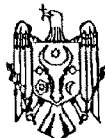




MD 4455 C1 2017.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4455** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C30B 25/00* (2006.01)
C30B 25/10 (2006.01)
C30B 29/16 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2015 0119 (22) Data depozit: 2015.11.27	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2016.12.31, BOPI nr. 12/2016
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COLIBABA Gleb, MD; INCULEȚ Ion, MD; GONCEARENCO Evghenii, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de obținere a monocristalelor de ZnO din faza gazoasă fără germene

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la tehnica semiconductoare, și anume la procedeele de obținere a materialelor semiconductoare, în particular la creșterea monocristalelor de ZnO din faza gazoasă fără germene într-un volum închis.

Procedeu, conform invenției, constă în creșterea monocristalului de ZnO din faza gazoasă fără germene într-un volum închis la temperatura de 900...1100°C cu o diferență de temperatură dintre materialul de creștere și

2
cristalul în creștere de 5...30°C, care se efectuează cu utilizarea agenților chimici de transport, așa ca HCl cu o presiune inițială la temperatura de creștere de 1...5 atm, carbon în proporție HCl:C = 2:(1...1,5) moli și hidrogen, menținut în procesul de creștere la o presiune constantă egală cu 50...200% din presiunea inițială a HCl.

Revendicări: 1

Figuri: 4

MD 4455 C1 2017.07.31

(54) Process for unseeded vapor production of ZnO single crystals**(57) Abstract:**

1
The invention relates to semiconductor technology, in particular to processes for producing semiconductor materials, in particular to the unseeded vapor growth of ZnO single crystals in a closed volume.

The process, according to the invention, consists in the unseeded vapor growth of ZnO single crystal in a closed volume at a temperature of 900...1100°C with a temperature difference between the charge and the growing crystal of 5...30°C, which is

2
carried out using chemical transport agents such as HCl with an initial pressure at a growth temperature equal to 1...5 atm, carbon in the ratio HCl:C = 2:(1...1.5) moles and hydrogen, maintained in the growth process at a constant pressure equal to 50...200% of the initial pressure of HCl.

Claims: 1

Fig.: 4

(54) Способ получения монокристаллов ZnO из паровой фазы без затравки**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к полупроводниковой технике, а именно к способам получения полупроводниковых материалов, в частности к выращиванию монокристаллов ZnO из паровой фазы без затравки в замкнутом объеме.

Способ, согласно изобретению, состоит в выращивании монокристалла ZnO из паровой фазы без затравки в замкнутом объеме при температуре 900...1100°C с разностью температур между шихтой и растущим кристаллом в 5...30°C, которое

2
осуществляется с использованием химических транспортных агентов, таких как HCl с начальным давлением при температуре роста равном 1...5 атм, углерод в соотношении HCl:C = 2:(1...1,5) моль и водород, поддерживаемый в процессе роста при постоянном давлении равном 50...200% от начального давления HCl.

П. формулы: 1

Фиг.: 4

Descriere:

5 Invenția se referă la tehnica semiconductoare, și anume la procedeele de obținere a materialelor semiconductoare, în particular la creșterea monocristalelor de ZnO din faza gazoasă fără germene într-un volum închis.

Este cunoscut un procedeu de obținere a monocristalelor fără germene de ZnO prin transferul chimic al vaporilor într-un volum închis cu vaporii de HCl în calitate de agent chimic de transport. Densitatea mare a produselor interacțiunii vaporilor de HCl și ZnO duce la o creștere de cristale mai calitative, fără cavități, totodată reduce efectul de alipire și deformare la etapa de răcire după creștere [1].

10 Dezavantajul acestui procedeu este viteza redusă de creștere și densitatea înaltă a cristalelor în creștere. Monocristalele obținute prin procedeul fără germene cu ajutorul vaporilor de HCl reprezintă niște prisme subțiri, alungite în direcția *c* a axei rețelei hexagonale, cu diametrul de până la 1 mm.

15 Mai este cunoscut un procedeu de obținere a monocristalelor de ZnO din faza gazoasă prin transferul chimic al vaporilor de ZnO în volum închis cu C și H₂ în calitate de agenți chimici de transport. Acest procedeu este folosit pentru creșterea fără germene a cristalelor de ZnO la temperaturi de 1100...1150°C [2].

