



MD 4266 B1 2013.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4266** <sup>(13)</sup> **B1**

(51) Int.Cl: *C30B 11/00* (2006.01)  
*C30B 13/18* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<b>In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului</b>	
(21) Nr. depozit: a 2011 0026 (22) Data depozit: 2011.03.17  (41) Data publicării cererii: 2012.09.30	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.12.31, BOPI nr. 12/2013
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COLIBABA Gleb, MD; NEDEOGLO Dumitru, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere a monocristalului de ZnSe**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la procedee de obținere a materialelor semiconductoare și poate fi utilizată în tehnologia semiconductoare.

Procedeu de obținere a monocristalului de ZnSe constă în creșterea monocristalului de ZnSe din faza gazoasă la o temperatură de 900...1100°C, cu un gradient de temperatură în

regiunea de cristalizare de 1...5°C/cm și cu o viteză de încălzire a germenului și de răcire a cristalului crescut de 20...60°C/oră, totodată se stabilește o distribuție neuniformă a temperaturii cuptorului.

Revendicări: 1

Figuri: 5

MD 4266 B1 2013.12.31

**(54) Method for producing the ZnSe single crystal****(57) Abstract:**

1  
The invention relates to methods for  
producing semiconductor materials and can be  
used in semiconductor technology.

The method for producing the ZnSe single  
crystal consists in the growth of ZnSe single  
crystal from the gas phase at a temperature of  
900...1100°C, with a temperature gradient in

2  
5 the crystallization zone of 1...5°C/cm and with  
an embryo heating and grown crystal cooling  
speed of 20...60°C/hour, at the same time it is  
10 preset a non-uniform distribution of the  
furnace temperature.

Claims: 1

Fig.: 5

15

**(54) Способ получения монокристалла ZnSe****(57) Реферат:**

1  
Изобретение относится к способам  
получения полупроводниковых материалов  
и может быть использовано в  
полупроводниковой технологии.

Способ получения монокристалла ZnSe  
состоит в выращивании монокристалла  
ZnSe из газовой фазы при температуре  
900...1100°C, с градиентом температур в  
зоне кристаллизации 1...5°C/см и со

2  
5 скоростью нагрева заправки и охлаждения  
выращенного кристалла 20...60°C/час, при  
этом задают неравномерное распределение  
10 температуры печи.

П. формулы: 1

Фиг.: 5

10

15

**Descriere:**

Invenția se referă la procedee de obținere a materialelor semiconductoare și poate fi utilizată în tehnologia semiconductoare.

5 Este cunoscut un procedeu de micșorare a deformației monocristalelor de ZnSe, care are loc în procesul de răcire după creștere, și constă în utilizarea unui strat intermediar din ZnSe, situat între fundul plat al fiolei și germene, precum și confecționarea pereților fiolei dintr-un material relativ ușor distructiv de pBN. Procedeu este utilizat pentru creșterea cristalelor prin transferul chimic al vaporilor la temperaturi relativ scăzute (860°C). Prin intermediul acestui procedeu se obțin cristale, densitatea figurilor de corodare ale cărora în partea de sus constituie  $5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$  [1].

10 Dezavantajul acestui procedeu constă în densitatea sporită a dislocațiilor (densitatea figurilor de corodare) în partea inferioară și laterală a cristalelor ( $10^4 \text{ cm}^{-2}$  și mai mult) în urma neeliminării complete a efectului de alipire, precum și necesitatea utilizării agenților-transportori chimici, care poluează cristalele crescute.

15 Este cunoscut de asemenea un procedeu (metoda „creșterii libere”) de micșorare a deformației monocristalelor crescute de ZnSe, care constă în utilizarea unui profil axial de temperatură a cuptorului cu minim și a unui pedestal pentru germene. Partea de bază a pedestalului este situată în regiunea temperaturilor mai ridicate decât temperatura germenului, care este amplasat în regiunea minimului profilului de temperatură. Aceasta permite de a lichida efectul alipirii cristalului de pedestal. În același timp, se folosește o fantă cu o anumită grosime între pedestal și pereții fiolei, prin care difuzează vaporii compusului crescut, ce se evaporă de pe suprafața laterală a cristalului în creștere. Astfel este prevenită aderența cristalului de pereții fiolei. Procedeu dat este utilizat pentru creșterea cristalelor la temperaturi relativ înalte în atmosfera gazelor inerte. Tehnologia analizată permite obținerea cristalelor cu densitatea medie a dislocațiilor de cca  $5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$  [2].

