



MD 3541 G2 2008.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3541** ⁽¹³⁾ **G2**
(51) Int. Cl.: *C30B 31/04* (2006.01)
C30B 33/10 (2006.01)
C01B 19/04 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2007 0192 (22) Data depozit: 2007.07.06	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.03.31, BOPI nr. 3/2008
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: CULIUC Leonid, MD; NEDEOGLO Dumitru, MD; SUȘCHEVICI Constantin, MD; SIMINEL Anatolii, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (74) Reprezentant: ANISIMOVA Liudmila	

(54) **Procedeu de modificare a straturilor de suprafață ale monocristalelor de seleniură de zinc**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la procedeele de prelucrare termică a materialelor semiconductoare și poate fi folosită în microelectronică.

Esența invenției constă în modificarea straturilor de suprafață ale monocristalelor de seleniură de zinc, care include prelucrarea termică a monocristalelor în topitură de bismut cu adaos de 0,02...1,10% at. de crom la temperatura de 1000...1200°C timp de 60...150 ore.

2
5 Rezultatul constă în lărgirea posibilităților funcționale ale dispozitivelor, obținute în baza monocristalelor de seleniură de zinc dopate cu crom din topitură de bismut, precum și în îmbunătățirea stoichiometriei în procesul dopării.

10 Revendicări: 1

Figuri: 2

MD 3541 G2 2008.03.31

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de prelucrare termică a materialelor semiconductoare și poate fi folosită în microelectronică.

5 Este cunoscut procedeul de modificare a straturilor de suprafață ale monocristalelor de MgO, care include prelucrarea termică a monocristalelor de MgO la temperatura de 1100...1300°C în topitură de stibiu cu concentrația de 0,1...20% atomice de aluminiu [1].

Aplicarea topiturii de stibiu și aluminiu pentru monocristalele de ZnSe nu dă rezultatele scontate referitor la proprietățile luminescente în domeniul infraroșu al spectrului.

10 Cea mai apropiată soluție este procedeul de modificare a straturilor de suprafață ale monocristalelor de ZnSe, care include pregătirea materiei prime, creșterea cristalului din topitură sub presiunea gazului inert și prelucrarea termică în vapori concentrați de zinc, în calitate de materie primă se i-au particule cu dimensiuni de 0,1...2,0 mm, activate mecanic prin fărâmițarea în atmosferă de oxigen a monocristalului de ZnSe crescut, preliminar activat cu telur (concentrația de 0,5...1,0% de masă) [2].

15 Printre dezavantajele procedului cunoscut pot fi menționate: generarea defectelor intrinsece în straturile de la suprafață și existența multor centre de recombinare neradiativă.

Problema pe care o soluționează invenția constă în lărgirea posibilităților funcționale ale dispozitivelor obținute în baza monocristalelor de ZnSe prin doparea lor cu crom din topitură de bismut, precum și modificarea compoziției chimice a compusului binar apropiind-o de cea stoichiometrică în procesul de dopare.

20 Esența invenției constă în modificarea straturilor de suprafață ale monocristalelor de seleniură de zinc, care include prelucrarea termică a monocristalelor în topitură de bismut cu adaos de 0,02...1,10% atomice de crom la temperatura de 1000...1200°C timp de 60...150 ore.

25 Rezultatul constă în lărgirea posibilităților funcționale ale dispozitivelor, obținute în baza monocristalelor de seleniură de zinc dopate cu crom din topitură de bismut, precum și în îmbunătățirea stoichiometriei în procesul dopării.

30 Alegerea bismutului este dictată de următorii factori: solubilitatea ZnSe în bismut nu este mare la temperaturi înalte (1200°C); la temperaturi mici coeficientul de difuziune a cromului în seleniură de zinc este mic, odată cu creșterea temperaturii se majorează solubilitatea ZnSe în bismut; prelucrarea termică a monocristalelor de ZnSe în topitură de bismut la aceste temperaturi nu cauzează apariția defectelor optice induse de bismut în ZnSe. În același timp, în procesul unei astfel de prelucrări este posibilă curățarea materialului de impurități de fond. Temperatura de topire a bismutului (544,3 K) permite de a varia în intervale largi viteza de răcire a probelor tratate termic, iar eliberarea lor din topitură se face la temperaturi relativ mici.

Acest procedeu include următoarea ordine a operațiilor tehnologice.

