

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

Este cunoscut procedeul 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 germen, precum și confecționarea pereților fiolei dintr-un material relativ ușor distinctiv de pironitridă de bor. Metoda dată se utilizează pentru creșterea cristalelor prin transferul chimic al vaporilor la temperaturi relativ scăzute (860oC) [1]. Prin acest procedeu se pot obține cristale, densitatea figurilor de corodare ale căror în partea superioară constituie 5·103 cm2. Neajunsul acestei metode este densitatea sporită a dislocațiilor (densitatea figurilor de corodare) în partea inferioară și laterală a cristalelor (104 cm-2 și mai mult) în rezultatul neeliminării complete a efectului de alipire.

Este cunoscut de asemenea procedeul (metoda „creșterii libere”) de micșorare a deformației monocristalelor crescute de ZnSe, care constă în utilizarea profilului axial de temperatură a cuptorului cu minim și unui piedestal pentru germen. Partea cea mai mare a piedestalului se află în regiunea temperaturilor mai ridicate, decât temperatura germenului, și este situat în regiunea minimumului profilului de temperatură [2]. Aceasta permite de a lichida efectul alipirii cristalului de piedestal. În același timp, se folosește fanta de o anumită grosime între piedestal 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. Procedeul dat este utilizat pentru creșterea cristalelor la temperaturi relativ înalte în atmosfera gazelor inerte. Tehnologia considerată permite a obține cristale cu densitatea medie a dislocațiilor de cca 5·103 cm-2. Neajunsurile acestui procedeu sunt utilizarea valorilor relativ înalte a temperaturilor de creștere (1200oC) și gradientilor de temperatură în regiunea de cristalizare (7oC/cm), necesitatea utilizării piedestalelor masive, confecționate din cuarț sau safir, precum și pierderea unei părți a materialului pentru creștere, în rezultatul difuziei vaporilor compusului crescut în afara regiunii de cristalizare și depunerea lor mai jos de piedestal [2, 3].

Problema pe care o rezolvă invenția dată constă în elaborarea tehnologiei alternative 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, exclude pierderile materialului pentru creștere.

Esența procedeeului de lichidare a deformației monocristalelor de ZnSe în procesul de răcire după creștere, crescute din fază gazoasă, pe fundul plat de o grosime arbitrară a camerei de creștere închise, constă în utilizarea temperaturii de creștere situate în aerul (900÷1100oC), a gradientului de temperatură în regiunea de cristalizare (0÷5oC/cm), a vitezei de încălzire a germenului și de răcire a cristalului crescut (20÷60oC/oră) cu utilizarea unui profil special de temperatură a cuptorului, necesar pentru lichidarea efectului de alipire a cristalelor cu pereții fiolei.

Trăsăturile distinctive ale profilului de temperatură considerat sunt:

(1) temperatura pereților camerei pentru creștere, care contactează cu cristalul în creștere este mai mare decât temperatura cristalului:  $T_i > T_c(i)$ ; condiție care asigură lipsa efectului de alipire a cristalului principal în creștere de pereții camerei pentru creștere.

(2) pentru toate punctele camerei pentru creștere în regiunea dintre sursa materialului pentru creștere și cristalul în creștere (germen) este satisfăcută condiția:  $+\Delta T_s(i)-i/\Delta l_s(i)-i \leq \Delta T_i-c(i)/\Delta l_i-c(i)-i$ , unde  $\Delta T_s(i)-i$  – este diferența dintre temperatura fragmentelor sursei de creștere ( $T_s(i)$ ), cele mai apropiate de punctul considerat și temperatura punctului considerat ( $t_i$ ),  $\Delta T_i-c(i)$  – diferența dintre temperatura punctului considerat și temperatura fragmentelor cristalului în creștere ( $T_c(i)$ ), cele mai apropiate de punctul considerat,  $\Delta l_s(i)-i$  – distanța dintre sursă și punctul considerat,  $\Delta l_i-c(i)$  – distanța dintre punctul considerat și cristalul în creștere; condiție care asigură lipsa formării cristalelor secundare în regiunea de cristalizare a cristalului principal, capabile de concreștere cu cristalul principal și care îl deformează în procesul de răcire.

