



MD 4010 G/2 2010.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4010** (13) **G2**

(51) Int. Cl.: *C30B 29/16* (2006.01)
C30B 29/64 (2006.01)
C30B 33/02 (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2007 0334

(22) Data depozit: 2007.12.12

(41) Data publicării cererii:

2009.09.30, BOPI nr. 9/2009

(45) Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului:

2010.01.31, BOPI nr. 1/2010

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD

(72) Inventator: KOROTCENKOV Ghenadii, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD

(74) Reprezentant: ANISIMOVA Liudmila

54) **Procedeu de obținere a peliculelor subțiri de semiconductoare oxidice de**

In₂O₃

(57) **Rezumat:**

1

Invenția se referă la un procedeu de obținere a
peliculelor subțiri de semiconductoare oxidice, în
particular de In₂O₃.

Procedeu include depunerea peliculelor prin
piroliză spray la temperatura de 450...550°C din
soluții apoase de InCl₃ cu concentrația sării de metal
din soluție ce depășește 0,2M cu recoacerea
ulterioară în atmosferă neutră sau cu conținut de
oxigen la o temperatură nu mai mică de 1000°C.

2

5

Rezultatul invenției constă în obținerea peli-
culelor cu textură înaltă în direcția (100) cu gro-
simea de 200...3000 nm cu dimensiuni mari ale
suprafeței cristalografice plate a cristalitelor.

Revendicări: 1

Figuri: 3

10

MD 4010 G2 2010.01.31

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a peliculelor subțiri de semiconductoare oxidice, în particular de In_2O_3 .

5 Este cunoscut procedeu de obținere a peliculelor de In_2O_3 prin metoda epitaxială [1]. În structurile epitaxiale suprafața peliculei este formată de un plan cristalografic. Dar pentru creșterea peliculelor epitaxiale sunt necesare condiții speciale, de exemplu viteze mici de creștere și prezența substraturilor monocristaline de o anumită orientare, care au parametrul rețelei cristaline apropiat de parametrul rețelei cristaline de In_2O_3 . Ca rezultat costul peliculelor epitaxiale este mare, totodată nu întotdeauna există posibilitatea de a realiza în condițiile existente regimurile de precipitare a

10 peliculelor de In_2O_3 , care asigură creșterea epitaxială a acestora. În afară de aceasta, cum este menționat în [2], peliculele epitaxiale de multe ori sunt cu microrelief, condiționat de prezența teraselor de creștere, ceea ce înrăutățește planitatea mostrei, planitatea fiind necesară pentru măsurările calitative, în particular, cu utilizarea microscopului de scanare cu efect tunel sau a microscopului de forță atomică.

15 Sunt cunoscute, de asemenea, metode de sinteză a așa-numitelor structuri cvasiunidimensionale [3], care de asemenea sunt formațiuni monocristaline. Dar folosirea structurilor de acest fel în scopul cercetărilor este foarte complicată din cauza problemelor care apar în timpul separării și manipulării lor. Structurile unidimensionale au dimensiuni extrem de mici, în special în secțiune. În afară de aceasta, amplasarea structurilor unidimensionale pe suprafața substanțelor, folosite pentru sinteza acestora, de regulă, este haotică, ceea ce complică reglarea dispozitivelor folosite pentru efectuarea cercetărilor.

20 Cel mai apropiat dintre procedeele cunoscute este procedeu de obținere a peliculelor policristaline subțiri de semiconductoare oxidice, care include prepararea preliminară a soluției de săruri de metal și pulverizarea acestei soluții pe substratul încălzit, unde pe baza reacției de piroliză are loc formarea oxidului metalului dat [4]. Acest procedeu de obținere a peliculelor de In_2O_3 este simplu, nu necesită mari cheltuieli și pentru realizarea lui nu sunt necesare substraturi monocristaline. Totodată mostrele pot avea suprafață mare. Însă, de regulă, peliculele obținute sunt policristaline, iar cristalitele care formează aceste pelicule, în special, în gama nondimensională, nu au o fațetare clară și suprafețe atomice plane extinse, care ar fi potrivite pentru efectuarea cercetărilor menționate. Aceste suprafețe

30 în mod spontan sunt orientate în spațiu. Proprietățile menționate sunt tipice pentru peliculele de In_2O_3 depuse prin diferite metode, inclusiv prin cele mai răspândite metode de depunere cum este depunerea chimică din faza de vapori și pulverizarea de magnetroni. Problema pe care o soluționează invenția propusă este obținerea peliculelor de In_2O_3 cu dimensiuni mari ale suprafeței atomice plate a cristalitelor prin procedee tehnologice de precipitare a

35 peliculelor policristaline simple și accesibile care ar simplifica în mod esențial procedura de preparare a mostrelor de In_2O_3 convenabile pentru efectuarea măsurărilor folosind dispozitive moderne performante, de exemplu microscopul de scanare cu efect tunel. Problema pusă se rezolvă prin aceea că procedeu de obținere a peliculelor subțiri de semiconductoare oxidice de In_2O_3 include depunerea peliculelor prin piroliză spray la temperatura de

40 450...550°C din soluții apoase de InCl_3 cu concentrația sării de metal din soluție ce depășește 0,2M cu recoacerea ulterioară în atmosferă neutră sau cu conținut de oxigen la o temperatură nu mai mică de 1000°C.