25 Dezavantajele acestui procedeu constau în utilizarea valorilor relativ înalte ale temperaturilor de creștere (1200°C) și gradientilor de temperatură în regiunea de cristalizare ( $7^\circ\text{C}/\text{cm}$ ), în necesitatea utilizării pedestalelor masive, confecționate din cuarț sau safir, precum și în pierderea unei părți a materialului de creștere în urma difuziei vaporilor compusului crescut în afara regiunii de cristalizare și depunerea lor mai jos de pedestal.

30 Problema pe care o rezolvă invenția dată constă în elaborarea tehnologiei de creștere, care ar asigura obținerea monocristalelor masive de seleniură de zinc, ce posedă densitate mică a dislocațiilor, dublurilor și hotarelor subfețelor și, în același timp, ar exclude pierderile de material de creștere.

35 Procedeu, conform invenției, elimină dezavantajele menționate mai sus prin aceea că constă în creșterea monocristalului de ZnSe din faza gazoasă, care include amplasarea într-o cameră de creștere închisă a germenului și a materialului de creștere; creșterea se efectuează la o temperatură de 900...1100°C, cu un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de 1...5°C/cm și cu o viteză de încălzire a germenului și de răcire a cristalului crescut de 20...60°C/oră; totodată se prestabilește o distribuție neuniformă a temperaturii cuptorului, care satisface condițiile:

40 - temperatura pereților camerei de creștere  $T_i$  este mai mare decât temperatura cristalului în creștere:

$$T_i > T_{cristal};$$

- pentru toate punctele camerei de creștere, în regiunea dintre materialul de creștere și cristalul în creștere, este satisfăcută condiția:

45

$$\frac{\Delta T_{material-i}}{\Delta l_{material-i}} \leq \frac{\Delta T_{i-cristal}}{\Delta l_{i-cristal}},$$

unde  $\Delta T_{material-i}$  este diferența dintre temperaturile materialului de creștere și a punctului examinat al camerei de creștere  $T_i$ ,  $\Delta T_{i-cristal}$  - diferența dintre temperaturile punctului examinat și a cristalului în creștere,  $\Delta l_{material-i}$  - distanța dintre materialul de creștere și punctul examinat,  $\Delta l_{i-cristal}$  - distanța dintre punctul examinat și cristalul în creștere.

50 Rezultatul invenției constă în excluderea fisurilor și fragmentelor distruse ale germenului și cristalului crescut (fig. 1 (a)), densitatea figurilor de corodare (densitatea dislocațiilor) corespunde diapazonului  $(1 \div 5) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$  (fig. 1(b)), dublurile, hotarele subfețelor și cavitățile sunt observate numai la periferia cristalelor crescute sau lipsesc (fig. 1 (c)).

Rezultatul tehnic obținut se datorează: utilizării temperaturii de creștere relativ joase (900...1100°C), gradientului de temperatură scăzut în regiunea de cristalizare (1...5°C/cm), vitezei moderate de încălzire a germenului și de răcire a cristalului crescut (20...60°C/oră), lipsei alipirii de pereții fiolei și deformării cristalului crescut în urma utilizării profilului de temperatură al cuptorului, care satisface cele două condiții indicate.

Invenția se explică prin fig. 1-5.

În fig. 1 este prezentată caracteristica cristalelor de ZnSe, crescute în condițiile profilului de temperatură axial cu minim și nedeformate în procesul de răcire, (a) – demonstrarea transparenței germenului și cristalului, (b) – demonstrarea densității joase a dislocațiilor (este indicată densitatea medie a figurilor de corodare pe 1 cm<sup>2</sup>), (c) – demonstrarea lipsei hotarelor subfețelor și dublurilor pe secțiunea cristalului crescut prin utilizarea germenilor cu densitate joasă a dislocațiilor.

