічної міцності та значного (50-60 %) пропускання у широкому інтервалі довжин хвиль $\lambda=0,5-20$ мкм [1]. Крім того, особливістю ZnSe є також його прозорість у видимому діапазоні, що суттєво спрощує юстирування оптичних систем з елементами на базі цього матеріалу порівняно з аналогічними на основі Ge, GaAs і CdTe. Зауважимо, що високі оптичні характеристики притаманні лише високочистотному монокристалічному ZnSe, який, на жаль, має низьку стійкість до дії різних типів іонізуючих випромінювань і потужних лазерних потоків. Її можна суттєво підвищити шляхом введення в матеріал ізовалентної домішки, що було успішно реалізовано для кристалів ZnSe<Te>, які характеризуються високими термічною і радіаційною стійкостями, а також часовою стабільністю [2]. Недоліком таких кристалів є практично нульове пропускання при $\lambda \geq 6$ мкм, що унеможливує їх використання в одних з найбільш поширених системах сигової ІЧ-оптики, які містять CO₂-лазер ($\lambda_m=10,6$ мкм). Таким чином, пошук способів збільшення прозорості кристалів ZnSe<Te>, в околі робочої довжини хвилі λ_m при збереженні їх термічної та радіаційної стійкостей є актуальною науково-технічною задачею.

Одним із шляхів вирішення даної проблеми - "очищення" матеріалу введенням у нього відповідних домішок, зокрема рідкісноземельних елементів. Основним недоліком відомого способу "очищення" селеніду цинку шляхом легування кристалів "томами ітербій (Yb) у процесі росту [3] є принципова неможливість його використання для уже вирощених реальних кристалів будь-якого напівпровідникового матеріалу, у тому числі й ZnSe<Te>. Цього позбавлений метод дифузії [4], який дозволяє створювати леговані області будь-якої площі та товщини, у тому числі усього об'єму підкладки.

Найближчим аналогом до способу, що заявляється, є технологія, яка полягає в наступному [5]. На поверхню пластин кремнію n-типу (діаметром ~ 10 мм і товщиною $\sim 0,4$ мм) напильовалась плівка металічного Yb (джерело дифузії), після чого зразки відпалювались на повітрі або в евакуйованій до 10^{-4} Торр, або в евакуйованій та заповненій аргонем ампулах при температурах $T_a \approx 1400-1500$ К протягом $t_a \approx 5-72$ год. Після відпалу зразки багаторазово відмивались у плавиковій кислоті, царській горілці, а також у киплячій суміші H₂O₂:HCl, що дозволяє практично повністю видалити залишки плівки Yb з поверхні пластини. Натомість, розглянутий спосіб вимагає використання додаткових операцій - стравлювання залишкової металічної плівки або заповнення аргонем попередньо вакуумованої ампули. Крім того, для нанесення на підкладку плівки рідкісноземельного металу необхідне достатньо складне і вартісне обладнання. І нарешті, проведення дифузії на повітрі при згаданих T_a для ZnSe, на відміну від Si, у принципі неможливе, оскільки за даних умов він перетворюється в оксид цинку [6]. Усунення зазначених недоліків вимагає розробки інших способів легування кристалів селеніду цинку рідкісноземельними елементами.

В основу корисної моделі поставлена задача отримання кристалів ZnSe<Te> з високим пропусканням на довжині хвилі 10,6 мкм за рахунок зміни складу джерела дифузії та його просторового розташування відносно зразка.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі легування кристалів ZnSe<Te> рідкісноземельними елементами легуюча домішка вводиться в кристал шляхом дифузії з парової фази при температурі 1400 ± 10 К в евакуйованій до 10^{-4} Торр кварцовій ампулі, у якій, крім зразка, знаходиться також елементарний Se та подрібнений рідкісноземельний елемент ітербій (Yb) або гадоліній (Gd).

Спектри оптичного пропускання вихідних та легованих рідкісноземельними елементами Yb і Gd підкладок ZnSe<Te> зображено на графічному зображенні.

Апробація запропонованого способу проводилась на пластинах товщиною ~ 1 мм, вирізаних з об'ємного кристалу ZnSe<Te> діаметром ~ 15 мм. Останній був вирощений з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу і легований у процесі росту ізовалентною домішкою Te. Пластини проходили поетапно механічне та хімічне полірування у травнику складу CrO₃:HCl=2:3, а також ретельну відмивку в дистильованій воді та фінішне сушіння. Якість обробки поверхні контролювалась візуально за появою об'ємної оранжевої люмінесценції (характерної для кристалів ZnSe<Te> [2]), яка збуджувалась N₂-лазером. Легування Yb або Gd здійснювалось у відкачаній до 10^{-4} Торр і запаєній кварцовій ампулі. Для запобігання ерозії поверхні пластин разом з подрібненим рідкісноземельним елементом завантажувалась також наважка елементарного селену. Крім того, Se також перешкоджає входженню рідкісноземельного елемента в аніонну підгратку, збільшуючи тим самим ймовірність його

входження у цинкові вузли (катіонна підгратка). Зауважимо, що саме така схема заміщення залишає в катіонних вузлах атоми ізовалентної домішки Te, не змінюючи при цьому викликані нею термічну і радіаційну стійкості матеріалу.