35 Monocristalele de ZnSe sunt introduse într-o fiolă de cuarț împreună cu elementele Bi(99,999), Cr(99,99) din acel considerent, ca în topitura de bismut să se respecte conținutul de crom de 0,02...1,10 % atomice, iar raportul ZnSe către Bi să fie de 5:10. Fiolele se sudează și se amplasează într-un cuptor. Prelucrarea termică a monocristalelor de ZnSe în topitură de bismut cu adaos de Cr a avut loc la temperaturi de 1000...1200°C timp de 60...150 ore.

40 Au fost studiate proprietățile luminescente ale cristalelor obținute din ZnSe dopate cu crom. Studiul luminescenței a fost efectuat la excitarea suprafeței probelor cu dimensiunile de 0,5...1,0 mm cu ajutorul laserelor cu azot ($\lambda_{exc1} = 337,1$ nm), heliu–neon ($\lambda_{exc2} = 632$ nm) și a armonicii a doua a laserului YAG:Nd³⁺ ($\lambda_{exc} = 532$ nm). În calitate de fotodetector s-au folosit fotomultiplicatoare de tip ФЭУ-79 și ФЭУ-62.

45 În fig.1 sunt prezentate spectrele de fotoluminescență (FL) pentru proba inițială la 300 K, cât și pentru probele de ZnSe dopate cu crom. Spectrul FL probei inițiale este constituit din 2 benzi centrate în apropierea lungimilor de undă $\lambda = 650...950$ nm.

50 Banda luminescentă oranj autoactivată este evident asimetrică, în apropiere de $\lambda = 605$ nm se observă o inflexiune, ceea ce arată că banda nu este elementară. O analiză mai detaliată a spectrului arată că el este format de centrele radiative asociate ($V_{Zn} Cl_{Se}$) și ($V_{Zn} Al_{Zn}$). Nu este exclusă participarea la formarea acestei benzi a centrelor radiative ale ionilor de (Cu_{Zn}^{+}).

Banda spectrală are maximum în apropiere de $\lambda = 950$ nm, care apare datorită impurităților de fond din probe (Fe și/sau Cr).

În domeniul spectral infraroșu (1600...3600 nm) emisia luminescentă nu se observă (fig. 2).

55 Prelucrarea termică a probelor în topitură de bismut cu adaos de crom condiționează micșorarea intensității luminoase integrale în domeniul spectrului vizibil (fig.1), ceea ce confirmă faptul că probele au fost dopate cu crom. Banda localizată în domeniul undelor scurte se despică în două, cu maxime în apropiere de 600 nm și 750 nm. Lipsa unor legături în redistribuirea intensității benzilor observate odată

cu creșterea concentrației de crom în topitura de bismut este cauzată de neomogenitatea distribuției impurităților și a defectelor în lingoul de ZnSe, din care sunt tăiate probele.

Un alt indice că probele de ZnSe au fost dopate cu crom în procesul prelucrării lor termice în topitură de bismut cu adaos de crom este apariția emisiei în domeniul infraroșu ale spectrului cu maximul în apropiere de $\lambda = 2000$ nm. În experimentele efectuate intensitatea maximă a acestei emisii se observă la proba dopată în topitură de Bi cu 0,02% atomice de crom și se micșorează odată cu creșterea concentrației de crom în topitură. Este cunoscut că banda cu maximul în apropiere de 2000 nm este condiționată de tranzițiile dintre stările $^5E \rightarrow ^5T_2$ ale ionului de Cr^{2+} despicate de câmpul cristalin [J. Kreissl, H-J. Schulz. Transition metal impurities in II-VI semiconductors: characterization and switching of charge states. J. Cryst. Growth. 1996, V. 161. P.239-249].

Studiul FL cristalelor ZnSe : Cr arată că cromul se află în stare optică activă cu menținerea unei structuri ideale chiar și la o concentrație de ordinul 10^{19}cm^{-3} [B.L. Vanmi, A.J. Ptak, L.Bai at al. J. Electron. Materials. 2002, V.31].

