

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 514 563**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 16929**

(54) Dispositif semi-conducteur comportant une région de type P constitué d'un semi-conducteur composé des groupes II-VI.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). H 01 L 29/22, 33/00.

(22) Date de dépôt ..... 8 octobre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 9 octobre 1981, n° 161 837/81.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 15-4-1983.

(71) Déposant : Société dite : ZAIDAN HOJIN HANDOTAI KENKYU SHINKOKAI. — JP.

(72) Invention de : Jun-ichi Nishizawa.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger,  
115, bd Haussmann, 75008 Paris.

1.-

" Dispositif semi-conducteur comportant une région de type p constitué d'un semi-conducteur composé des groupes II-VI"

La présente invention concerne un dispositif semi-conducteur comportant une région de semi-conducteur du type p constitué par un matériau semi-conducteur composé II-VI, et elle se rapporte plus particulièrement à un tel dispositif semi-conducteur dans lequel cette région semi-conductrice de type p est obtenue en dopant un élément du groupe Ia de la table périodique dans le matériau semi-conducteur composé II-VI.

Un tel matériau semi-conducteur composé II-VI tel que ZnS, ZnSe, CdS et CdSe sont, ainsi que cela est bien connu, des semi-conducteurs à intervalles de bande directe comme dans le cas du GaAs qui est l'un des semi-conducteurs composés du groupe III-V dans lequel le minimum le plus bas de bande de conduction et le maximum le plus élevé de bande de valence sont tous deux sur un même vecteur d'onde dans la zone de Brillouin. C'est-à-dire que les matériaux semi-conducteurs composés du groupe II-VI sont du type à transition directe à la transition électronique comme dans le cas de GaAs.

En plus de la propriété ci-dessus mentionnée, les matériaux semi-conducteurs composés II-VI, de façon générale, sont caractérisés par leurs larges intervalles de bande d'énergie. Ainsi, on considère qu'ils présentent de l'intérêt comme étant des matériaux semi-conducteurs permet-

2.-

tant d'espérer des propriétés qui ne peuvent pas être obtenues par les semi-conducteurs composés III-V incluant GaAs.

Toutefois, pour différentes raisons, parmi les-  
5 quelles la difficulté d'obtenir la stoechiométrie des com-  
posés II-VI, les études concernant les semi-conducteurs  
composés II-VI ne se sont pas développées jusqu'à mainte-  
nant autant que les études des semi-conducteurs composés  
III-V. En conséquence, dans l'état présent de l'art, les  
caractéristiques des semi-conducteurs composés II-VI  
10 n'ont pas été suffisamment utilisées dans le domaine des  
dispositifs semi-conducteurs.

Les raisons détaillées en seront décrites plus  
loin, mais la raison principale est qu'il est relativement  
facile de produire des semi-conducteurs composés II-VI  
15 avec la conductivité de type n mais il est plutôt diffi-  
cile de produire des cristaux de type p. Il faut entendre  
naturellement qu'inversement il y a des semi-conducteurs  
composés II-VI dont les cristaux de type p peuvent être  
réalisés de façon relativement aisée, mais dont la crois-  
20 sance des cristaux du type n n'est pas facile. Ces dis-  
positifs semi-conducteurs fabriqués à l'heure actuelle  
avec un semi-conducteur composé II-VI, sont représentés  
de façon typique par les photo-conducteurs qui utilisent  
un volume semi-conducteur ayant lui-même l'un des types  
25 de conductivité. Ces dispositifs comportant une jonction  
pn contrôlée en impuretés formés avec un même substrat,  
n'ont pas jusqu'à maintenant atteint le stade d'une uti-  
lisation pratique. Si, comme dans le cas des dispo-  
sitifs semi-conducteurs utilisant des semi-conducteurs  
30 composés III-V, la difficulté précitée qui sévit actuelle-  
ment est évitée, et s'il peut être obtenu à volonté des  
matériaux semi-conducteurs composés II-VI ayant, soit le  
type p ou le type n, seulement en contrôlant le dopage  
des éléments d'impuretés, il est certain que le champ de  
35 leurs utilisations et de leurs applications s'élargirait

## 3.-

considérablement. On va développer ci-dessous certaines considérations sur l'état actuel de la technique ainsi que sur les problèmes des semi-conducteurs composés II-VI.