20 Dezavantajele acestui procedeu constau în prezența în monocristalele crescute a defectelor structurale în formă de cavități și muchii ale subfețelor, densitatea înaltă a cristalului în creștere la folosirea C, de asemenea în efectul de adeziune sporită a cristalelor crescute de pereții din cuarț ai camerei de creștere, ceea ce provoacă deformarea, distrugerea parțială a monocristalelor în procesul de răcire după creștere și densitatea crescută a dislocațiilor de până la 10⁵ cm⁻².

25 Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unei tehnologii alternative de creștere a monocristalelor de ZnO fără germene, care ar asigura nucleația și creșterea monocristalelor singulare de ZnO cu diametrul de cel puțin 1 cm, cu densitate mică a dislocațiilor (de până la 10⁴ cm⁻²), muchiilor subfețelor și cavităților, totodată ar asigura majorarea vitezei de creștere de cel puțin 1 mm/zi.

30 Procedeu de obținere a monocristalelor de ZnO din faza gazoasă fără germene, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că constă în creșterea monocristalului într-un volum închis, executat ca o cameră de creștere din cuarț, în care se amplasează inițial materialul de creștere și în care se debitează agenți chimici de transport: HCl cu o presiune inițială la temperatura de creștere de 1...5 atm, carbon în proporție HCl:C = 2:(1...1,5) moli și hidrogen, menținut în procesul de creștere la o presiune constantă egală cu 50...200% din presiunea inițială a HCl. Înainte de creșterea monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creștere la o temperatură de 900...1100°C, după care se efectuează deplasarea consecutivă a camerei de creștere timp de 5...10 zile în poziția corespunzătoare procesului de creștere.

40 Creșterea monocristalului se efectuează la temperatura de 900...1100°C cu o diferență de temperatură dintre materialul de creștere și cristalul în creștere de 5...30°C și un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de până la 10°C/cm, apoi cristalul crescut se răcește cu o viteză de până la 100°C/oră.

45 Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea monocristalelor de ZnO cu nucleația și creșterea monocristalelor singulare, cu diametrul cristalelor în creștere de cel puțin 12 mm, densitatea dislocațiilor de până la 10⁴ cm⁻², densitatea muchiilor subfețelor de până la 2 cm⁻² și lipsa cavităților și a distrugerii cristalelor în creștere.

Rezultatul tehnic se datorează următorilor factori:

50 (i) nucleația monocristalelor de ZnO singulare este condiționată de un mediu gazos de creștere dens și se produce la interacțiunea agenților chimici de transport C și HCl (încărcați în proporție de HCl:C = 2:(1...1,5) moli) cu materialul de creștere de ZnO, de asemenea de diferența de temperatură mică între materialul de creștere și cristalul în creștere (5...30°C) la etapa inițială de creștere;

55 (ii) diametrul cristalelor este condiționat de posibilitatea multilaterală de creștere, care este posibilă doar cu folosirea agenților chimici de transport C și HCl, încărcăți în proporție de HCl:C = 2:(1...1,5) moli;

(iii) lipsa cavităților și densitatea mică a muchiilor subfețelor în partea neperiferică a cristalelor se datorează folosirii vaporilor de HCl, care asigură o densitate mare a

produselor de interacțiune conform reacției $2\text{HCl} + \text{ZnO} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, și folosirii temperaturilor relativ mari de creștere cu valori de $900 \dots 1100^\circ\text{C}$;

(iv) experimental s-a stabilit că diminuarea adeziunii cristalelor în creștere de ZnO de pereții din cuarț în camera de creștere și deformarea acestora după creștere se obține utilizând în comun în calitate de agenți chimici de transport a vaporilor HCl (cu presiunea inițială la temperatura de creștere de cel puțin 1 atm) și H_2 (cu presiunea de $50 \dots 200\%$ din presiunea inițială a HCl); la presiuni mai mici a vaporilor de HCl se mărește efectul de alipire a cristalelor;