În fig. 2 este prezentată caracteristica cristalelor de ZnSe, crescute în condițiile profilului de temperatură clasic tip parabolă (a) și deformate în procesul de răcire (1 - profilul axial clasic de temperatură a cuptorului, 3 - profilul radial de temperatură a cuptorului, 4 – fiola, 5 – germene sau cristalul în creștere, 6 – materialul de creștere), (b) – demonstrarea germenului distrus și părții adiacente a cristalului, (c) – demonstrarea densității ridicate a dislocațiilor (este indicată densitatea medie a figurilor de corodare pe 1 cm<sup>2</sup>), (d) – demonstrarea dublurilor și hotarelor subfețelor pe secțiunea cristalului.

Densitatea înaltă a defectelor de structură, așa ca dislocațiile, dublurile, hotarele subfețelor și cavitățile înrăutățește proprietățile optice ale materialului dat și contribuie la degradarea dispozitivelor emițătoare de lumină, bazate pe tranziția p-n de tipul: p-ZnSe:N/n-ZnSe. Cauza principală de generare a dislocațiilor în monocristalele crescute de ZnSe este deformarea cristalelor în procesul de răcire din cauza alipirii cristalelor în procesul creșterii de pereții camerei și diferenței dintre coeficienții de dilatare termică a materialelor compusului crescut și creuzetului [Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Nasibov A.S., Shapkin P.V. Vapour growth and characterization of bulk ZnSe single crystals. Journal of Crystal Growth, vol. 161, 1996, p. 51-59]. Lipsa măsurilor îndreptate spre micșorarea deformațiilor similare conduce la obținerea materialelor cu densitatea dislocațiilor (densitatea figurilor de corodare) de 10<sup>6</sup> cm<sup>-2</sup>. Generarea dislocațiilor parțial este legată și de utilizarea gradientilor înalți de temperatură în regiunea de cristalizare și temperaturilor de creștere ridicate. La rândul său, densitatea înaltă a dislocațiilor în cristalul în creștere contribuie la formarea defectelor de tipul dublurilor, hotarelor subfețelor și cavităților (fig. 2).

În fig. 3 este prezentată schema cuptorului utilizat cu elemente termice neomogene și profiluri de temperatură (1 - profilul axial de temperatură a cuptorului, 2 - minimul profilului axial de temperatură, 3 - profilul radial de temperatură a cuptorului, 7 – tubul ceramic al cuptorului, 8 – bobina principală de încălzire electrică, 9 - bobina secundară de încălzire electrică).

În fig. 4 este prezentată schema fiolei de cuarț utilizate (4 – fiola, 5 – germene sau cristalul în creștere, 6 – materialul de creștere).

În fig. 5 este prezentat un exemplu de realizare a invenției cu utilizarea profilului axial de temperatură cu minim (1 - profilul axial de temperatură a cuptorului, 2 - minimul profilului axial de temperatură, 3 - profilul radial de temperatură a cuptorului, 4 – fiola, 5 – germene sau cristalul în creștere, 6 – materialul de creștere, 10 – un punct luat ca exemplu, pe fundul fiolei sub cristalul în creștere, 11 - un punct, luat ca exemplu, pe pereții fiolei între materialul de creștere și cristalul în creștere).

#### *Exemplu de realizare a invenției*

Pentru a obține profilul complex de temperatură 1 cu minim 2 și profilul radial de temperatură 3 (fig. 3) este necesar de înfășurat bobina principală de încălzire electrică 8 cu densitatea rezistenței 0,5 Ω/cm și bobina secundară 9 cu densitatea rezistenței 3 Ω/cm pe tubul ceramic 7 cu diametrul de 5 cm și lungimea de 60 cm. Curentul electric de 5 A asigură temperatura în minimul 2 profilului axial de temperatură în valoare de 1000°C. Fiola 4 (fig. 4) are diametrul de 3 cm, distanța dintre materialul de creștere 6 și germene 5 este de 4 cm. Fiola 4 cu germene 5 (fig. 5) este introdusă în cuptor astfel încât temperatura germenului 5 este de 1000°C (T<sub>cristal</sub>), temperatura materialului de creștere (T<sub>material</sub>) 6 este de 1005°C, gradientul de temperatură în regiunea de cristalizare ~1,25°C, frontiera dintre germenul 5 și fundul fiolei se află mai jos de minimul profilului de temperatură 2 cu 3 mm.

