



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **76470** (13) **U**
(51) МПК (2013.01)
C30B 31/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2012 05882	(72) Винахідник(и): Махній Віктор Петрович (UA)
(22) Дата подання заявки: 14.05.2012	(73) Власник(и): ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА,
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.01.2013	вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.01.2013, Бюл.№ 1	

(54) СПОСІБ ЛЕГУВАННЯ КРИСТАЛІВ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ

(57) Реферат:

Спосіб легування селеніду цинку включає механічну і хімічну обробки підкладинок та їх відпал. Відпал підкладинок проводять у присутності наважки олова Sn та подрібненої шихти ZnSe при температурі 850 ± 50 °C.

UA 76470 U

Корисна модель належить до галузі технології виготовлення напівпровідникових матеріалів, призначених, зокрема, для використання у короткохвильовій оптоелектроніці.

Завдяки великій ширині забороненої зони ($E_g \approx 2,7$ еВ при 300 К) селенід цинку може бути основою люмінесцентних джерел випромінювання у малоосвоєному синьо-блакитному діапазоні спектра. Разом з тим, отримання низькоомних підкладинок ZnSe з переважаючою випромінювальною рекомбінацією у зазначеній спектральній області продовжує залишатись актуальною задачею. Підвищення електропровідності та частки крайового випромінювання зазвичай вирішується відпалом кристалів у розплавах Zn, Zn+Al [1] або Zn+Sn, Zn+Pb [2]. Однак цей спосіб вимагає використання зразків великих розмірів внаслідок їх часткового розчинення у розплаві. У зв'язку з цим для досягнення однорідного розподілу власного та легуючого елементів по об'єму кристала необхідні великі (20÷100 годин) часи відпалу. Крім того, даний метод абсолютно не придатний для створення локальних областей з необхідними параметрами на пластинах великої площі. Зазначених недоліків позбавлене легування кристалів шляхом дифузії з парової фази [3], що дозволяє отримувати тонкі шари будь-якої типології, які, зазвичай, є активними областями оптоелектронних приладів.

Найбільш близькою до способу, що заявляється, є технологія легування селеніду цинку, яка описана в роботі [4]. Високоомні підкладинки ZnSe відпалюють у парі Zn і Al при температурах 900÷1100 °С, після чого при 300 К вони мають досить високу (10^{-1} - 10 Ом⁻¹ • см⁻¹) електронну провідність. Спектри фотолюмінесценції в області кімнатних температур містять червоно-оранжеву та жовто-зелену смуги з максимумами $\hbar\omega_m$ при 1,9 і 2,1 еВ відповідно. Відносна частка останньої зростає більше ніж у три рази порівняно з першою смугою при збільшенні тиску пари Zn від 0,15 до 1,5 атм. Натомість, у всіх відпалених зразках при 300 К відсутня крайова блакитна смуга випромінювання.

Задача корисної моделі - отримання низькоомних шарів селеніду цинку з домінуючою блакитною смугою люмінесценції за рахунок зміни технологічних параметрів - легуючого елемента та температури дифузії.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі легування селеніду цинку, згідно із корисною моделлю, підготовка підкладинок здійснюється шляхом механічної та хімічної обробок, а їх відпал проводиться у присутності наважки олова Sn і подрібненої шихти ZnSe при температурі 750-950 °С.

На фіг. 1 наведено типовий спектр люмінесценції зразка ZnSe стехіометричного складу до (1) і після відпалу у парі Sn (2). У таблиці приведені відносні інтенсивності червоно-оранжевої і блакитної I_B смуг випромінювання для різних базових підкладинок селеніду цинку. Фіг. 2 ілюструє залежність інтенсивності блакитної смуги від температури відпалу для кристалів ZnSe стехіометричного складу.

підкладинка	ZnSe	ZnSe<Zn>	ZnSe<Te>
I _R , в.о.	0,5	0,2	1
I _B , в.о.	1	1	0,3

Апробація запропонованого способу проводилась на підкладинках селеніду цинку типорозміром 4×4×1 мм³, які вирізались з об'ємних кристалів трьох типів. Всі вони були вирощені методом Бріджмена, проте перші з розплаву стехіометричного складу (ZnSe), другі з надлишковим цинком (ZnSe<Zn>), а треті з ізовалентною домішкою телуру (ZnSe<Te>). Підкладинки проходили поетапні механічне та хімічне полірування у травнику CrO₃:HCl=2:3, відмивку у дистильованій воді та фінішну сушку. Якість обробки поверхні пластинок контролювалась по появі об'ємної люмінесценції, яка збуджувалась азотним лазером типу ЛГІ-21. Типовий спектр випромінювання базових підкладинок наведено на фіг. 1, з якого видно, що він складається з двох смуг - червоно-оранжевої (R) і блакитної (B). Співвідношення між інтенсивностями смуг залежить від типу кристалу, і наведено у таблиці. Кожна з підкладинок ZnSe разом з наважкою Sn і подрібненою шихтою селеніду цинку стехіометричного складу поміщались у кварцову ампулу, яка відкачувалась до залишкового тиску ~10⁻⁴ Торр і запаювалась. Відпал проводився в ізотермічних умовах у діапазоні 750-950 °С на протязі 60 хвилин, причому підкладинка і наважка разом з шихтою знаходились у протилежних кінцях ампули. Шихта ZnSe, створюючи надлишковий тиск, запобігає ерозії поверхні пластин під час проведення процесу дифузії.