(v) densitatea mică a dislocațiilor se datorează unei adeziuni slabe a cristalelor de pereții camerei de creștere, unui gradient moderat de temperatură în regiunea de cristalizare de până la $10^\circ\text{C}/\text{cm}$ și vitezei moderate de răcire a cristalului crescut de până la $100^\circ\text{C}/\text{oră}$;

(vi) viteza de creștere relativ mare se datorează prezenței hidrogenului în mediul de creștere și utilizării temperaturilor de creștere relativ mari de $900 \dots 1100^\circ\text{C}$ și a diferenței de temperatură dintre materialul de creștere și cristalul în creștere relativ mare ($5 \dots 30^\circ\text{C}$); utilizarea numai a HCl (fără H_2 suplimentar) condiționează o viteză de creștere scăzută; același lucru se observă și la folosirea temperaturilor de creștere de până la 900°C ;

(vii) utilizarea temperaturilor mari este cauza permeabilității gazoase a pereților din cuarț a camerelor de creștere pentru hidrogen; stabilitatea vitezei de creștere a cristalelor de ZnO se datorează presiunii constante a hidrogenului în camera de creștere, care poate fi atinsă prin aprovizionare de la o sursă exterioară.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-4, care reprezintă:

- fig. 1, schema cuptorului electric folosit pentru realizarea procedurii, profilul axial de temperatură al cuptorului electric și schema camerei de creștere, folosite în poziția de tratare termică (a) și în poziția de creștere a cristalelor (b) (1 – tubul de ceramică a cuptorului, 2 – bobina electrică de încălzire, 3 – izolatorul termic, 4 – profilul axial de temperatură al cuptorului, 5 – termocuplul, 6 – fiola din cuarț, 7 – cristalul în creștere, 8 – materialul de creștere, 9 – conducta de aprovizionare cu H_2 , 10 – rezervorul pentru H_2);

- fig. 2, dependența vitezei de creștere a monocristalelor de ZnO de temperatura de creștere cu folosirea în calitate de agenți chimici de transport a HCl (cu presiunea inițială de 2 atm - $0,05 \text{ mmoli}/\text{cm}^3$) + C ($0,025 \text{ mmoli}/\text{cm}^3$, HCl:C=2:1 moli) + H_2 (2 atm - $0,05 \text{ mmoli}/\text{cm}^3$) (1); HCl (cu presiunea inițială de 2 atm)(2); HCl (cu presiunea inițială de 2 atm - $0,05 \text{ mmoli}/\text{cm}^3$) + C ($0,025 \text{ mmoli}/\text{cm}^3$) (3); la diferența de temperatură între materialul de creștere și cristalul în creștere de 30°C ;

- fig. 3, aspectul exterior al monocristalelor de ZnO, crescute fără germene, obținute cu ajutorul agentului chimic de transport HCl ($0,05 \text{ mmoli}/\text{cm}^3$) (a); C ($0,025 \text{ mmoli}/\text{cm}^3$) (b); amestecului de agenți chimici de transport HCl ($0,05 \text{ mmoli}/\text{cm}^3$) + C ($0,025 \text{ mmoli}/\text{cm}^3$) + H_2 ($0,05 \text{ mmoli}/\text{cm}^3$) la temperatura de 1050°C (c); grosimea liniilor corespund unui centimetru;

- fig. 4, plăcile secționare din monocristalul de ZnO, crescut cu folosirea amestecului de agenți chimici de transport HCl+C+ H_2 , înainte (a) și după (b) recoacerea în aer; spectrele de transmitanță a monocristalelor de ZnO înainte (1) și după (2) coacerea în aer la temperatura de 1000°C timp de 12 ore (c).