Під час проведення дифузії пластина і джерело дифузії (селен і подрібнений рідкісноземельний елемент) знаходились у різних кінцях ампули, а процес відбувався в ізотермічних умовах. Температура відпалу T_a вибиралась з врахуванням наступних факторів. З одного боку, вона має бути якомога вищою для забезпечення максимальної концентрації N_d легуючої домішки при мінімальному часі t_a однорідного легування всієї товщини пластины. Натомість, при перевищенні T_a деякого максимального значення стінки кварцової ампули стають "прозорими" для сторонніх домішок, які можуть "забруднювати" підкладинку. Крім того, кварц частково втрачає свою міцність, внаслідок чого ампула може зазнати руйнації. Врахування цих факторів дозволяє вважати оптимальною температурою дифузії $T_a = 1400 \pm 10$ K. Зауважимо також, що для запобігання взаємодії рідкісноземельних елементів з кварцом та частина ампули, яка містила джерело дифузії, покривалась зсередини тонким шаром пірографіту.

Виявлено, що після відпалу базові пластини змінюють свій колір з жовто-оранжевого на світло-сірий, що дозволяє не лише знайти за допомогою оптичного мікроскопа товщину дифузійного шару d , але й оцінити коефіцієнт дифузії D за відомою формулою $D \approx d^2/t_a$ [4]. Експериментальні значення D для вибраних домішок Yb і Gd виявились близькими і становлять $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Оцінка часу дифузії на відстань половини товщини пластины ($d \approx 0,5$ мм), оскільки дифузія проходить з усіх сторін зразка, приводить до величини 2,5 год. Відмітимо, що час, який необхідний для однорідного легування пластины ZnSe<Te> будь-якої товщини d при $T_a \approx 1400$ K легко знайти по формулі $t_a \approx 4 \cdot 10^6 \cdot d^2$, с.

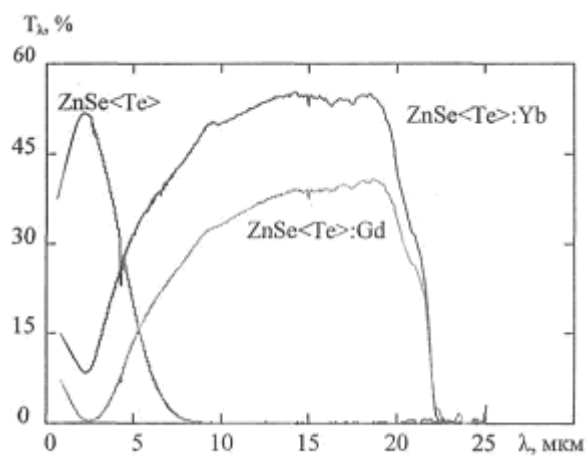
Звернемо також увагу на те, що поверхня відпалених пластин залишається дзеркальною і не містить слідів дифузанта. У зв'язку з цим, зразки можуть використовуватись для подальших досліджень без будь-яких додаткових обробок, які є обов'язковими для прототипу [5]. Спектри оптичного пропускання T_λ всіх об'єктів досліджень в абсолютних одиницях наведено на графічному зображенні, з якої видно, що легування пластин ZnSe<Te> домішками Yb і Gd відновлює T_λ до значень 35-50 %, які є типовими для бездомішкових кристалів ZnSe. Натомість, перші з них мають більш високі термічну та радіаційну стійкості завдяки присутності ізовалентної домішки Te [2].

Джерела інформації:

1. Гавришук Е.М., Яшина Э.В. Оптические элементы из сульфида цинка и селенида цинка для инфракрасной техники. // Оптический журнал, 2004, Т.71, №12, С. 24-31.
2. Рыжиков В.Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений A^nB^{VI} . Получение, свойства, применение. М:НИИТЭХИМ, 1989, 123 с.
3. Иванов Г.Н., Касиян В.А., Недеогло Д.Д. Электрические и люминесцентные свойства монокристаллов ZnSe, легированных иттербием. // ФТП, 1995, Т.29, В.4, С.621-626.
4. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств. - М.: Радио и связь, 1991, 528 с.
5. Назыров Д.Э. Диффузия иттербия в кремнии. // ФТП, 2003, Т.37, В.9, С.1056-1057.
6. Хуснутдинов С.В. Фізичні властивості гетерошарів оксиду цинку. // Дис. канд. фіз.-мат. наук, Чернівці: 2010, 158 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб легування кристалів ZnSe<Te> рідкісноземельними елементами, що включає відпал напівпровідникових пластин у вакуумованій до 10^{-4} Торр кварцовій ампулі при температурі 1400 ± 10 K, який **відрізняється** тим, що відпал пластин ZnSe<Te> товщиною d проводять у присутності елементарного селену та подрібненого рідкісноземельного металу (ітербію або гадолінію) протягом часу t_a , який розраховується за формулою $t_a \geq 4 \cdot 10^6 \cdot d^2$, с, де d - вимірюється в см.



Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

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