



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 202 010** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 30 B 29/16, 25/00, 25/02,**
33/02, C 09 K 11/54, C 01 G 9/02,
H 01 S 3/16

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2001131694/12, 23.11.2001
(24) Дата начала действия патента: 23.11.2001
(46) Опубликовано: 10.04.2003
(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4181627 A, 01.01.1980. RU 2036218 C1, 27.05.1995. US 3671193 A, 20.06.1972. Реферативный журнал "Электроника", 1987, реф. №3 Г167. KANAI YASUO. Влияние термообработки в парах Zn на электрические свойства монокристаллов ZnO, содержащих трехвалентные донорные примеси. "Jap. J. Appl. Phys." 1986, Pt 1, 25, №7, p.30-1131.

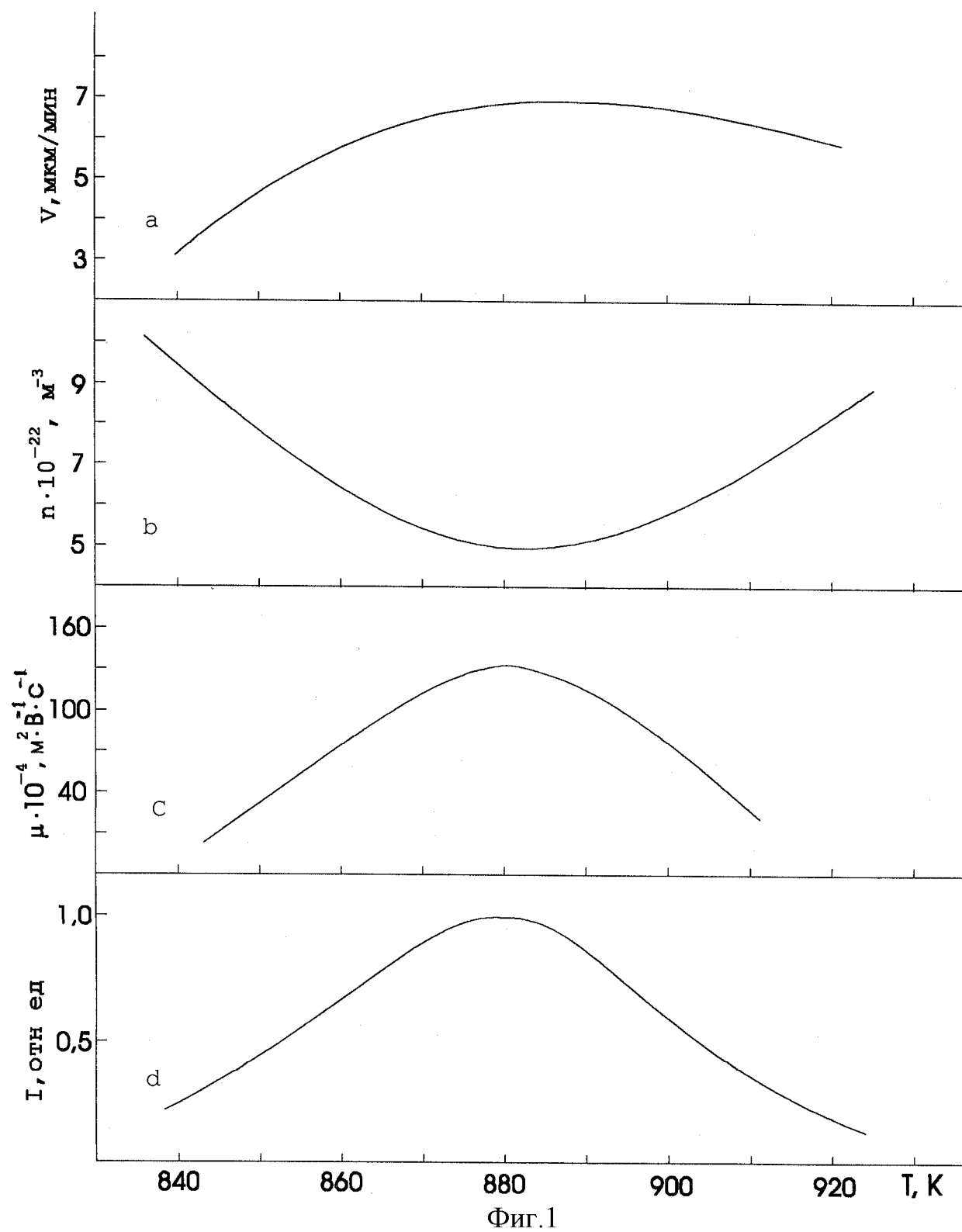
Адрес для переписки:
367025, г.Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а,
ДГУ, УИС