Temperatura punctului fundului fiolei 10 aflat sub cristal și axa fiolei este de 1000,4°C, iar temperatura punctelor aflate mai aproape de margine este mai mare datorită gradientului radial de temperatură 3.

Distanța dintre punctul 11 și materialul de creștere 6 este de 3,2 cm. Distanța dintre punctul 11 și cristal este de 0,8 cm. Temperatura punctului examinat este de 1003°C. Pentru punctul examinat 11, are loc  $\frac{\Delta T_{material-i}}{\Delta l_{material-i}} = \frac{2^{\circ}\text{C}}{3,2\text{cm}} = 0,625 \frac{\circ\text{C}}{\text{cm}}$ ,  $\frac{\Delta T_{i-cristal}}{\Delta l_{i-cristal}} = \frac{3^{\circ}\text{C}}{0,8\text{cm}} = 3,75 \frac{\circ\text{C}}{\text{cm}}$ , astfel este

îndeplinită condiția  $\frac{\Delta T_{material-i}}{\Delta l_{material-i}} \leq \frac{\Delta T_{i-cristal}}{\Delta l_{i-cristal}}$ . Ca rezultat, în punctul examinat și pentru toate

5 celelalte puncte dintre cristalul în creștere și materialul de creștere, nu are loc creșterea cristalelor secundare.

Astfel este atins scopul invenției: obținerea monocristalelor masive de seleniură de zinc, ce posedă densitate mică a dislocațiilor, dublurilor și hotarelor subfețelor și, în același timp, se exclude pierderile materialului pentru creștere.

10

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. Fujiwara S., Namikawa Y., Irikura M., Matsumoto K., Kotani T., Nakamura T. Growth of dislocation-free ZnSe single crystal by CVT method. Journal of Crystal Growth, vol. 219, 2000, p. 353-360

2. Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Nasibov A.S., Shapkin P.V., Lee S.K., Park S.S., Han J.Y., Lee S.H. Seeded vapour-phase free growth of ZnSe single crystals in the  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  direction. Journal of Crystal Growth, vol. 184-185, 1998, p. 1010-1014

**(57) Revendicări:**

Procedeu de obținere a monocristalului de ZnSe, care constă în creșterea monocristalului de ZnSe din faza gazoasă, care include amplasarea într-o cameră de creștere închisă a germenului și a materialului de creștere; creșterea se efectuează la o temperatură de 900...1100°C, cu un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de 1...5°C/cm și cu o viteză de încălzire a germenului și de răcire a cristalului crescut de 20...60°C/oră; totodată se stabilește o distribuție neuniformă a temperaturii cuptorului, care satisface condițiile:

- temperatura pereților camerei de creștere  $T_i$  este mai mare decât temperatura cristalului în creștere:

$$T_i > T_{cristal};$$

- pentru toate punctele camerei de creștere, în regiunea dintre materialul de creștere și cristalul în creștere, este satisfăcută condiția:

$$\frac{\Delta T_{material-i}}{\Delta l_{material-i}} \leq \frac{\Delta T_{i-cristal}}{\Delta l_{i-cristal}},$$

unde  $\Delta T_{material-i}$  este diferența dintre temperaturile materialului de creștere și a punctului examinat al camerei de creștere  $T_i$ ,  $\Delta T_{i-cristal}$  - diferența dintre temperaturile punctului examinat și

a cristalului în creștere,  $\Delta l_{material-i}$  - distanța dintre materialul de creștere și punctul examinat,

$\Delta l_{i-cristal}$  - distanța dintre punctul examinat și cristalul în creștere.