Procedul de obținere a monocristalelor de ZnO din faza gazoasă fără germene, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că constă în creșterea monocristalului într-un volum închis, executat ca o cameră de creștere din cuarț, în care se amplasează inițial materialul de creștere. Pentru creșterea monocristalelor de ZnO se utilizează agenții chimici de transport: HCl cu o presiune inițială la temperatura de creștere de $1 \dots 5$ atm, C în proporție HCl:C = 2:(1...1,5) moli și H_2 , menținut în procesul de creștere la o presiune constantă egală cu $50 \dots 200\%$ din presiunea inițială a HCl. Înainte de creșterea monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creștere la o temperatură de $900 \dots 1100^\circ\text{C}$, după care se efectuează deplasarea consecutivă a camerei de creștere timp de $5 \dots 10$ zile în poziția corespunzătoare procesului de creștere. Creșterea monocristalului se efectuează la temperatura de $900 \dots 1100^\circ\text{C}$ cu o diferență de temperatură dintre materialul de creștere și cristalul în creștere de $5 \dots 30^\circ\text{C}$ și un gradient de temperatură în regiunea de

cristalizare de până la 10°C/cm, apoi cristalul crescut se răcește cu o viteză de până la 100°C/oră.

Acest procedeu cuprinde următoarele etape tehnologice

5 Fabricarea camerei de creștere din cuarț cu încărcarea materialului de creștere 8 de ZnO stoechiometric și agenților chimici de transport HCl+C; conectarea camerei de creștere cu conducta de aprovizionare 9 cu H₂, instalarea camerei de creștere și conductei de aprovizionare 9 cu H₂ în cuptorul electric la temperatura camerei; conectarea conductei de aprovizionare 9 cu H₂ la rezervorul 10 pentru H₂; instalarea în 10 cuptor a termocuplului 5 (de exemplu, de tipul platină/platină-rodium); încălzirea cuptorului electric până la temperatura necesară; tratarea termică a camerei de creștere la temperatura medie de 900...1100°C și durata de aproximativ 12 ore, pentru atingerea echilibrului necesar al produselor de interacțiune HCl, H₂, C și ZnO; deplasarea consecutivă (în decurs de 5...10 zile) a camerei de creștere în poziția corespunzătoare procesului de bază de creștere a cristalelor, necesară nucleației unui singur nucleu de 15 creștere; creșterea cristalului; răcirea cuptorului electric până la temperatura camerei cu viteza de până la 100°C/oră; extragerea camerei de creștere din cuptorul electric.

Exemplu de realizare a invenției

20 Pe tubul de ceramică 1 al cuptorului (vezi fig. 1), cu diametrul de 5 cm și lungimea de 60 cm, se bobinează o bobină electrică de încălzire 2 cu densitatea de rezistență de 0,5 Ω/cm, protejată cu un izolator termic 3 pentru obținerea unui profil axial de temperatură 4 al cuptorului de formă parabolică, controlată cu termocuplul 5. Fiola de cuarț 6 are un diametru intern de 2 cm, distanța dintre vârful de creștere al fiolei 6 (spațiul de creștere al monocristalului 7) și materialul de creștere 8 constituie 7 cm. Fiola 6 este instalată într-un tub cu diametrul mai mare, folosit în calitate de conductă de 25 aprovizionare 9 cu H₂ și cu posibilitatea de conectare la rezervorul 10 pentru H₂. Camera de creștere se instalează în cuptor astfel încât temperatura vârfului de creștere al fiolei 6 (T_{cristal}) să fie nesemnificativ mai mare decât temperatura materialului de creștere 8 (T_{material}) în procesul de lucru al cuptorului (fig. 1(a)). Se efectuează tratarea termică în camera de lucru timp de 12 ore la temperatura medie a fiolei 6 de 1000°C, în 30 rezultatul căreia are loc un echilibru chimic între vaporii de HCl (cu presiunea inițială de 2 atm), H₂ (presiunea căruia este menținută constantă de 2 atm), C (0,025 mmoli/cm³) și materialul de creștere ZnO. La finalul tratării termice, timp de 5 zile, camera de creștere se deplasează în poziția ce corespunde procesului de bază de creștere a cristalelor (fig. 1(b)), în această perioadă de timp are loc nucleația și extinderea 35 nucleului de creștere singular. La temperatura de creștere de 1050°C și temperatura materialului de creștere de 1080°C are loc creșterea cristalelor cu viteza de aproximativ 1 mm/zi (fig. 2, dependența 1). La utilizarea doar a vaporilor de HCl în calitate de agent de transport se micșorează viteza de creștere a cristalelor de 10 ori (fig. 2, dependența 2), iar la utilizarea doar a amestecului HCl+C (HCl:C = 1:1 moli) se micșorează viteza 40 de creștere a cristalelor de 1-3 ori (fig. 2, dependența 3).