Rezultatul tehnic al invenției constă în lipsa fisurilor și fragmentelor distruse ale germenului și cristalului crescut (fig. 1 (a)), densitatea figurilor de corodare (densitatea dislocațiilor) corespunde diapazonului (1÷5)·103 cm-2 (fig. 1(b)), dublurile, hotare ale subfețelor și cavitățile sunt observate numai la periferia cristalelor crescute, sau lipsesc (fig. 1 (c)).

Rezultatul tehnic considerat se datorează: utilizării temperaturii de creștere relativ joase (900÷1100oC), gradientului de temperatură scăzut în regiunea de cristalizare (0÷1oC/cm), vitezei moderate de încălzire a germenului și de răcire a cristalului crescut (20÷60oC/oră), lipsei alipirii de pereții fiolei și deformării cristalului crescut în rezultatul utilizării profilului de temperatură al cuptorului care satisface cele două condiții indicate.

Invenția este explicată prin figurile 1, 2 și 3.

În fig. 1 este prezentată caracteristica cristalelor de ZnSe, crescute în condițiile profilului de temperatură axial cu minim și nedeforimate 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 cm2),

(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 deformat în procesul de răcire. (b) – demonstrarea germenului distrus și părții adiacente a cristalului, (c) – demonstrarea densității ridicate a dislocațiilor (este indicată densitatea medie a figurilor de corodare pe cm2), (d) – demonstrarea dublurilor și hotarelor subfețelor pe secțiunea cristalului, crescut prin folosirea germenilor cu densitate înaltă a dislocațiilor.

Densitatea înaltă a defectelor de structură, așa ca, dislocațiile, dublurile, hotarele subfețelor și cavitățile, înrăutățesc 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 datorită alipirii cristalelor în procesul creșterii de pereții camerei și diferenței dintre coeficienții de dilatare termică a materialelor compusului crescut și creuzetului [3]. Lipsa măsurilor îndreptate spre micșorarea deformațiilor similare conduce la obținerea materialelor cu densitatea dislocațiilor (densitatea figurilor de corodare) de  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ . 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 cristalele în creștere contribuie la formarea defectelor de tipul dublurilor, hotarelor subfețelor și cavităților (fig. 2).

În fig. 3 sunt prezentate schemele exemplelor de realizare a invenției cu folosirea profilului axial de temperatură „brusc” (a), profilului axial de temperatură „lin” (b) a cuptorului.

Exemple de punere în aplicare a invenției pentru obținerea monocristalelor de ZnSe cu volumul, cel puțin, până la  $3 \text{ cm}^3$ , care posedă dubluri, hotare ale subfețelor și cavități numai la periferie și densitate a dislocațiilor în intervalul  $(1 \div 5) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ . Temperatura de creștere este cca  $1050^\circ\text{C}$ , gradientul de temperatură în regiunea de cristalizare este de  $1^\circ\text{C/cm}$ , suprarăcirea –  $2^\circ\text{C}$ . Primul exemplu – se folosește profilul axial de temperatură „brusc” cu minim al cuptorului, ce se caracterizează prin faptul că, distanța dintre minim și punctul cel mai apropiat de transformare în zero a derivatei spațiale de ordinul doi a profilului de temperatură al cuptorului ( $d^2T/dz^2$ ) este comparabilă cu grosimea germenului, iar gradientul radial de temperatură lipsește (fig. 3(a)), ceea ce asigură execuția condiției (2). Hotarul de divizare a germenului și fundul fiolei este mai jos de minimul profilului de temperatură, ceea ce asigură execuția condiției (1). Exemplul doi – profilul axial de temperatură „lin” al cuptorului cu minim, caracterizat prin faptul că, distanța dintre minim și punctul cel mai apropiat, care satisface condiția  $d^2T/dz^2 = 0$  este mai mare decât grosimea germenului și execuția condiției (2) este satisfăcută de gradientul radial de temperatură necesar (fig. 3(b)). Hotarul de divizare a germenului și fundul fiolei este mai jos de minimul profilului axial de temperatură.

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, exclude pierderile materialului pentru creștere.