**Șef secție:**

SĂU Tatiana

**Examinator:**

GHIȚU Irina

**Redactor:**

CANȚER Svetlana

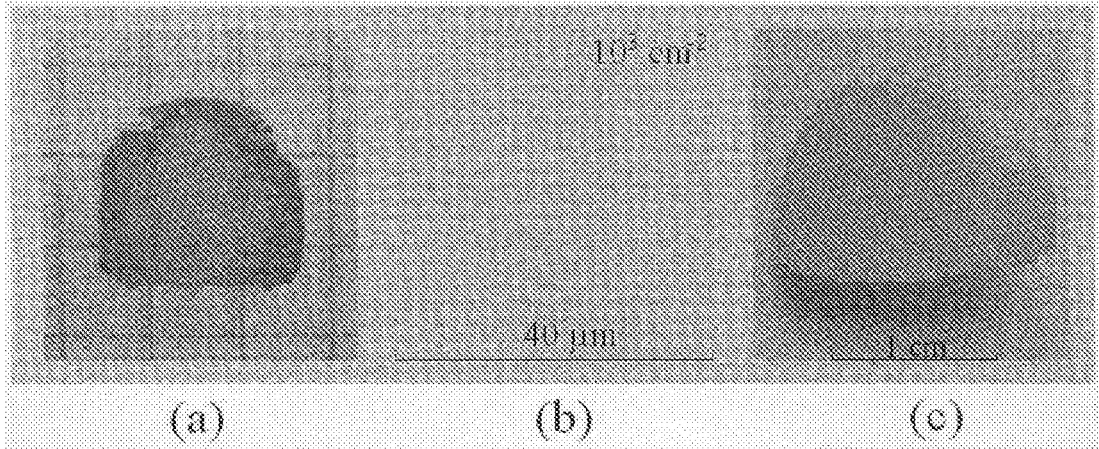


Fig. 1

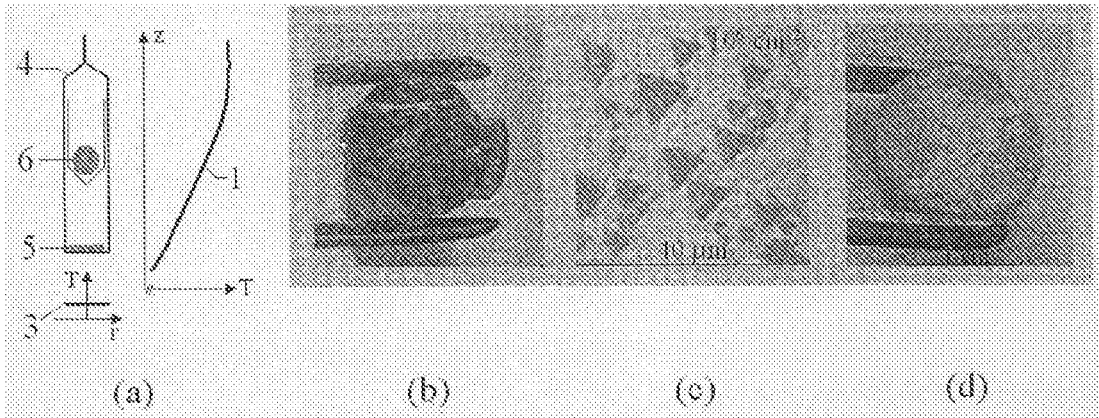


Fig. 2

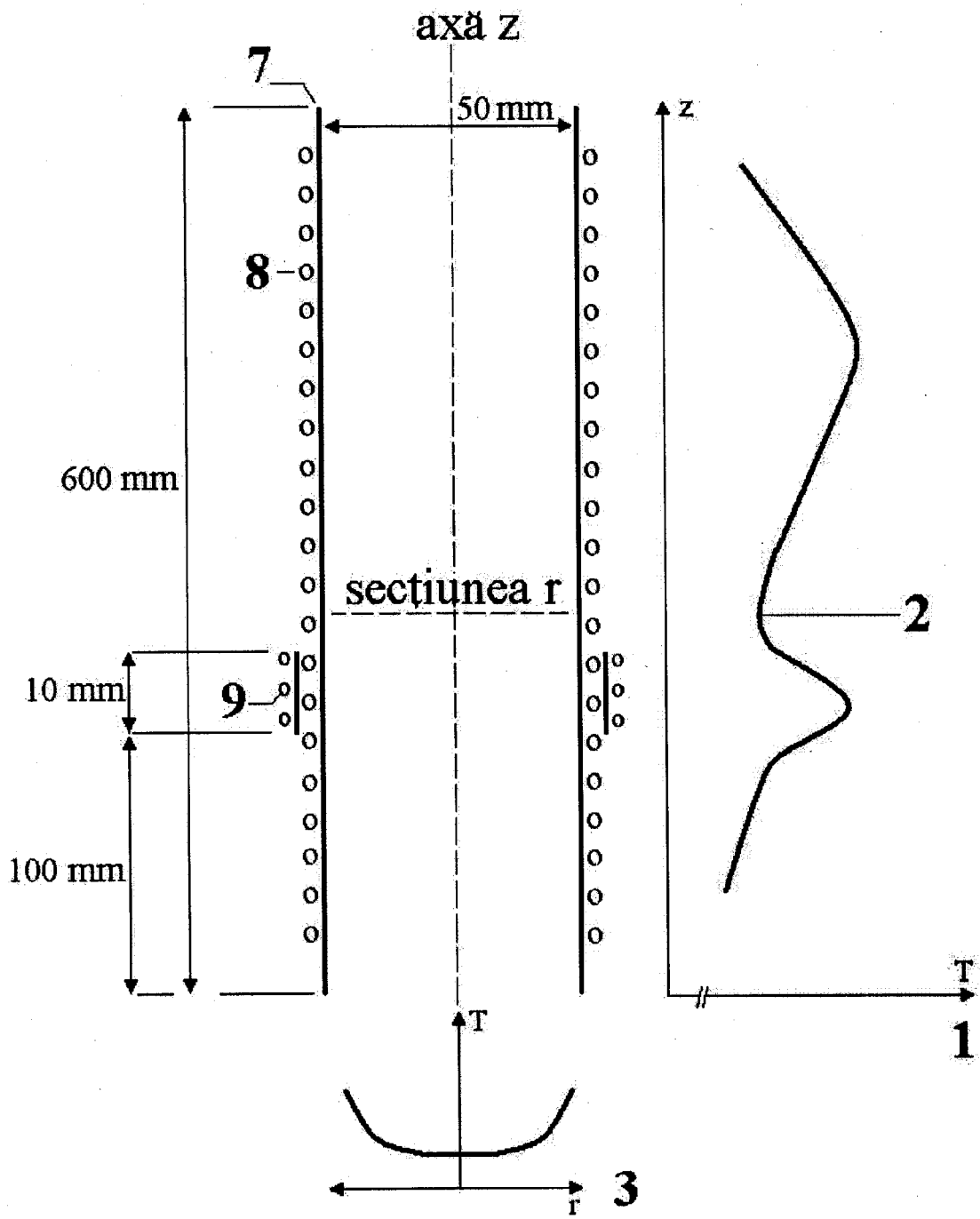


Fig. 3

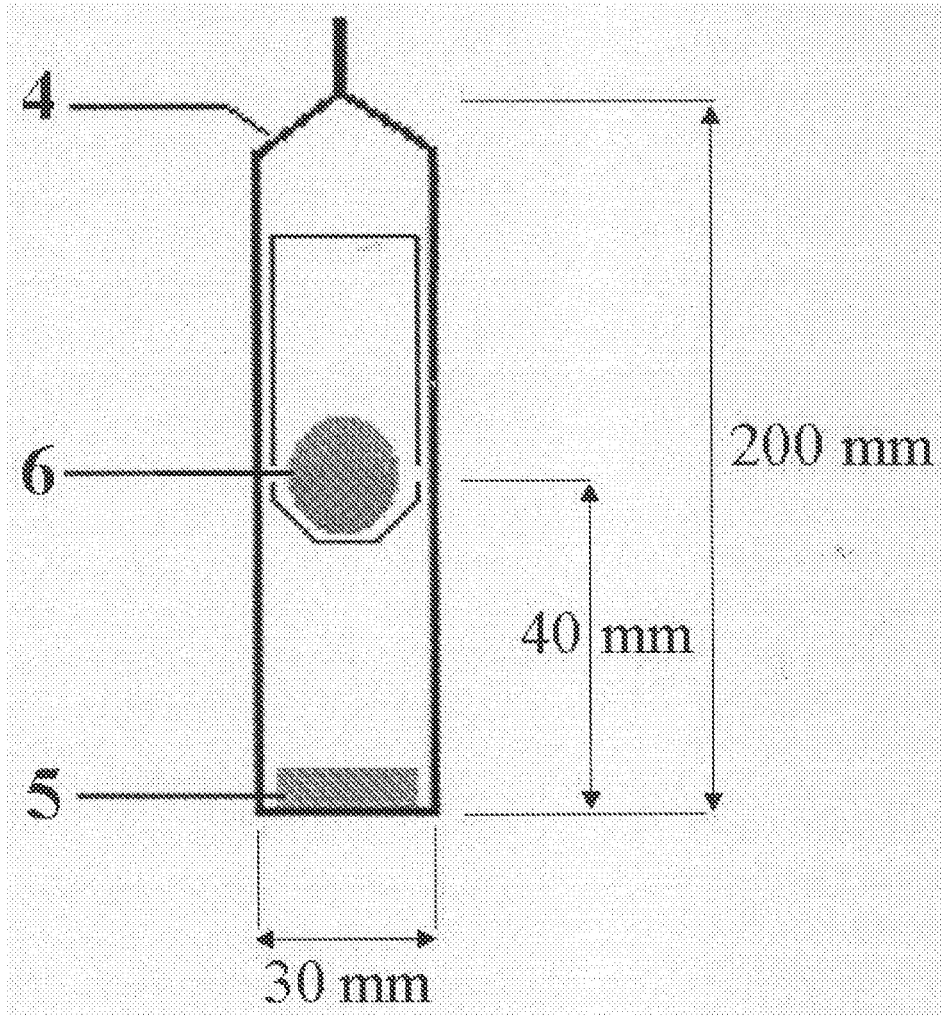


Fig. 4

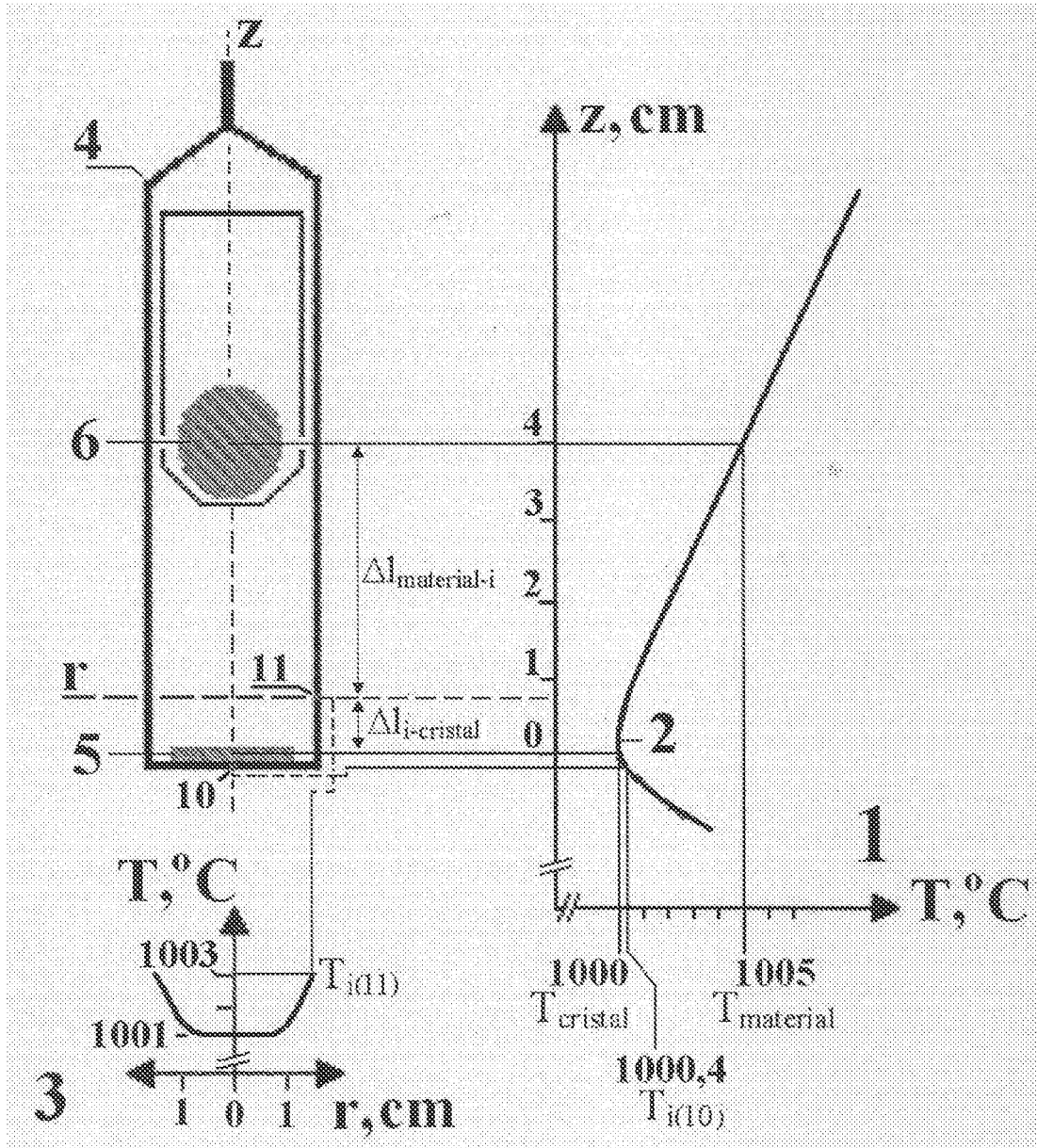


Fig. 5

**RAPORT DE DOCUMENTARE**

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: a 2011 0026		
(22) Data depozit: 2011.03.17		
(71) Solicitant: <b>UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</b>		
(54) <b>Titlul: Procedeu de obținere a monocristalului de ZnSe</b>		
II. Clasificarea obiectului invenției:		
(51) <b>Int.Cl: C30B 11/00</b> (2006.01) <b>C30B 13/18</b> (2006.01)		