Les intervalles de bande d'énergie des différents cristaux valables de semi-conducteurs composés II-VI qui ont été signalés ainsi que leurs types de conductivité qui ont été obtenus selon les techniques habituellement connues, sont indiqués dans le tableau 1 suivant :

TABLEAU 1

	<u>ZnS</u>	<u>ZnSe</u>	<u>ZnTe</u>	<u>CdS</u>	<u>CdSe</u>	<u>CdTe</u>
Type de conductivité	n	n	p	n	n	n.p
Intervalle de bande						
d'énergie $E_g$ (eV)	3.6	2.67	2.2	2.5	1.74	1.5

15 Comme on peut le voir à partir du tableau 1, les cristaux de semi-conducteurs composés II-VI sont tels qu'ils peuvent être obtenus des cristaux ayant seulement l'un des types n ou p, à l'exception du cristal CdTe. Notamment le cristal ZnSe a un important intervalle de bande 20 d'énergie  $E_g$  de 2,67 eV si on le compare avec celui de GaAs (son  $E_g$  est de l'ordre de 1,43 eV) et avec celui de GaP (son  $E_g$  est de l'ordre de 2,26 eV) des semi-conducteurs composés III-V. Ainsi, si une diode ayant une jonction pn peut être fabriquée avec un cristal ZnSe, on aura un matériau semi-conducteur convenable pour obtenir une diode émettant une lumière bleue dont le spectre d'émission lumineuse à la température du local est dans la zone bleue, et ceci n'a pas pu être réalisé dans le passé. Toutefois, comme on le voit dans le tableau 1 également, le niveau de 30 la technique ne s'est pas élevé suffisamment jusqu'à maintenant pour obtenir des cristaux à la fois du type p et du type n à volonté uniquement en contrôlant les types de conductivité des cristaux. En conséquence, des recherches ont été menées énergiquement dans différents laboratoires à travers le monde pour réaliser les buts précités, et de

4.-

nombreux rapports ont été présentés en ce qui concerne la formation de jonction pn.

Parmi les récents rapports annonçant des succès dans la formation d'une jonction pn, celui qui est relativement valable concerne la réalisation d'une jonction pn en utilisant un cristal ZnSe de type n obtenu par la méthode de fabrication usuelle et en procédant à une implantation ionique dans ce cristal ZnSe de type n soit, 5 d'atomes de phosphore (P), soit d'atomes d'arsenic (As) qui 10 servent d'impuretés de type p par leur occupation substantielle des réseaux cristallins des atomes Se, en se basant sur la technique d'implantation ionique.

Cependant, une étude a été faite des caractéristiques du spectre d'émission lumineuse de la diode émettrice de lumière (LED) ainsi obtenue, en faisant passer un courant dans le sens conducteur à travers cette diode. Il 15 a été trouvé que l'émission lumineuse due à la récombinaison par l'intermédiaire du niveau profond est dominante, mais l'on n'a pas observé l'émission lumineuse due à la 20 recombinaison correspondant à la valeur de l'intervalle de bande d'énergie ou d'une valeur proche de cet intervalle de bande d'énergie.

Les problèmes des semi-conducteurs composés II-VI précédemment mentionnés sont considérés comme étant dûs 25 en gros aux deux raisons suivantes :

La première de ces raisons concerne l'imperfection du cristal semi-conducteur. Dans de tels semi-conducteurs composés II-VI tels que ZnS, ZnSe, CdS et CdSe, les éléments du groupe VI ont en général une pression de vapeur 30 supérieure à celle des éléments du groupe II. En conséquence, dans ces cristaux qui sont obtenus par une étape de croissance conduite à une température élevée, il arrive que pendant la croissance du cristal, l'élément de groupe II ayant une pression de vapeur élevée, va se raréfier du 35 fait de sa vaporisation hors du cristal, ceci se traduisant

5.-

par une déviation à partir de la composition stoechiométrique. Plus particulièrement, il est usuel que les vides de l'élément du groupe VI se développent en grand nombre. Ces lacunes agissent en tant que donneurs. En conséquence, 5 seul un cristal de type n est obtenu d'ordinaire et en pratique, un cristal de type p ne peut pas être obtenu facilement. Ainsi, comme de bien entendu, il est difficile de produire un dispositif ayant une jonction pn. Les lacunes de l'élément du groupe VI tendent à combiner l'impureté 10 pour former facilement des centres complexes, ces centres complexes deviendront des centres de recombinaison non radiatifs ou des niveaux profonds. En conséquence, même si une jonction pn est formée, une LED ayant une telle jonction pn a une efficacité vraiment faible d'émission lumineuse, ou bien l'émission lumineuse en provenance des niveaux profonds deviendra dominante. 15

Ceci étant, pour obtenir une LED susceptible de fournir une émission lumineuse correspondant à la valeur de l'intervalle de bande d'énergie en utilisant un matériau 20 semi-conducteur composé II-VI, il doit être formé une jonction pn avec un cristal ayant une perfection élevée et ne contenant ni centre de recombinaison non radiatif ni niveaux profonds. Des demandes ont été formulées pour le développement d'une technique afin de former une telle jonction pn 25 souhaitable telle que mentionnée ci-dessus.

La seconde raison importante est que la demande suivante n'est pas été satisfaite jusqu'à ce jour. Elle consiste en ce que lorsqu'un élément d'impureté est dopé dans un semi-conducteur composé II-VI pour déterminer le 30 type de conductivité du cristal, le niveau de cette impureté qu'il devienne le niveau donneur ou le niveau accepteur, qui est formé dans la bande interdite, doit être positionné dans le fond de la bande de conduction ou au voisinage du dessus de la bande de valence, c'est-à-dire que l'on 35 souhaite qu'il soit un niveau d'impureté peu profond.

