



УКРАЇНА

(19) UA (11) 29699 (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 КРИСТАЛІВ N-ZNSE

1

2

(21) u200710281

(22) 17.09.2007

(24) 25.01.2008

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

(56)

(57) Спосіб отримання кристалів n-ZnSe, який  
полягає в тому, що вихідні компоненти - цинк і

селен - поміщають у заповнену аргонном кварцову ампулу із трисекційною пічкою для їх випаровування, взаємодії та кристалізації, отримані кристали піддають двотемпературному відпалу, який **відрізняється** тим, що для отримання кристалів ZnSe n-типу провідності двотемпературний відпал здійснюють при температурі  $T=(1420\pm 3)K$  і парціальному тиску пари цинку  $P_{Zn}>0,8$  атм.

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

Напівпровідники  $A^IVB^VI$  - ZnS, ZnSe, ZnTe знайшли використання при виготовленні інжекційних світлодіодів, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання, люмінофорів.

Основними технологіями одержання кристалів  $A^IVB^VI$  є метод вирощування із газової фази та із розплаву, а також хімічних транспортних реакцій і гідротермальний метод [Физика и химия соединений  $A^IVB^VI$ . Перевод с англ. под ред. С.А. Медведева. - М.: Мир. - 1970. - 624с.]

Однак ці способи не забезпечують отримання матеріалу із наперед заданими електричними параметрами, необхідними для потреб техніки.

Найбільш близьким до запропонованої корисної моделі є отримання монокристалів методом Фрерікса, який полягає у взаємодії вихідних компонентів у газовій фазі. Синтез проводиться у кварцовій ампулі з використанням трьохсекційної печі: дві крайні секції використовуються для випаровування металу і халькогену відповідно, а середня є зоною, у якій ростуть синтезовані кристали [Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. - М.: Наука. - 1975. - 220с.]

Суттєвим недоліком прототипу є те, що він не дозволяє отримання монокристалів із однорідними фізичними характеристиками, а також із наперед заданими параметрами.

Крім того, відомий метод двотемпературного відпалу кристалів, 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 аргонном 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  $A^IVB^VI$ . - М.: Наука. - 1975. - 196с.]

Недоліком цього прототипу є те, що не встановлені технологічні фактори відпалу для кристалів ZnSe.

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

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі отримання кристалів селеніду цинку за методом Фрерікса, який полягає в тому, що вихідні компоненти - цинк і селен - поміщають у заповнену аргонном кварцову ампулу із трьохсекційною пічкою для їх випаровування, взаємодії та кристалізації, отримані кристали піддають двотемпературному відпалу, згідно корисної моделі двотемпературний відпал проводять у парах цинку  $P_{Zn}>0,8$  атм при температурі відпалу кристалів  $T=(1420\pm 3)K$ . 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 ZnSe домінують

(13) U

(11) 29699

(19) UA

міжвузлові атоми цинку  $Zn_i^+$  і  $Zn_i^{2+}$ , які є ефективними донорами.

Спосіб отримання напівпровідникових кристалів ZnSe n-типу здійснюється наступним чином. Вихідні компоненти - цинк і селен - поміщають у заповнену аргонем кварцову ампулу із трьохсекційною пічкою. При цьому дві крайні секції служать для випаровування компонентів, а середня виконує функцію для кристалізації сполуки. Крім того, одержані кристали віддають двотемпературному відпалу у парах цинку.

Приклад конкретного виконання:

Вихідні компоненти - цинк і селен - високого класу чистоти поміщають у заповнену аргонем кварцову ампулу із трьохсекційною пічкою. Одна секція використовується для випаровування цинку, друга - для випаровування селену, середня секція пічки являє собою реакційний простір, де пари змішуються, реагують і конденсуються, утворюючи кристали сполуки ZnSe. Отримані кристали ZnSe піддають двотемпературному відпалу при температурі  $T=(1420\pm 3)K$  і парціальному тиску пари цинку  $P_{Zn}>0,8\text{атм.}$ , які мають вже n-тип провідності. Основними точковими дефектами у n-

ZnSe є міжвузлові атоми цинку  $Zn_i^+$ ,  $Zn_i^{2+}$  та вакансії у аніонній підґратці  $V_{Se}^{2+}$ , які є донорами, а

також вакансії у катіонній підґратці  $V_{Zn}^{2-}$ . Кристалоквазіхімічна формула n-ZnSe буде  $(Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^x V_{\alpha(1-\gamma)}^{2-})_{Zn} (Se_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{2+})_{Se} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^+ Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{2+})_i$ , 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  $Zn_i \rightarrow (Zn_{(1-\delta)}^+ Zn_{\delta}^{2+})_i + (1+\delta)e^-$ ;  $V_{Se}^{2+}$  - двозарядні вакансії селену; "+", "-", "x" - позитивний, негативний та нейтральний заряди.

Рівняння повної електронейтральності у цьому випадку матиме вигляд

$2[V_{Zn}^{2-}] + n = [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + 2[V_{Se}^{2+}]$ , а холлівська

концентрація визначатиметься із співвідношення  $n_H = n - p = [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + 2[V_{Se}^{2+}] - 2[V_{Zn}^{2-}]$ .

Таким чином, змінюючи парціальний тиск цинку  $P_{Zn}$  при відпалі кристалів можна впливати на величину відхилення від стехіометричного складу  $\alpha$ , а отже і концентрацію дефектів, які і визначають тип провідності і холлівську концентрацію носіїв струму  $n_H$ .