III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)		
<b>MD - Intern « Documentare Invenții »</b> (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta): C30B, ZnSe, monocrista		
<b>"Worldwide" (Espacenet):</b> C30B, single crystal, ZnSe, single crystal & ZnSe, C30B & ZnSe		
<b>EA, CIS (Eapatis):</b> (C30B*\IC), (ZnSe\AB), (C30B*\IC) AND (ZnSe\AB)		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
<a href="http://www.findpatent.ru">http://www.findpatent.ru</a> <a href="http://www.google.ru/">http://www.google.ru/</a> <a href="http://ru.wikipedia.org">http://ru.wikipedia.org</a>		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	EP 0132618 B1 1988.09.21	1
A	EP 0282998 A2 1988.09.21	1
A	US 4866007 A 1989.09.12	1
A	EP 0481140 A1 1992.04.22	1
A	JP 2585629 B2 1997.02.26	1
A	EP 0823498 A1 1998.02.11	1
A	EP 0826800 A1 1998.03.04	1
A	EP 1156140 A1 2001.11.21	1
A, D	Fujiwara S., Namikawa Y., Irikura M., Matsumoto K., Kotani T., Nakamura T. Growth of dislocation-free ZnSe single crystal by CVT method. Journal of Crystal Growth, vol. 219, 2000, p. 353-360	1
A, C, D	Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Nasibov A.S., Shapkin	1

	P.V., Lee S.K., Park S.S., Han J.Y., Lee S.H. Seeded vapour-phase free growth of ZnSe single crystals in the <100> direction. Journal of Crystal Growth, vol. 184-185, 1998, p. 1010-1014	
<b>* categoriile speciale ale documentelor citate:</b>		
<b>A</b> – document care definește stadiul anterior general	<b>T</b> – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția	
<b>X</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	<b>E</b> – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată	
<b>Y</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	<b>D</b> – document menționat în descrierea cererii de brevet	
<b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	<b>C</b> – document considerat ca cea mai apropiată soluție <b>&amp;</b> – document, care face parte din aceeași familie de brevete	
<b>P</b> - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	<b>L</b> – document citat cu alte scopuri	
Data finalizării documentării 2013.10.08		
Examinator GHIȚU Irina jr.		