Отримані у результаті відпалу поверхневі шари всіх без винятку зразків демонструють електронну провідність, величина якої при 300 К знаходиться у межах 10⁻¹-10 Ом⁻¹ • см⁻¹. Зауважимо, що провідність базових підкладинок також є електронною, однак вона не

перевищує $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Найбільш характерною особливістю відпалених зразків є повне гасіння R-смуги, що ілюструється фіг. 1.

Типова залежність інтенсивності I блакитної смуги випромінювання від температури відпалу для одного із зразків ZnSe:Sn наведено на фіг. 2., причому аналогічні залежності $I(T_a)$ спостерігаються для всіх відпалених зразків. Отже, ефективність В-смуги для всіх типів зразків досягає максимального значення при температурі відпалу $T_a^m \approx 850^\circ\text{C}$, зменшуючись приблизно у два рази при зміні останньої на $\pm 50^\circ\text{C}$. Відмітимо також, що абсолютні значення інтенсивностей В-смуги всіх легованих Sn шарів у 3-5 разів перевищують аналогічний параметр базових підкладінок.

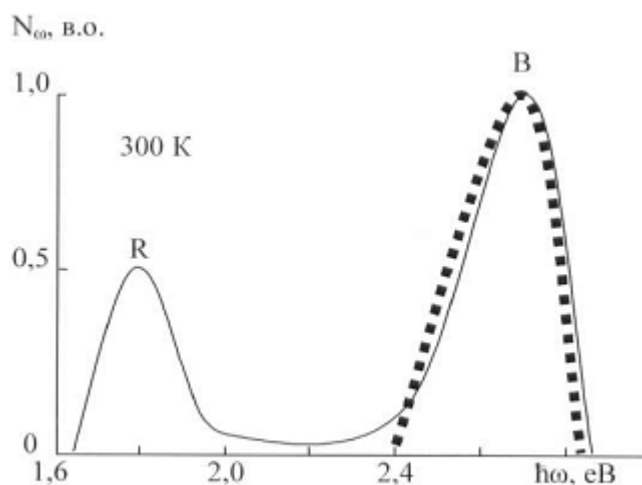
Товщина d ж зразків легованих оловом шарів визначається температурою T_a і часом відпалу t_a , зростаючи при їх збільшенні. Зауважимо, що для виключення впливу параметрів базової підкладки на спектри фотолюмінесценції величина d має перевищувати кілька мікрометрів. Експериментально було встановлено, що форма та інтенсивність спектрів випромінювання не залежить від часу відпалу, коли $t_a > 20$ хв. навіть при найнижчій з використовованого діапазону температур 750°C . Нами час відпалу був вибраний із запасом і складав 60 хв.

Джерела інформації:

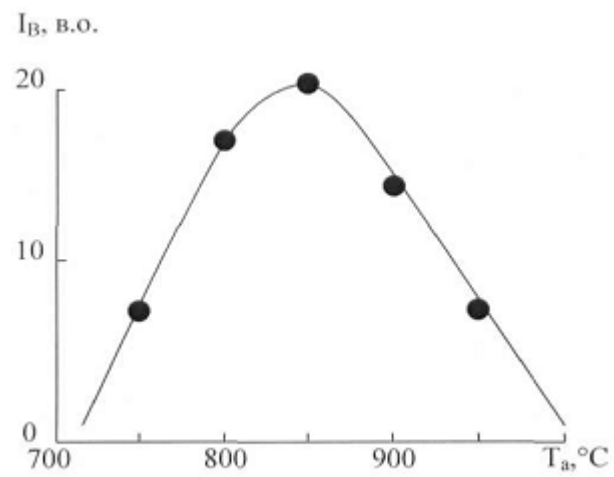
1. Недеолго Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. - Кишинев: Штинца, 1984.-150 с.
2. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф., Зубрицкий СВ., Хуан Ф. Родригес, Ю.Н. Пуртов. Излучательная рекомбинация монокристаллов ZnSe, активированных элементами IV группы. // Фотоэлектроника, 1988. - В. 2. - С. 98-103.
3. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник. - М.: Радио и связь, 1991.-528 с.
4. Bouley I.C., Blanconnier P., Herman A., Ged P., Henoc P. Luminescence in highly conductivity n-type ZnSe. // J. Appl. Phys., 1975. - V.46. - №8. - P.3549-3555.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб легування селеніду цинку, що включає механічну і хімічну обробки підкладінок та їх відпал, який **відрізняється** тим, що відпал підкладінок проводять у присутності наважки олова Sn та подрібненої шихти ZnSe при температурі $850 \pm 50^\circ\text{C}$.



Фіг. 1



Фиг. 2

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

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
