



УКРАЇНА

(19) UA (11) 29700 (13) U

(51) МПК (2006)

С30В 1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КРИСТАЛІВ P-ZNSE

1

2

(21) u200710285

(22) 17.09.2007

(24) 25.01.2008

(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) Спосіб отримання кристалів p-ZnSe, який полягає в тому, що вихідні компоненти - цинк і селен - поміщають у заповнену аргоном кварцову ампулу із трисекційною піччю для здійснення їх випаровування, взаємодії та кристалізації, отримані кристали піддають двотемпературному відпалу, який відрізняється тим, що для отримання кристалів ZnSe р-типу провідності двотемпературний відпал здійснюють при температурі  $T = (1420 \pm 3) \text{ K}$  і парціальному тиску пари селену  $P_{\text{Se}} > 10^{-2} \text{ атм.}$

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

Напівпровідники  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$  - ZnS, ZnSe, ZnTe знайшли використання при виготовленні інжекційних світлодіодів, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання, люмінофорів.

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

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 трьохсекційній печі: дві крайні секції використовуються для випаровування металу і халькогену відповідно, а середня є зоною, у якій ростуть кристали [Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. - М.: Наука. - 1975. - 220 с.].

Суттєвим недоліком прототипу є те, що він не дозволяє отримання монокристалів з однорідними фізичними характеристиками і з наперед заданими параметрами.

Крім того відомий метод двотемпературного відпалу кристалів  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ , 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.Е. Шалимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ . - М.: Наука. - 1975. - 196 с.].

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 у тому, що вихідні компоненти - цинк і селен - поміщають у заповнену аргоном кварцову ампулу із трьохсекційною піччю для їх випаровування, взаємодії та кристалізації, отримані кристали піддають двотемпературному відпалу, згідно корисної моделі двотемпературний

відпал проводять у парах селену  $P_{\text{Se}_2} > 10^{-2} \text{ атм}$  при температурі відпалу кристалів  $T=(1420\pm 3)\text{K}$ .

Встановлено, що при цьому кристали володіють чітко вираженою дірковою провідністю,

(13) U

(11) 29700

(19) UA

тобто мають р-тип. Це пов'язано з тим, що при відпалі у парах селену у кристалах ZnSe

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

Спосіб отримання напівпровідникових кристалів ZnSe р-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 селену.

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

парі селену  $P_{Se_2} > 10^{-2}$  атм.

Приклад конкретного виконання.

Отримані таким чином кристали мають р-тип провідності. Основними точковими дефектами є одно- і двозарядні вакансії у катіонній підгратці

$V_{Zn}^-$ ,  $V_{Zn}^{2-}$  і які є акцепторами, а також міжвузлові

атоми цинку  $Zn_i^{2+}$ . Кристалоквазіхімічна формула р-ZnSe буде

$(Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}^{2+} V_{(1-\beta)\varepsilon+\beta}^{2-})_{(1-\mu)} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu}^{2+})_{Zn} Se_{Se}^{\times} (Zn_{(1-\beta)\varepsilon}^{2+})_i$

тут  $\beta$  - відхилення від стехіометричного складу;  $\mu$  - коефіцієнт диспропорціювання вакансій цинку,

$Zn_{Zn}^{\times}$  - цинк у вузлах кристалічної ґратки;  $\varepsilon$  - частка атомів цинку у вузлах кристалічної ґратки,  $\mu^{+n}$ ,  $\mu^{-n}$ ,  $\mu^0$  - позитивний, негативний та нейтральний заряди.

Рівняння повної електронейтральності у цьому випадку матиме вигляд

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

концентрація визначатиметься із співвідношення

$n_H = n - p = 2[Zn_i^{2+}] - 2[V_{Zn}^{2-}] - [V_{Zn}^-]$ .

Таким чином, змінюючи парціальний тиск

селену  $P_{Se_2}$  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  $n_H$ .