(71) Заявитель(и):
Дагестанский государственный университет
(72) Автор(ы):
Рабаданов М.Р.,
Рабаданов Р.А.
(73) Патентообладатель(ли):
Дагестанский государственный университет

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ЦИНКА С БЫСТРЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

(57) Реферат:
Использование: в области оптоэлектроники, ядерно-физических исследований, при изготовлении мощных твердотельных лазеров, работающих в УФ-области спектра, в геологии, в химии чистых и сверхчистых элементов, соединений. Сущность предлагаемого способа заключается в том, что монокристаллы и эпитаксиальные слои ZnO в процессе выращивания путем осуществления окислительно-восстановительной транспортной реакции в водороде с давлением 1,4-2,0 атм, содержащем пары воды больше 13% в присутствии галлия в пределах концентраций 0,4-6 ат.%, при

температуре зоны подложки (затравки) $T_1=770-940$ К и температуре зоны тигля (источника) $T_2=990-1020$ К отжигают, при этом отжиг проводят на воздухе или в кислороде атмосферного давления при температуре $T=970-1020$ К в течение времени $t \geq 40$ мин, а затем его выдерживают в водороде с давлением $p=1,8$ атм при температуре 820 К в течение времени $t \geq 10$ мин. Изобретение позволяет получать монокристаллический ZnO с высокой степенью прозрачности. Люминесцентное излучение получаемых образцов ZnO:Ga:H находится в пределах спектральной полосы 360-410 нм со временем флюоресценции меньше 10^{-8} с. 2 ил.





RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 202 010** (13) **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 30 B 29/16, 25/00, 25/02,**
33/02, C 09 K 11/54, C 01 G 9/02,
H 01 S 3/16

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2001131694/12, 23.11.2001**

(24) Effective date for property rights: **23.11.2001**

(46) Date of publication: **10.04.2003**

Mail address:

367025, g. Makhachkala, ul. M. Gadzhieva,
43a, DGU, UIS

(71) Applicant(s):

Dagestanskij gosudarstvennyj universitet

(72) Inventor(s):

Rabadanov M.R.,
Rabadanov R.A.

(73) Proprietor(s):

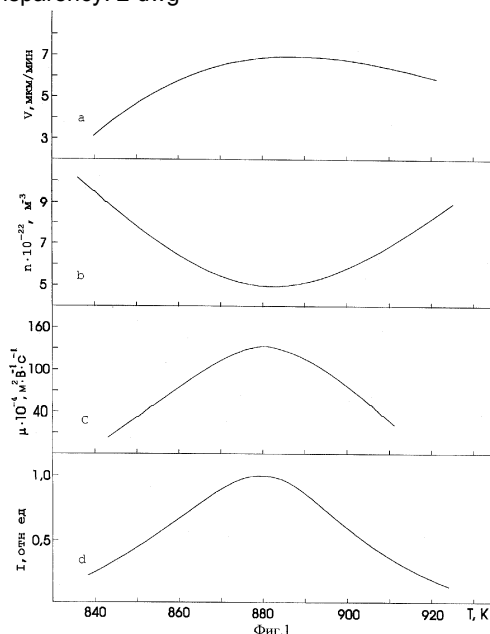
Dagestanskij gosudarstvennyj universitet

(54) **PROCESS OF PRODUCTION OF MONOCRYSTALLINE ZINC OXIDE WITH FAST RADIATION IN ULTRAVIOLET REGION OF SPECTRUM**

(57) Abstract:

FIELD: optoelectronics, nuclear-physical study. SUBSTANCE: invention is related to manufacture of solid lasers operating in ultraviolet region of spectrum, used in geology, in chemistry of pure and superpure elements and compounds. Process consists, in substance, in growth of monocrystals and epitaxial layers of ZnO with use of oxidation-reduction transport reaction in hydrogen under pressure of 1.4-2.0 atm containing vapors of water over 13% in presence of gallium within limits of concentrations 0.4-6.0 atomic per cent. They are fired at temperature of substrate zone (seed) $T_1=770-940$ K and temperature of crucible zone (source) $T_2=990-1020$ K. Firing is conducted in air or in oxygen of atmospheric pressure at temperature $T=970-1020$ K in the course of $t \geq 40$ min. Then they are cured in hydrogen under pressure $p=1.8$ atm at temperature 820 K in the course of $t \geq 10$ min. Process makes it possible to produce monocrystalline ZnO with high degree of transparency. Luminescent radiation of produced samples ZnO:Ga:H lies within limits of spectral band from 360 to 410 nm

with fluorescence time less than 10^{-8} s. EFFECT: production of monocrystals showing high-degree transparency. 2 dwg



Изобретение относится к оптоэлектронике ядерно-физических исследований, а точнее изготовления мощных твердотельных лазеров, работающих в УФ-области спектра.