## 6.-

5 Comme éléments d'impureté pour produire la conductivité de type p dans des semi-conducteurs composés II-VI, on considère par exemple des éléments du groupe Ia ou Ib qui occupent essentiellement les réseaux cristallins du groupe II ou bien des éléments du groupe Vb qui occupent essentiellement les réseaux cristallins de groupe VI. Ainsi, ces éléments sont prévus pour rendre le type de conductivité du cristal du type p.

10 Il a été enregistré de nombreux résultats d'expérimentations de dopage d'impureté qui reposent, soit sur la technique d'implantation d'ions, soit sur la technique de diffusion. Le résultat obtenu sur des cristaux ZnSe ainsi que le résultat d'utilisation d'éléments d'impureté de type n sont représentés sur le tableau 2.

15

TABLEAU 2Niveaux d'impureté de divers éléments d'impureté dans un cristal ZnSe

	Elément d'impureté	Type de conductivité	Niveau d'impureté Niveau accepteur ou niveau donneur (eV)
20	Li	p	0,66
	Li	p	0.114
	Na	p	0.085-0.100
	Na	p	0.09
25	Cu	p	0.072
	Cu	p	-
	N	p	0.136
	p	p	0.68
	p	p	-
30	lse	p	0.68
	Vzn	p	0.1
	Ca.In	p	-
	Al	n	0.026
	Al	n	-
35	Ga	n	0.028

7.-

Elément d'impureté	Type de conductivité	<u>Niveau d'impureté</u>	
		Niveau accepteur ou niveau donneur (eV)	
	Ga	n	-
5	In	n	0.029
	F	n	0.029
	Cl	n	0.027
	Cl	n	-

Comme on peut le voir à partir des résultats des éléments d'impureté de type p mentionnés, il est à noter que pour l'un quelconque de ces éléments d'impureté, il est formé un niveau d'impureté correspondant à un niveau bas, et la technique est considérée comme étant une technique de dopage qui ne convient pas pour la fabrication du dispositif semi-conducteur souhaité. On considère que la raison de ceci est que, du fait de la croissance d'un cristal imparfait, l'impureté dopée ne peut pas former un niveau peu profond par elle-même seule, quelle que soit la quantité d'impuretés dopée dans le cristal, si bien que l'impureté ainsi que des défauts de cristal tels que des vides, auront tendance à se combiner ensemble pour développer des centres complexes qui deviendront des niveaux profonds.

Le but de la présente invention est en conséquence de résoudre les inconvénients mentionnés ci-dessus et les problèmes des semi-conducteurs composés III-VI rencontrés dans les techniques de l'art antérieur et de créer un dispositif semi-conducteur utilisant un cristal semi-conducteur du type p ayant une bonne qualité cristalographique qui est obtenue par dopage d'un élément du groupe Ia tel que Li, Na et K qui est utilisé comme impureté de type p sous stoechiométrie contrôlée.

L'invention va être décrite plus en détail en se référant aux dessins ci-joints dans lesquels ;

35 - la figure 1 montre les courbes de pression

de vapeur en fonction de la température d'éléments du groupe II et d'éléments du groupe VI pour expliquer la présente invention,

5 - la figure 2 est une représentation schématique d'un exemple d'ampoule de quartz destinée à être utilisée dans la présente invention pour réaliser la croissance d'un cristal, et d'un exemple de la distribution de température pendant cette croissance.

10 - la figure 3 est un graphique montrant un exemple du spectre d'émission lumineuse dans le cas où la présente invention est appliquée à une diode émettrice de lumière.

15 Comme dans le cas de semi-conducteurs composés III-V, un semi-conducteur composé II-VI est obtenu habituellement en faisant appel à la technique de croissance en solution. Une technique de croissance en solution grâce à laquelle une bonne qualité cristallographique est obtenue est décrite dans la demande de brevet japonais n° Sho 56-69130, qui représente une technique améliorée du procédé décrit 20 dans la demande de brevet japonais n° Sho 55-149 693 du présent inventeur. Dans la description de la présente invention, il est fait référence à cette précédente demande.

25 En adoptant pendant le procédé de croissance en solution la technique de contrôle de la pression de vapeur de l'élément de groupes II ou VI qui est un élément constituant du semi-conducteur composé II-VI utilisé pour la croissance du cristal, il est possible de réduire la déviation à partir de la stoechiométrie du cristal ainsi cultivé. Cette technique de croissance en solution est telle 30 que, au moment de réaliser une croissance en solution d'un semi-conducteur composé II-VI, un des deux éléments constitutants du cristal cultivé, et ayant une pression de vapeur plus élevée que l'autre élément constituant, est utilisé comme solvant ou bain de fusion pour le procédé de croissance en solution, et en outre, l'atmosphère ambiante du 35

9.-

procédé est composée de la vapeur de l'autre élément constituant ayant une pression de vapeur plus basse pour assurer ainsi la croissance en solution du cristal.

