



УКРАЇНА

(19) UA (11) 26752 (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 n-ТИПУ

1

2

(21) u200703945

(22) 10.04.2007

(24) 10.10.2007

(72) ФРЕЙК ДМИТРО МИХАЙЛОВИЧ, UA,  
БАБУЩАК ГАЛИНА ЯРОСЛАВІВНА, UA(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА, UA

(56)

(57) 1. Спосіб отримання напівпровідникових кристалів ZnS n-типу, який полягає в тому, що синтезований порошок ZnS поміщають у кварцову ампулу, 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 цинку  $P_{\text{Zn}} = (1 \cdot 10^1 - 2 \cdot 10^5) \text{ Па}$ .

2. Спосіб отримання напівпровідникових кристалів ZnS n-типу за п. 1, який **відрізняється** тим, що кристали отримують провідності n-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 [Физика и химия 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  $(1820-1870) \text{ K}$ , температура зони кристалізації  $(1748-1773) \text{ K}$ , 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-чиским 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.Е. 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 сульфід цинку, в якому вибір технологічних факторів дозволив би одержати матеріал із наперед заданими електричними параметрами.

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі отримання кристалів сульфід 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 корисної моделі двотемпературний відпал проводять у парах цинку  $P_{\text{Zn}} = (1 \cdot 10^1 - 2 \cdot 10^5) \text{ Па}$  при

(13) U

(11) 26752

(19) UA

температурі відпалу кристалів  $T=(1170\pm 3)K$ . Встановлено, що при цьому кристали володіють чітко вираженою електронною провідністю, тобто мають n-тип. Це пов'язано з тим, що при відпалі у парах цинку в кристалах ZnS домінують між вузлові атоми цинку  $Zn_i^+$  і  $Zn_i^{2+}$ , які є ефективними донорами.

Спосіб тримання напівпровідникових кристалів ZnS n-типу здійснюється наступним чином. 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  $(0,91-1,2)\cdot 10^5 Pa$ . Крім того, одержані кристали віддають двотемпературному відпалу у парах цинку.

Приклад конкретного виконання

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  $(0,91-1,2)\cdot 10^5 Pa$ . Отримані кристали піддають двотемпературному відпалу при температурі  $T=(1170\pm 3)K$  і парціальному тиску пари цинку  $P_{Zn}=(1\cdot 10^1-2\cdot 10^5)Pa$ . Отримані таким чином кристали мають n-тип провідності. Основними точковими дефектами є одно- і двозарядні між вузлові атоми цинку  $Zn_i^+$ ,  $Zn_i^{2+}$  та вакансії у аніонній підгратці  $V_S^{2+}$ , які є донорами, а також вакансії у катіонній підгратці  $V_{Zn}^{2-}$ . Кристалоквазіхімічна формула n-ZnS буде  $(Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^x V_{\alpha(1-\gamma)}^{''})_{Zn} (S_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{''})_S (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^+ Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{2+})$ , тут  $\alpha$  - відхилення від стехіометричного складу;  $\gamma$  - частка атомів цинку у вузлах кристалічної ґратки;  $Zn_{Zn}^x$  - цинк у вузлах кристалічної ґратки;  $\delta$  - коефіцієнт диспропорціювання міжвузлових атомів цинку;  $V_S^{''}$  - двозарядні вакансії сірки; "x", "''", "x" - позитивний, негативний та нейтральний заряди.

Рівняння повної електронейтральності  $2(V_{Zn}^{''}) + n = (Zn_i^+) + 2(Zn_i^{2+}) + (V_S^{''})$ , а холлівська концентрація

$$n_H = n - p = (Zn_i^+) + 2(Zn_i^{2+}) + 2(V_S^{''}) - 2(V_{Zn}^{''}).$$

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