

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

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.

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].

Printre dezavantajele procedurii 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.

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.

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.

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.

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. Firole 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.

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 fotodetectoare s-au folosit fotomultiplicatoare de tip ФЭУ-79 și ФЭУ-62.

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.

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).

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 legități 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 maximum 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 maximum în apropiere de 2000 nm este condiționată de tranzițiile dintre stările $^5E \rightarrow ^5T_2$ ale ionului de Cr²⁺ 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 ($n_{\text{Cr}} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$) 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.