Metoda de creștere fără germene propusă permite obținerea monocristalelor 45 singulare cu diametrul de cel puțin 12 mm (fig. 3(c)). Utilizarea doar a HCl sau C în calitate de agent chimic de transport conduce la nucleația și creșterea simultană de până la 20 de cristale (fig. 3 (a,b)). Densitatea optică ridicată a monocristalelor de ZnO, crescute cu ajutorul amestecului HCl+C+H₂, nu este condiționată de doparea cu hidrogen, carbon sau clor, dar cu un surplus de zinc. Coacerea plăcilor de ZnO în aer micșorează surplusul de zinc și restabilește transparența optică în regiunea vizibilă a 50 spectrului (fig. 4 (a, b)). Cristalele obținute au o conductibilitate înaltă a electronilor condiționată de impuritatea donora de clor. Electroconductibilitatea la 300 K variază în diapazonul 5...25 (Ω·cm)⁻¹ la variația presiunii HCl debitat în diapazonul de valori 1...5 atm.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Koichi Matsumoto, Goro Shimaoka. Crystal growth of ZnO by chemical transport. Journal of Crystal Growth 86, 1988, pp. 410-414
2. A.Mycielski, et al. The chemical vapour transport growth of ZnO single crystals. Journal of Alloys and Compounds 371, 2004, pp. 150-152

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a monocristalelor de ZnO din faza gazoasă fără germene, care constă în creșterea monocristalului într-un volum închis, executat ca o cameră de creștere din cuarț, în care se amplasează inițial materialul de creștere și în care se debitează agenții chimici de transport: HCl cu o presiune inițială la temperatura de creștere de 1...5 atm, carbon în proporție HCl:C = 2:(1...1,5) moli și hidrogen, menținut în procesul de creștere la o presiune constantă egală cu 50...200% din presiunea inițială a HCl; înainte de creșterea monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creștere la o temperatură de 900...1100°C, după care se efectuează deplasarea consecutivă a camerei de creștere timp de 5...10 zile în poziția corespunzătoare procesului de creștere, iar creșterea monocristalului se efectuează la temperatura de 900...1100°C cu o diferență de temperatură dintre materialul de creștere și cristalul în creștere de 5...30°C și un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de până la 10°C/cm, apoi cristalul crescut se răcește cu o viteză de până la 100°C/oră.

Șef adjunct Direcție Brevete:

GUȘAN Ala

Șef Secție Examinare:

LEVIȚCHI Svetlana

Examinator:

SĂU Tatiana

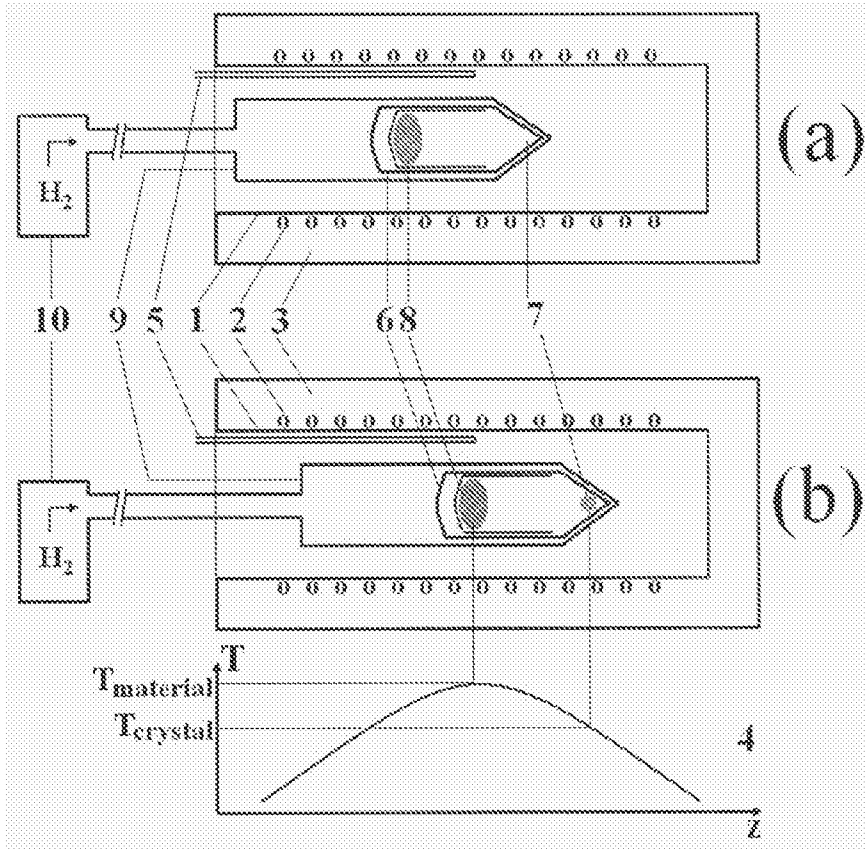


Fig. 1

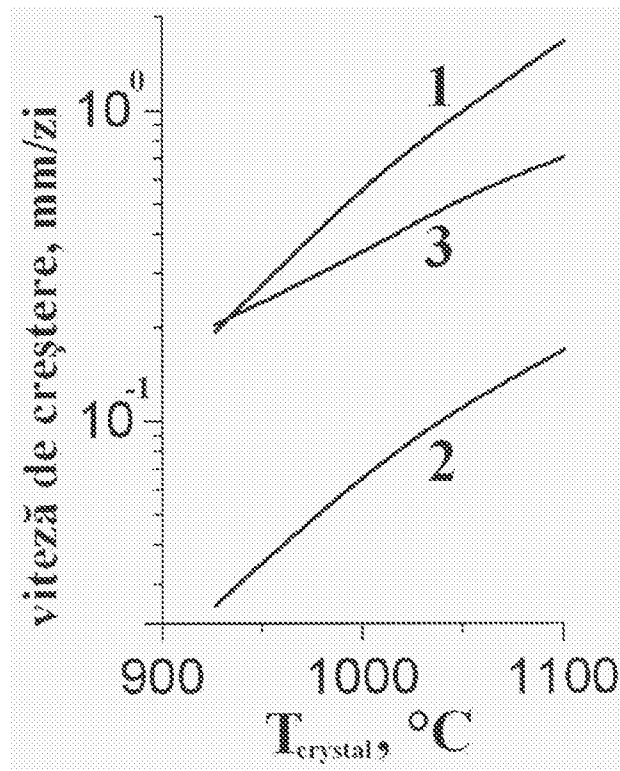


Fig. 2

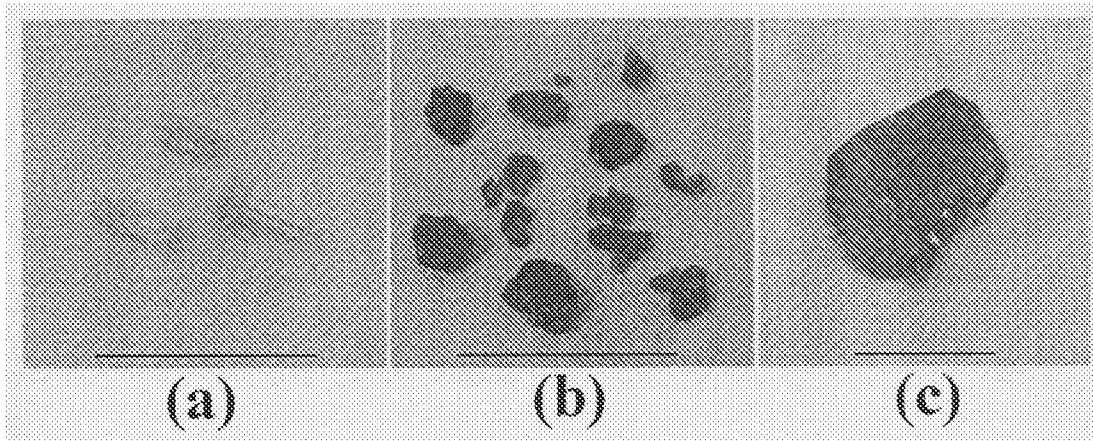


Fig. 3

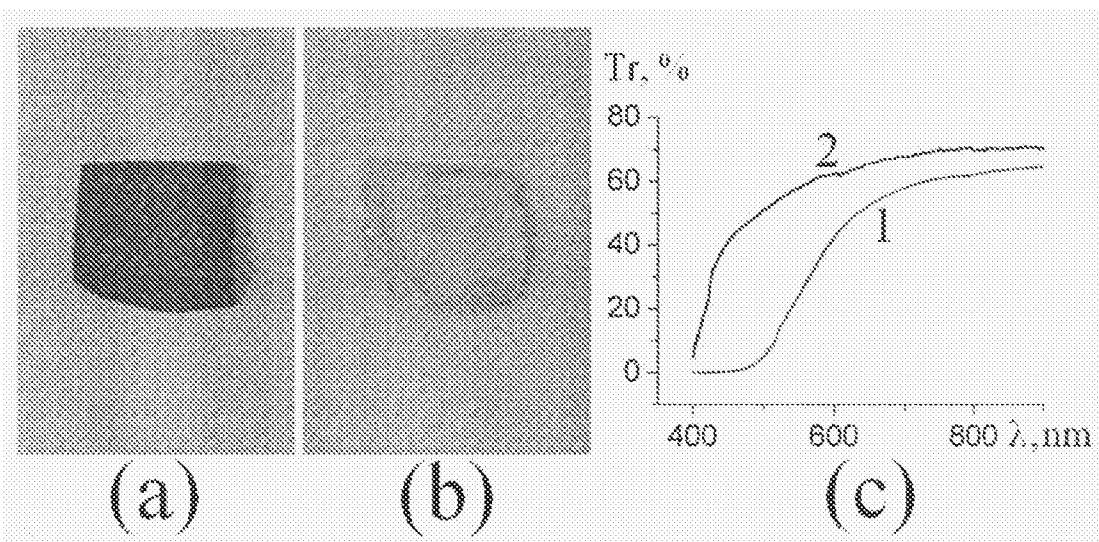


Fig. 4

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: a 2015 0119		
(22) Data depozit: 2015.11.27		
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
(54) Titlul: Procedeu de obținere a monocristalelor de ZnO din faza gazoasă fără germene		
II. Clasificarea obiectului invenției:		
(51) Int.Cl: C30B 25/00 (2006.01)		
C30B 25/10 (2006.01)		
C30B 29/16 (2006.01)		
III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)		
MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta): C30B 25/00; C30B 25/10; C30B 29/16; creștere; monocristal; ZnO; HCl; H ₂ ; C		
"Worldwide" (Espacenet)(inclusiv EA): C30B 25/00; C30B 25/10; C30B 29/16; growth; single crystal; monocystal; ZnO; HCl; H ₂ ; C		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
Google.com		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Koichi Matsumoto, Goro Shimaoka. Crystal growth of ZnO by chemical transport. Journal of Crystal Growth 86, 1988, pp. 410-414	1
A, D, C	A.Mycielski, et al. The chemical vapour transport growth of ZnO single crystals. Journal of Alloys and Compounds 371, 2004, pp. 150-152	1
A	Koichi Matsumoto, Katsuji Noda. Vapor-phase growth of ZnO crystals by chemical transport and effect of metal doping. Journal of Crystal Growth 109, 1991, pp. 309-313	1
A	Pawet Supinski, et al. Seeded growth of bulk ZnO by chemical vapor transport. Phys. Status Solidi B 247, 2010, pp. 1457-1459	1
A	CN 101445265 A 2009.06.03	1
A	MD 3320 B1 2007.05.31	1
* categoriile speciale ale documentelor citate:		
A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția	
X – document de relevanță deosebită: invenția	E – document anterior dar publicat la data depozit	

revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	național reglementar sau după această dată
Y – 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	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri
Data finalizării documentării	2016.09.16
Examinator	SĂU Tatiana