Les valeurs du point de fusion, la densité et 5 la conductivité thermique des éléments constituants du semi-conducteur composé II-VI qui sont employés dans la présente invention, sont énumérées dans le tableau 3 ci-dessous :

TABLEAU 3

Elément	Point de fusion (°C)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Conductivité thermique (W/cm.°K)
Zn	419.6	7.14	1.19 à 0°C
			0.59 à 450°C
Cd	320.9	8.65	0.98 à 0°C
S	112.8	2.07	
15	119.0	1.96	0.004 à 0°C
Se	217	4.80	0.0024 à 0°C
Te	449.5	6.24	0.015 à 0°C

Egalement, la relation entre la pression de vapeur et la température est représentée sur la figure 1.

20 Ainsi dans la croissance d'un cristal conforme à la présente invention, il est nécessaire d'utiliser comme bain de fusion, ou solvant, soit S ou Se qui est un élément du groupe VI dans la croissance en solution d'un cristal tel que ZnS, ZnSe, CdS et CdSe, et utiliser une atmosphère constituée de vapeur de Zn ou de Cd tout en contrôlant la pression de vapeur de cette atmosphère. Par ailleurs, dans la croissance en solution de ZnTe ou bien de CdTe, il est nécessaire d'utiliser l'élément du groupe II pour servir de bain de fusion, et de contrôler la pression de vapeur de l'élément du groupe VI.

25 A titre d'exemple pour obtenir un cristal de semi-conducteur composé II-VI, prenons le cas de ZnSe pour décrire la présente invention de façon plus détaillée.

30 Dans le cas d'un cristal ZnSe, la pression de vapeur de Se si on la compare à celle de Zn, est supérieure

10.-

d'environ un nombre de grandeur à la même température, et en conséquence Se est utilisé comme bain de fusion ou solvant. Puisque la densité de Zn qui constitue le cristal ZnSe est supérieure à celle de Se, Se a un poids spécifique 5 plus petit que le cristal ZnSe. En conséquence, dans la croissance d'un cristal, un cristal source de ZnSe est mis en flottation sur un bain fondu de Se, et une telle opération exige un procédé tel que décrit dans la demande de brevet japonais Sho 55-149 63. En conséquence, de fa- 10 çon générale, dans un cas où le poids spécifique du solvant ou bain de fusion est plus petit que le poids spécifique du cristal source qui doit être cultivé, et qu'en conséquence le cristal source sombre dans le bain de fusion ou solvant, il est souhaitable d'utiliser le système représenté 15 sur la figure 2. Dans le cas où les deux poids spécifiques précités sont en relation inverse, le cristal source peut être mis en flottation sur le bain de fusion ou en variante, le système de la figure 2 peut être utilisé. La disposition représentée sur la figure 2 est telle que l'on utilise un 20 système de croissance constitué d'une ampoule de quartz fermé qui est divisée intérieurement en trois chambres et que l'on y établit une différence de température  $T_2 - T_1$  entre la zone 11 dans laquelle recristallise un cristal 1 de ZnSe (le cristal ZnSe 1 sera facilement recristallisé 25 à l'emplacement indiqué) et la zone 12 dans laquelle est placé le cristal-source 2, la quantité de solvant ou bain de fusion étant déterminée de manière telle qu'elle satisfasse à la condition que les deux zones précitées soient remplies avec le bain de fusion Se 13 et communiquent en- 30 tre elles par un tube de liaison. De plus, une chambre 14 est prévue pour l'introduction du Zn 16 sur le côté opposé à la zone 11 de recristallisation ou de séparation du cristal de la zone 12 du cristal-source. Pour isoler thermiquement ces deux zones ou chambres 11 et 14 l'une par rapport 35 à l'autre, il est souhaitable de les relier avec un tube

## 11.-

de quartz étroit. En pratique, toutefois, l'isolation thermique est rendue possible en réduisant l'aire de la section effective du trajet de la vapeur de zinc par insertion d'un tube 15 ayant un petit diamètre interne de 5 la manière représentée sur la figure 2 après que les matériaux aient été introduits dans l'ampoule de quartz.

Par ailleurs, dans une ampoule contenant deux espèces d'éléments constituants ayant des pressions de vapeur élevées (dans ce cas ce sont Zn et Se), il s'instaure 10 une réaction directement entre Zn et Se. Pour supprimer autant que possible l'apparition de ce phénomène, il est souhaitable de réduire la surface du bain de fusion Se qui réagit avec la vapeur de zinc. Par exemple, il est souhaitable de prévoir un recouvrement de quartz 17 à l'emplacement du système correspondant au plafond de la zone du cristal-source.