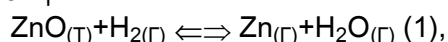
Изобретение наиболее эффективно может быть использовано в охране окружающей среды, контроле технологических процессов, в геологии, в химии чистых и сверхчистых элементов, соединений.

Известен способ получения монокристаллической пленки оксида цинка [Рабаданов Р. А., пат. 2036218, М.кл. С 09 К 11/34, 27.05.95 г., бюл. 15]. Способ включает восстановление порошка оксида цинка водородом, содержащим пары воды.

Недостатком этого способа является то, что оксид цинка, синтезированный данным способом, излучает энергию возбуждения в пределах спектральной полосы от 420 до 720 мкм ($\lambda_{\text{max}} = 510$ мкм) и время его возбужденного состояния $\approx 10^{-6}$ с.

Известен способ получения чистого оксида цинка более совершенной монокристаллической структуры [Рабаданов Р.А. Получение, реальная структура, некоторые объемные и поверхностные свойства монокристаллического оксида цинка. Дис.. док. физ.-мат. наук. 1997, 358 с.].

В основе способа используется газофазная обратимая окислительно-восстановительная реакция



осуществляемая в системе с температурой зоны затравки (подложки) T_1 в интервале температур от 770 до 960 К и температуре зоны тигля с порошком ZnO (источника) T_2 от 970 до 1020 К при давлении водорода $p=1,6-2,0$ атм и парциальном давлении паров воды в водороде больше 13% [1]. Между электрофизическими и оптическими свойствами и условиями синтеза ZnO данным способом существует однозначная связь, на фиг.1, где показана зависимость скорости роста (а), концентрации (b) и подвижности электронов (с), относительной интенсивности зеленой люминесценции при фотовозбуждении (d) от температуры подложки в процессе получения эпитаксиальных слоев ZnO.

Существенным недостатком этого способа является отсутствие возможности использования прямозонного полупроводника ZnO с шириной запрещенной зоны $E_g = 3,2$ эВ в целях изготовления каких-либо источников света, излучающих в УФ-области спектра.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения монокристаллического оксида цинка с быстрым излучением в УФ-области спектра путем окислительно-восстановительной реакции в водороде под давлением в присутствии галлия на подложке в тигле (US 4181627, М.кл. С 09 К 11/26, 01.01.1980).

Задачей настоящего изобретения является изготовление источников УФ-излучения на основе ZnO в монокристаллическом состоянии.

Сущность изобретения заключается в том, что в способе получения монокристаллического оксида цинка с быстрым излучением в ультрафиолетовой области спектра путем окислительно-восстановительной реакции в водороде под давлением в присутствии галлия, процесс осуществляют при температуре зоны подложки 770-940 К и зоны тигля 990-1020 К, после чего проводят отжиг оксида цинка, легированного галлием, на воздухе или в кислороде атмосферного давления при температуре 970-1020 К в течение времени ≥ 40 мин, а затем выдерживают его в водороде под давлением при температуре 820 К в течение времени ≥ 10 мин.

Технический результат при осуществлении изобретения достигается тем, что ZnO, легированный Ga, по ходу получения в монокристаллическом виде отжигается в атмосфере водорода при $T=820$ К. Люминесцентное излучение, полученного таким образом образца ZnO: Ga; H находится в пределах длин волн от 360 до 400 нм ($\lambda_{\text{max}} = 385$ нм).

Монокристаллы и эпитаксиальные слои ZnO, легированные галлием в пределах концентраций 0,4-6 ат. %, в процессе выращивания путем осуществления окислительно-восстановительной транспортной реакции в водороде с давлением 1,4-2,0 атм, содержащем пары воды больше 13%, при температуре зоны подложки (затравки) $T_1=770-940$ К и температуре зоны тигля (источника), $T_2=990-1020$ К, с целью увеличения степени прозрачности образцов и преобразования или энергии возбуждения в энергию излучения в

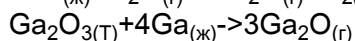
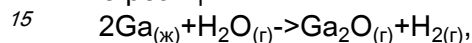
пределах спектральной полосы от 360 до 410 нм со временем флюоресценции меньше 10^{-8} с, отжигают, при этом отжиг проводят на воздухе или в кислороде атмосферного давления при температуре $T = 970-1020$ К, в течение времени $t \geq 40$ мин, а затем его выдерживают в водороде с давлением $p = 1,8$ атм при температуре 820 К в течение

5 времени $t \geq 10$ мин.