Ținând cont de rezultatul lucrărilor [L.D.DeLoach, R.H.Page, G.D.Wilke, S.A.Pagne, W.F.Krupke. IEEE J. Quantum Elect. 1996, V.32, P.885], [V. Yu. Ivanov, M. Godlewski, Szczerbakov, A. Omelchuk, A. Davydov, N. Zahavoronkov, G. Raciukaitis. Optically Pumped Mid-Infrared Stimulated Emission of ZnSe:Cr Crystals. Physica Polonica A. 2004, V. 105, N 6. P. 553-558], [S. Bhaskar, P.S.Lobal, B.K.Rai, R.S. Katiyar, H.D.Bist, J. O. Ndap, A.Burger. Photoluminescence study of deep levels in Cr-doped ZnSe. J. Appl. Phys. 1999, V.85, N.1, P.439-443], intensitatea maximă a acestei benzi se atinge la concentrații ale cromului în ZnSe din intervalul $(5 \cdot 10^{18} \dots 5 \cdot 10^{19}) \text{cm}^{-3}$. În legătură cu aceasta, putem spune că concentrația de crom în proba obținută din topitură de bismut cu 0,02% atomice de crom ($n_{Cr} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$) este de ordinul 10^{19}cm^{-3} și se mărește odată cu creșterea amestecului în topitură, ce conduce la micșorarea monotonă a intensității benzii în domeniul IR al spectrului (fig.2). Acest rezultat arată, că valoarea coeficientului de distribuție a cromului între probă și topitură se apropie de 1.

(57) Revendicare:

Procedeu de modificare a straturilor de suprafață ale monocristalelor de seleniură de zinc, care include prelucrarea termică a monocristalelor în topitură de bismut cu adaos de 0,02...1,10% at. de crom la temperatura de 1000...1200°C timp de 60...150 ore.

(56) Referințe bibliografice:

1. MD1000 G2 1998.07.31
2. RU 2170292 C1 2001.07.10

Șef Secție:

COLESNIC Inesa

Examinator:

DUBĂSARU Nina

Redactor:

LOZOVANU Maria

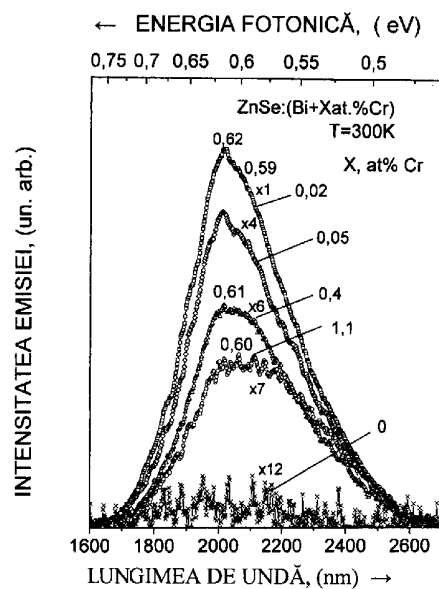


Fig. 1

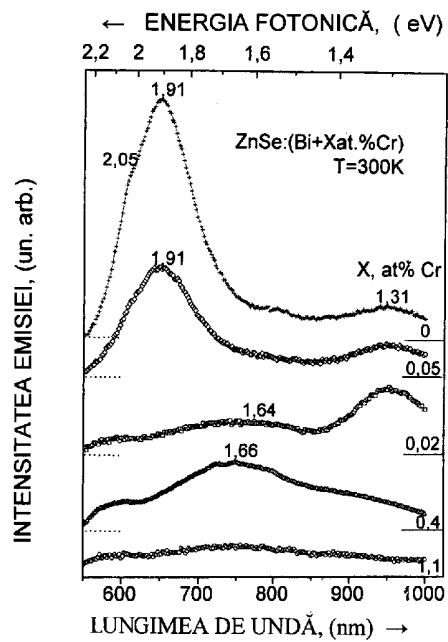


Fig. 2

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2007 0192	(85) Data fazei naționale PCT:	
(22) Data depozit: 2007.07.06	(86) Cerere internațională PCT:	
(51) : Int.Cl: C30B 31/04 (2006.01) C30B 33/10 (2006.01) C01B 19/04 (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de modificare a straturilor de suprafață ale monocristalelor de seleniură de zinc (71) Solicitantul : INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD Termeni caracteristici : a) limba română: monocristal, dopare, difuziune în topitură b) limba engleză: monocrystal, doping, diffusion in melt c) limba rusă: монокристалл, легирование, диффузия в расплаве		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. 8		
MD Perioada 1993 – 2007		
EA Perioada 1996 – 2007		
SU Perioada 1972 – 1993		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. MD1000 G2 1998.07.31	1
A	2. RU 2170292 C1 2001.07.10	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării 2008.01.15		
Examinatorul DUBĂSARU Nina		