Dans la disposition ainsi décrite, la croissance d'un cristal est assurée en maintenant respectivement la zone de recristallisation 11, la zone de cristal-source 20 12 et la zone Zn 14 à des températures prédéterminées. Il est établi une différence de température essentiellement constante entre la zone de recristallisation et la zone de cristal-source tout au long du processus de croissance, afin de recristalliser le cristal-source dans la zone de 25 recristallisation sur la base de la différence entre la quantité de ZnSe qui a été dissoute dans le bain de fusion de la zone de cristal-source et la quantité de ZnSe qui est présente dans le bain fondu de la zone de recristallisation, c'est-à-dire en vertu de la diffusion provoquée par la différence dans les concentrations. La pression de vapeur de Zn qui constitue l'atmosphère du procédé de croissance est appliquée à partir de la partie supérieure de la solution et il est possible de contrôler l'effet de commande de la pression de vapeur Zn en modifiant uniquement la température de la zone Zn sans modi- 30 35

12.-

fier aucune autre des conditions du procédé de croissance du cristal. Comme résultats de différentes expérimentations conduites par l'inventeur, il a été trouvé que la pression de vapeur pour provoquer une réduction de la 5 densité de niveaux profonds se situe entre 0,1 et 10 atmosphères, et de préférence, entre 0,5 et 8 atmosphères.

Egalement pour accroître la solubilité du cristal-source ZnSe qui est le soluté par rapport au bain de fusion Se qui est le solvant, il est nécessaire d'élever 10 la température utilisée. Toutefois, lorsque la température s'élève, la pression de vapeur de Se s'élèvera également. Par exemple, ainsi que l'on peut le voir sur la figure 1, la pression de vapeur de Se à 900°C est supérieure à 11 atmosphères, si bien que cette valeur approche la limite 15 de la résistance du tube de quartz en lui-même. Pour éviter cela, il sera seulement nécessaire de placer la totalité de l'ampoule de quartz dans un autre tube ou récipient ayant une résistance mécanique supérieure et de prendre des dispositions pour être en mesure de maintenir le côté 20 externe de l'ampoule de quartz à plusieurs ou plusieurs dizaines d'atmosphères. En prenant de telles dispositions, il devient possible de réduire la pression efficace appliquée à l'ampoule de quartz. En conséquence, il devient possible de mener à bien la croissance du cristal à une 25 pression élevée. Il a également été trouvé, comme résultats des expérimentations, qu'une température de 800 à 1150°C est convenable pour une température de croissance.

En somme ce système se caractérise en ce que 30 parmi les éléments constituant les semi-conducteurs composés II-VI, les éléments ayant une pression de vapeur élevée sont utilisés pour jouer le rôle de solvants ou de bains de fusion, et en ce que la pression de vapeur des éléments ayant une pression de vapeur basse est contrôlée. 35 En conséquence, ce système de croissance n'est pas limité

13.-

à la disposition qui vient d'être décrite, mais des modifications variées peuvent y être apportées sans qu'il soit nécessaire de les décrire. Ce procédé est un procédé qui n'est pas limité au ZnSe seul, mais qui peut être appliqué 5 également avec une égale efficacité à la croissance d'un cristal de semi-conducteurs composés tels que ZnS, CdS, CdSe et CdTe. Il va de soi que selon la conductivité thermique du matériau utilisé, la structure de la zone de recristallisation peut être modifiée, et qu'un puits de chaleur peut être prévu, si nécessaire, et qu'en outre, cette 10 configuration peut être modifiée.

Dans le procédé de croissance de cristal qui a été décrit ci-dessus, le choix de l'impureté pour rendre le cristal du type de conductivité p est important. Comme 15 mentionné ci-dessus, les éléments du groupe Vb seront rendus du type p par leur substitution avec les éléments du groupe VI dans le réseau. En conséquence, dans le cas où un élément du groupe VI est utilisé comme solvant ou bain de fusion, on notera que même si un élément du groupe Vb 20 est ajouté à celui-ci en tant qu'impureté, il se développe difficilement une substitution ou bien un échange dans le réseau **cristallins** du groupe VI. En conséquence, dans la présente invention, on notera qu'il est efficace d'utiliser, soit un élément du groupe Ia, soit un élément du 25 groupe Ib comme impureté du type p, et tandis que l'on contrôle la pression de vapeur d'un élément du groupe II, l'impureté de type p est incorporée dans le réseau **cristallins** du groupe II par échange atomique, et qu'ainsi la réalisation d'un cristal de type p devient plus facile. 30 Les impuretés correspondant à un tel type p, telles que mentionnées ci-dessus peuvent être choisies à partir du tableau périodique IV ci-dessous :

14.-

TABLEAU PERIODIQUE IV

<u>Ia</u>	<u>Ib</u>	<u>IIb</u>	<u>IIIb</u>	<u>IVb</u>	<u>Vb</u>	<u>VIb</u>	<u>VIIb</u>
Li							
Na					P	S	Cl
5 K	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	