В условиях осуществления реакции (1) из всех металлов третьей основной группы периодической системы элементов для легирования ZnO с целью значительного уменьшения концентрации вакансий кислорода в его решетке по кристаллохимическим (ионный радиус, величина сродства к электрону) и технологическим (летучесть Ga_2O)

10 параметрам, наиболее подходящим металлом является галлий (Ga). Он может быть введен в исходный порошок ZnO в виде металла или его оксида (Ga_2O_3) в пределах от 0,4-6 ат. %.

В среде влажного водорода как Ga, так и оксид галлия (Ga_2O_3) при температуре $T > 960$ К по реакциям



превращаются в закись галлия (Ga_2O) и она транспортируется в зону роста ZnO и легирует его.

Оксид цинка, легированный таким способом, обладает: высокой

20 проводимостью ($\sigma \geq 8 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$); прозрачен в пределах длин волн от 420 до 2500 нм ($T \geq 85\%$); обладает отражательной способностью R на уровне 75-80% в области спектра от $6 \cdot 10^3$ до $30 \cdot 10^3$ нм и более в 6 раз меньшей интенсивностью люминесценции в видимой области спектра ($\lambda_{\max} = 510$ нм), чем таковая нелегированного галлием ZnO при сравнимых

25 уровнях их возбуждения, а интенсивность излучения в УФ-области увеличивается во столько же раз.

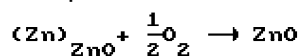
Свойства ZnO: Ga стабильны в вакууме, в окружении водорода и паров воды до 600 К, а на воздухе и в атмосфере инертных газов - до 800 К.

Дальнейшее увеличение степени прозрачности и интенсивности УФ-излучения и

30 гашение практически до нуля интенсивности видимой люминесценции в ZnO:Ga наблюдается после отжига его на воздухе или в кислороде при температуре $T = 970-1020$ К в пределах времени $t \geq 40$ мин и выдержке в водороде с давлением 1,8 атм при температуре $T = 820$ К в течение времени $t \geq 10$ мин.

После отжига ZnO:Ga на воздухе или в кислороде обеспечивает выход избыточного

35 цинка на поверхность образца (при большом избытке он обладает тенденцией локализации в местах линейных дефектов структуры в электронейтральном состоянии) и окисление его на поверхности за счет кислорода окружающей среды по реакции:



40 Результатом выполнения второго этапа термообработки ZnO:Ga в водороде является активация диффузии водорода в объем его и образование им с решеточным кислородом и его вакансиями в ней V_o комплексов типа (O-H) и (V_o -H). Комплекс (V_o -H) в решетке ZnO, в отличие от вакансии V_o , не может поглощать энергию возбуждения и переходить в возбужденное состояние, а затем переизлучать ее.

45 Излучение ZnO:Ga:H при $T = 300$ К, возбуждаемое импульсами азотного лазера ЛГИ-21, потоками электронов и α -частиц, находится в ближней УФ-области спектра в пределах длин волн от 360 до 410 нм ($\lambda_{\max} = 385$ нм, $E = 3,231$ эВ), тогда как в видимой области спектра излучение практически отсутствует. Для разрешения структуры излучения в пределах данной УФ-полосы излучения, обусловленной аннигиляцией свободных и

50 связанных экситонов и электронными переходами из зоны в зону (ZnO - прямозонный полупроводник) достаточно охлаждения ZnO:Ga:H до температуры жидкого азота.

Время послесвечения ZnO: Ga:H, полученного предложенным нами способом, $\tau \leq 10^{-8}$ с (длительность флюоресценции). Спектр люминесценции ZnO:Ga:H при $T = 300$ К показан на

фиг.2.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет получить монокристаллический ZnO:Ga:H, обладающий уникальными свойствами, особенно в виде слоев на Al₂O₃ толщиной от нескольких микрон до нескольких миллиметров. Он пригоден для изготовления не только
5 лазеров, работающих в УФ-области спектра, но и сцинтилляторов α -частиц, измерителей их энергии.

Формула изобретения

Способ получения монокристаллического оксида цинка с быстрым излучением в
10 ультрафиолетовой области спектра путем окислительно-восстановительной реакции в водороде под давлением в присутствии галлия, отличающийся тем, что процесс осуществляют при температуре зоны подложки 770-940 К и зоны тигля 990-1020 К, после чего проводят отжиг оксида цинка, легированного галлием, на воздухе или в кислороде атмосферного давления при температуре 970-1020 К в течение времени $t \geq 40$ мин, а затем
15 выдерживают его в водороде под давлением при температуре 820 К в течение времени $t \geq 10$ мин.

20

25

30

35

40

45

50

