



УКРАЇНА

(19) UA (11) 26751 (13) U
(51) МПК (2006)
С30В 1/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КРИСТАЛІВ ZnS Р-ТИПУ

1

2

(21) u200703944

(22) 10.04.2007

(24) 10.10.2007

(72) ФРЕЙК ДМИТРО МИХАЙЛОВИЧ, UA,
МЕЖИЛОВСЬКА ЛЮБОВ ЙОСИПІВНА, UA,
БАБУЩАК ГАЛИНА ЯРОСЛАВІВНА, UA, СТАШКО
НАЗАР ВАСИЛЬОВИЧ, UA(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА, UA

(56)

(57) 1. Спосіб отримання напівпровідникових
кристалів ZnS р-типу, який полягає в тому, що
синтезований порошок ZnS поміщають у кварцовуампулу, заповнену аргоном, для здійснення
кристалізації, зону із порошком витримують при
одній температурі, а зону кристалізації - при іншій,
отримані кристали піддають двотемпературному
відпалу, який **відрізняється** тим, що
двотемпературний відпал кристалів ZnS
здійснюють при температурі $T=(1170 \pm 3) \text{ K}$ при
парціальному тиску пари сірки $P_{S_2}=(1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^6) \text{ Па}$.2. Спосіб отримання напівпровідникових кристалів
ZnS р-типу за п. 1, який **відрізняється** тим, що
кристали отримують провідності р-типу.

Корисна модель відноситься до технології напівпровідникових матеріалів, які можуть бути використані при виготовленні пристроїв оптоелектроніки.

Напівпровідники $A^{IV}B^{VI}$ - ZnS, ZnSe, ZnTe знайшли використання при виготовленні інжекційних світло діодів, фото резисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання, люмінофорів.

Основними методами одержання кристалів $A^{IV}B^{VI}$ є метод вирощування із газової фази та із розплаву, а також хімічних транспортних реакцій [Фізика і хімія соединений $A^{IV}B^{VI}$. Перевод с англ. под ред. С.А. Медведева. -М.: Мир. - 1970. - 624с.]

Однак ці способи не забезпечують отримання матеріалу із наперед заданими електричними параметрами.

Найбільш близьким до запропонованого винаходу є отримання монокристалів методом Гріна, який полягає у тому, що синтезований порошок ZnS поміщають у кварцову ампулу, заповнену аргоном, на відстані 50мм від її плоских торців, на яких здійснюється кристалізація. Температура гарячої зони порошкоподібного джерела (1820-1870) K, температура зони кристалізації (1748-1773) K, тиск газу $(0,91 - 1,2) \cdot 10^5 \text{ Па}$. Для вирощування достатньо великих кристалів потрібно декілька днів [Greene L.C, Reynolds D.C., Czyzak S.J., Baker W.M. - J.Chem. Phys., 1958, т.29, №6, 1375 – 1380].

Недоліком прототипу є те, що він не дозволяє отримання монокристалів із наперед заданими параметрами.

Крім того відомий метод двотемпературного відпалу кристалів $A^{IV}B^{VI}$, згідно якого в один кінець кварцової ампули поміщають чисті компоненти (метал, халькоген), а у інший - кристали. Після попереднього прогріву у вакуумі і заповнення спектрально-чистим аргоном ампулу запаюють і поміщують у двозонну піч. При цьому парціальні тиски чистих металу чи халькогену задають однією температурою, а відпал кристалу - другою [Н.Х. Абрикосов, Л.Б. Шалимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. -М.: Наука. - 1975. - 196с]. Недоліком цього прототипу є те, що не встановлені технологічні фактори відпалу для сполук $A^{IV}B^{VI}$.

В основу корисної моделі поставлене завдання розробити спосіб отримання кристалів сульфідів цинку, в якому вибір технологічних факторів дозволив би одержати матеріал із наперед заданими електричними параметрами.

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі отримання кристалів сульфідів цинку за методом Гріна, який полягає у тому, що синтезований порошок поміщають у кварцову ампулу, заповнену аргоном, на відстані 50мм від її плоских торців, на яких здійснюється кристалізація, а отримані кристали ZnS, піддають додатково двотемпературному відпалу, згідно винаходу двотемпературний відпал проводять у

(13) U

(11) 26751

(19) UA

парах сірки $P_{S_2} = (1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^6)$ Па при температурі відпалу кристалів $T = (1170 \pm 3)^\circ\text{K}$.

Встановлено, що при цьому кристали володіють чітко вираженою дірковою провідністю, тобто мають р-тип. Це пов'язано з тим, що при відпалі у парах сірки у кристалах ZnS домінують

одно- та двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} , які є ефективними акцепторами.

Спосіб тримання напівпровідникових кристалів ZnS р-типу здійснюється наступним чином. Синтезований порошок ZnS поміщають у кварцову ампулу, заповнену аргонном, на відстані 50мм від її плоских торців, на яких здійснюється кристалізація. Температура гарячої зони порошкоподібного джерела $(1820-1870)^\circ\text{K}$, температура зони кристалізації $(1748-1773)^\circ\text{K}$, тиск газу $(0,91-1,2) \cdot 10^5$ Па. Крім того, одержані кристали віддають двотемпературному відпалу у парах сірки.

Приклад конкретного виконання.

Синтезований порошок ZnS поміщають у кварцову ампулу, заповнену аргонном, на відстані 50мм від її плоских торців, на яких здійснюється кристалізація. Температура гарячої зони порошкоподібного джерела $(1820-1870)^\circ\text{K}$, температура зони кристалізації $(1748-1773)^\circ\text{K}$, тиск газу $(0,91-1,2) \cdot 10^5$ Па. Отримані кристали піддають двотемпературному відпалу при температурі $T =$

$(1170 \pm 3)^\circ\text{K}$ і парціальному тиску пари сірки $P_{S_2} = (1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^6)$ Па. Отримані таким чином кристали мають р-тип провідності. Основними точковими дефектами є одно- і двозарядні вакансії у катіонній

підгратці V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} , які є акцепторами, а також

міжвузлові атоми цинку Zn_i^{**} . Кристалохімічна формула р-ZnS буде

$$\left(Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)} V'_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu} \right)_{Zn} S_{(Zn_{(1-\beta)\varepsilon})_i}^x,$$

тут β - відхилення від стехіометричного складу; μ - коефіцієнт диспропорціонування вакансій цинку,

Zn_{Zn}^x - цинк у вузлах кристалічної ґратки; ε - частка атомів цинку у вузлах кристалічної ґратки,

V_S^x - двозарядні вакансії сірки; „ $''$ “, „ $'$ “, „ x “ - позитивний, негативний та нейтральний заряди.

Рівняння повної електронейтральності

$$2[V_{Zn}^{''}] + [V_{Zn}^{'}] + n = 2[Zn_i^{**}] + p, \quad \text{а холлівська}$$

$$\text{концентрація } n_H = n - p = 2[Zn_i^{**}] - 2[V_{Zn}^{''}] - [V_{Zn}^{'}].$$

Змінюючи парціальний тиск сірки P_{S_2} при відпалі кристалів можна впливати на величину відхилення від стехіометричного складу β , а отже і концентрацію дефектів, які і визначають тип провідності і холлівську концентрацію носіїв струму.