Après avoir renouvelé différentes expériences, les cristaux de type p ont été obtenus par l'addition d'un élément tel que Li, Na et K du groupe Ia parmi les éléments du groupe Ia et du groupe Ib. Il a été trouvé que particulièrement, l'utilisation de Li est la plus valable. En ce qui concerne la manière de doper une impureté dans le bain de fusion, il est bien entendu bon d'ajouter l'élément directement dans le solvant ou le bain de fusion. Toutefois, du fait que Li est un métal très actif, il a été trouvé au cours des expériences qu'un résultat meilleur est obtenu par l'utilisation de Li sous une forme stable telle que sous la forme d'un composé Li tel que LiSO<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub> et LiCl. Egalement en ce qui concerne la quantité de Li à ajouter il a été trouvé que celle se situant entre 1 x 10<sup>-3</sup> et 5 x 10<sup>-1</sup> mol % de Li par rapport au solvant est parmi celle qui développe une couche semi-conductrice du type p satisfaisante lorsqu'un dispositif semi-conducteur est fabriqué. Notamment, une quantité se situant entre 5 x 10<sup>-3</sup> et 2 x 10<sup>-2</sup> est la plus valable. Cette quantité est naturellement en corrélation avec la valeur de la pression de vapeur qui est placée sous contrôle. Cette valeur de la pression de vapeur placée sous contrôle se situe entre 0,1 et 15 atmosphères, et la valeur de la pression de vapeur convenable de l'élément constituant utilisé comme solvant se situe entre 2 et 66 atmosphères. De façon plus précise, les valeurs limites les plus favorables pour la première de ces valeurs, sont 0,5 et 8 atmosphères, alors que pour la dernière de ces

15.-

valeurs, elles sont de 10 et 40 atmosphères.

En formant une couche semi-conductrice de type n sur le dessus de ce substrat semi-conducteur de type p, il est possible d'obtenir une jonction pn. Il va de soi 5 qu'en faisant appel à une technique telle qu'une croissance épitaxiale d'une couche de type n, ou bien à une diffusion d'une impureté de type n, ou bien à un traitement à chaud dans un bain de fusion Zn, ou bien à une implantation ionique, une couche de type n peut être facilement formée.

10 A titre d'exemple de fabrication d'un dispositif semi-conducteur utilisant le cristal de type p en faisant appel au procédé de la présente invention mentionné ci-dessus, on va décrire ci-dessous un exemple de fabrication d'une diode émettrice de lumière en lumière bleue 15 ZnSe.

EXEMPLE -

A des emplacements prédéterminés à l'intérieur d'un creuset en quartz ayant la structure mentionnée sur la figure 2, on introduit 12,7 grammes de Se servant de 20 bain de fusion, 3 grammes de ZnSe servant de cristal-source, 2 grammes de Zn pour le contrôle de la pression de vapeur, et 1,1 mg de  $\text{LiSO}_4$  servant comme source d'impureté de type p. La différence de température  $T_2 - T_1$ , entre la zone 12 du cristal-source et la zone de recristallisation 25 11, est réglée à 20°C. La zone du cristal-source, la zone de recristallisation, et la zone 14 de contrôle de la pression de vapeur, sont maintenues respectivement à 1120°C, 1100°C et 1100°C, pendant 50 heures. Ensuite, le cristal ainsi cultivé est retiré du système et il est 30 maintenu à 900°C pendant 10 à 15 minutes dans une solution Zn. Du fait de la diffusion de Zn dans le cristal, il est formé une couche de type n ayant une épaisseur de 10 à 15  $\mu$  m. Après quoi, une électrode de contact ohmique est formée sur chacune des régions de type n et de 35 type p, et ainsi une diode comportant une jonction pn

16.-

est fabriquée. Comme pour une LED, le passage dans le courant dans le sens conducteur, est provoqué à travers ce dispositif et le spectre d'émission lumineuse est mesuré à 77°K. Le résultat est indiqué en 21 sur la figure 3.

5

En diffusant Au dans le cristal ZnSe du type n, une région de type p est formée. Le dispositif résultant est utilisé comme diode émettrice de lumière et dans des conditions identiques à celles mentionnées ci-dessus, 10 le spectre de l'émission lumineuse de cette diode est mesuré et le résultat est indiqué en 22 sur la figure 3.

Comparé avec ce spectre d'émission lumineuse 22, le spectre indiqué en 21 sur la figure 3 est enregistré comme représentant une émission lumineuse réduite 15 par l'intermédiaire d'un niveau profond. Cela indique que dans la LED fabriquée en faisant appel à la technique de la présente invention, il y a une formation réduite de niveau profond. Un pic aigu de grande intensité est observé à la longueur d'onde correspondant essentiellement 20 à l'énergie de l'intervalle de bande d'énergie. En d'autres termes, une diode émettrice de lumière de couleur bleue a été réalisée.

A partir de cette longueur correspondant au pic d'intensité de l'émission lumineuse à 77°K, sa valeur 25 énergétique est mesurée et elle a été enregistrée à 2,77 eV. La valeur de l'intervalle de bande d'énergie de ZnSe à la température du local est 2,67 eV comme on le voit dans le tableau 1, mais elle est de 2,8 eV à 77°K. En conséquence, la position du niveau accepteur de l'impureté de type p dans la présente invention, est de l'ordre de 0,03 eV ou moins, lorsqu'elle est mesurée à partir du dessus de la bande de valence, et il a été ainsi montré qu'un niveau accepteur de profondeur vraiment réduite est formé.

30

La présente invention a été décrite ci-dessus

17.-

en considérant le cas de l'utilisation de ZnSe comme exemple de semi-conducteurs composés II-VI. Toutefois, la présente invention pourra jouer un rôle très important en fournissant un cristal semi-conducteur de type p dans 5 des cas où des semi-conducteurs composés II-VI autres que ZnSe et tels que ZnS, ZnTe, CdS et CdSe sont utilisés comme matériaux pour la fabrication de dispositifs semi-conducteurs.

18.-

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Dispositif semi-conducteur constitué d'un semi-conducteur composé II-VI et comportant un cristal semi-conducteur de type p, dispositif caractérisé en ce que le cristal semi-conducteur de type p est obtenu par croissance du cristal semi-conducteur composé II-VI basée sur un procédé de croissance en solution utilisant un solvant constitué de l'un des éléments du groupe II et du groupe VI constituant ce semi-conducteur composé II-VI et ayant une pression de vapeur plus élevée que l'autre de ses éléments dans une atmosphère constituée de l'autre de ses éléments ayant une pression de vapeur plus basse que la pression de vapeur contrôlée de l'atmosphère, et par dopage dans ce solvant d'un élément d'impuretés de type p choisi parmi les éléments du groupe Ia et du groupe Ib, en une quantité comprise entre  $1 \times 10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-1}$  mol %.

2.- Dispositif semi-conducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que les éléments du groupe Ia comprennent Li, Na et K, tandis que les éléments du groupe Ib comprennent Au, Ag, et Cu.

3.- Dispositif semi-conducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'impureté de type p est fournie à partir d'un composé d'éléments du groupe Ia ou du groupe Ib.

25 4.- Dispositif semi-conducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité dopée est comprise entre  $5 \times 10^{-3}$  et  $2 \times 10^{-2}$  mol %.

5.- Dispositif semi-conducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé de croissance du cristal en phase liquide est conduit en se basant sur une technique de différence de température.

30 6.- Dispositif semi-conducteur selon la revendication 5, caractérisé en ce que le procédé de croissance du cristal en phase liquide est mis en œuvre dans un tube de quartz fermé.

7.- Dispositif semi-conducteur selon la revendication 6, caractérisé en ce que le tube de quartz fermé a des chambres séparées fonctionnellement, à savoir une chambre pour la croissance du cristal par recristallisation, 5 une chambre pour contenir un cristal-source, et une chambre pour un élément dont la pression de vapeur est placée sous contrôle.

8.- Dispositif semi-conducteur selon la revendication 6, caractérisé en ce que le tube de quartz fermé 10 est placé dans une atmosphère d'un gaz sous pression choisi parmi le groupe comprenant l'air, l'argon et l'azote.

9.- Dispositif semi-conducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le semi-conducteur composé II-VI est choisi parmi le groupe comportant ZnSe, ZnS, CdS, 15 CdSe, ZnTe et CdTe.

10.- Dispositif semi-conducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression contrôlée de vapeur de l'atmosphère de l'élément du groupe II-ou du groupe VI ayant une pression de vapeur plus basse l'un par rapport à l'autre, se situe entre 0,1 et 10 atmosphères. 20

11.- Dispositif semi-conducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est une diode émettrice de lumière.

12.- Dispositif semi-conducteur selon la revendication 11, caractérisé en ce que cette diode émettrice de lumière est constituée d'un cristal de ZnSe. 25

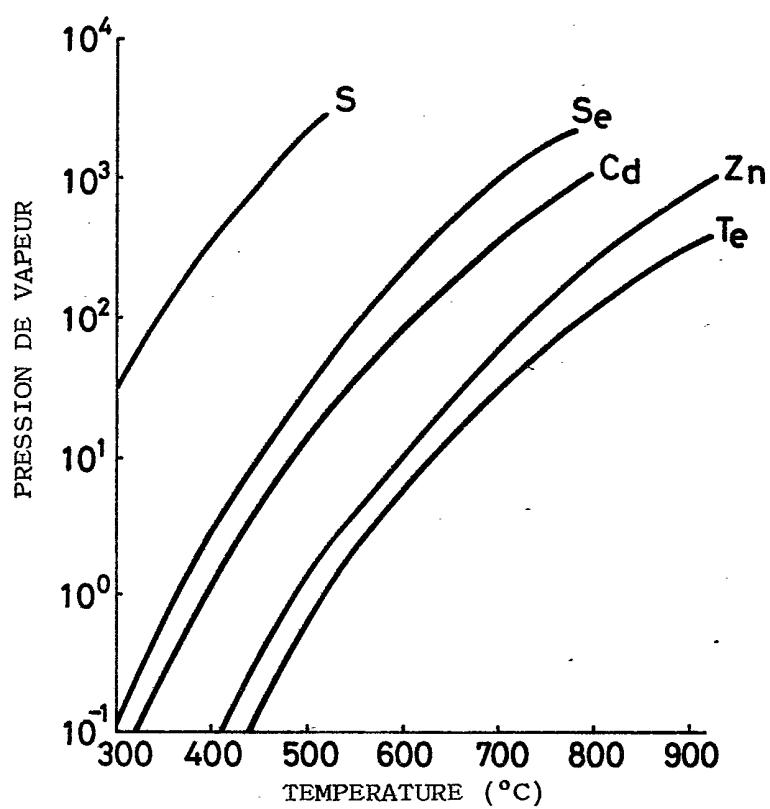


FIG. 1

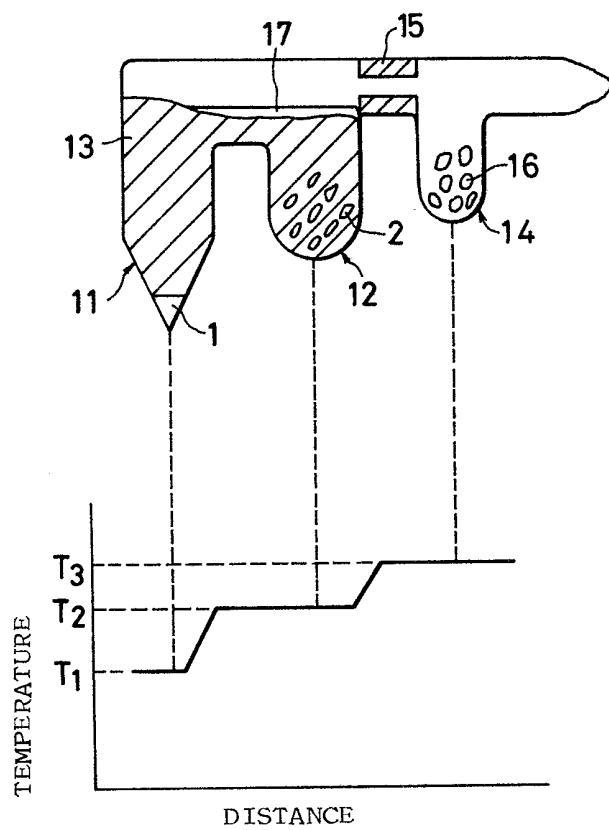


FIG. 2

PL III/3  
2514563

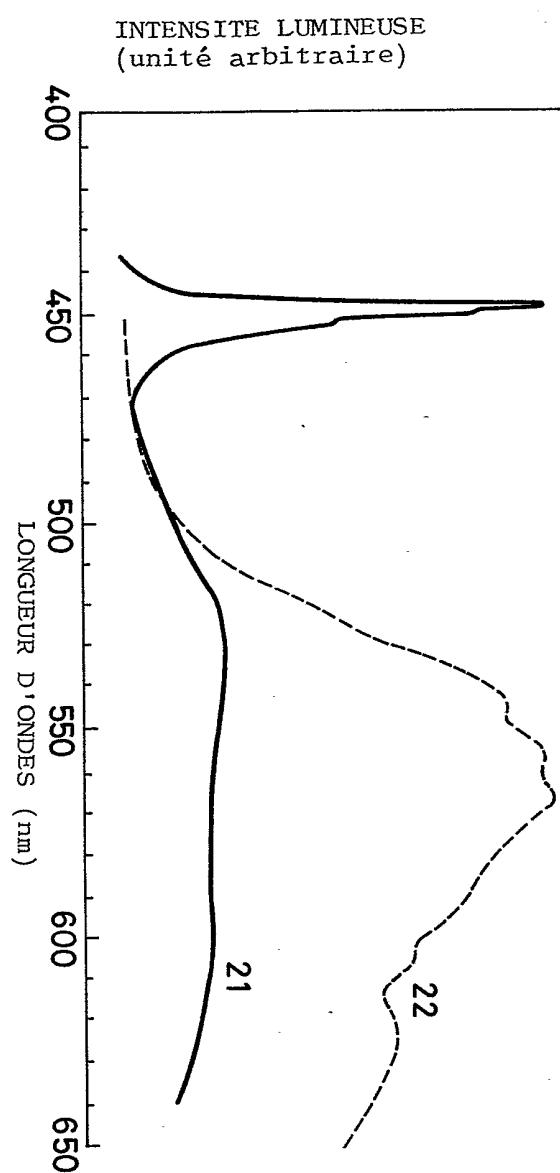


FIG. 3