Rezultatul invenției constă în obținerea peliculelor cu textură înaltă în direcția (100) cu grosimea de 200...3000 nm cu dimensiuni mari ale suprafeței cristalografice plate a cristalitelor.

45 La aplicarea procedurii propus se obțin pe substrat pelicule de In_2O_3 care conțin cristalite mari orientate în direcția (100), partea superioară a cărora (vârful) are planitate înaltă apropiată de cea atomică, suprafața cristalografică, care delimitează această parte a cristalitului, este amplasată într-un plan care formează un unghi nu prea mare cu suprafața substratului (fig. 1). Ultimul simplifică în mod esențial reglarea aparatului pentru efectuarea cercetărilor. Totodată, cu cât este mai înalt gradul de

50 texturare și mai mare grosimea peliculei depuse, cu atât sunt mai mari dimensiunile suprafețelor plane din punct de vedere cristalografic.

După recoacerea la temperaturi mai joase de 1000°C partea superioară a cristalitelor de In_2O_3 are fațetare piramidală, care se schimbă substanțial de la un cristal la altul fără porțiuni plane clar exprimate (fig. 2). În cazul în care grosimile peliculelor sunt mai mici de 200 nm dimensiunile suprafețelor plane din punct de vedere cristalografic nu sunt suficiente pentru utilizare în practică. În particular, în cazul în care grosimile peliculelor sunt mai mici de 60...80 nm cristalitele care formează pelicula sunt orientate arbitrar, iar prin recoacere chiar la $T \sim 1100^\circ\text{C}$ nu se obține mărirea substanțială a dimensiunilor cristalitelor, necesare pentru formarea cristalitelor cu fațetarea necesară (fig. 3). În cazul în care grosimile peliculelor sunt mai mari de 3000 nm, în special la folosirea regimurilor de temperaturi înalte de depunere, este posibilă stratificarea peliculelor depuse de la substrat. De aceea grosimea optimă este grosimea peliculei în limitele de la 200 până la 3000 nm. Obținerea peliculelor de acest fel este posibilă prin diferite metode. În particular, pentru metoda pirolizei spray, în care se

MD 4010 G2 2010.01.31

4

folosește soluție apoasă de InCl_3 . Obținerea peliculei policristaline de In_2O_3 cu grad înalt al texturării în direcția (100) este posibilă la temperaturile de depunere de $450\ldots 550^\circ\text{C}$ și concentrația sării de metal în soluția de pulverizare ce depășește 0,2 M.

5 Procedul propus se realizează în modul următor. Peliculele de In_2O_3 se depun prin metoda pirolizei spray din soluții apoase de InCl_3 . Volumul soluției de pulverizat se alege din calculul ca grosimea peliculei să depășească 200 nm. Acest volum se mărește odată cu mărirea distanței dintre substrat și pulverizator și micșorarea concentrației sării de metal în soluția de pulverizare. Concentrația InCl_2 în soluție trebuie să fie mai mare decât 0,2 M. Temperatura substraturilor în timpul depunerii trebuie să fie mai înaltă de 400°C . La T mai mică de 400°C peliculele nu au orientare clar exprimată a creșterii preponderente și cristalitele care formează aceste pelicule sunt orientare arbitrar. 10 Mărirea temperaturii pirolizei în limitele $450\ldots 550^\circ\text{C}$ și a concentrației de In_2O_3 în soluție în limitele 0,2...1,0 M contribuie la mărirea gradului de texturare. De exemplu, la $T = 475^\circ\text{C}$ și concentrația de 1,0 M de InCl_3 în soluția apoasă gradul de texturare (raportul dintre suprafața peliculei cu orientare cristalografică (100) față de suprafața totală a peliculei) când grosimea peliculei este de 200 nm atinge 15 90...95%. La folosirea a 0,2 M de soluție de InCl_3 gradul de texturare al unei pelicule de același fel constituie ~80%. După recoacere la $T \sim 1100^\circ\text{C}$ asemenea pelicule cu grosimea de 200 nm au suprafețe plate din punct de vedere cristalografic cu dimensiuni care depășesc 100×100 nm. Pentru comparație în pelicula inițială până la recoacere dimensiunile medii ale cristalelor evaluate prin metodele microscopiei electronice de scanare constituiau ~ 20 nm.

20

(57) Revendicări:

25 Procedeu de obținere a peliculelor subțiri de semiconductoare oxidice de In_2O_3 , care include depunerea peliculelor prin piroliză spray la temperatura de $450\ldots 550^\circ\text{C}$ din soluții apoase de InCl_3 cu concentrația sării de metal din soluție ce depășește 0,2M cu recoacerea ulterioară în atmosferă neutră sau cu conținut de oxigen la o temperatură nu mai mică de 1000°C .

30

(56) Referințe bibliografice:

1. Masayuki Kamei, Hiromi Enomoto, Itaru Yasui. Origin of the crystalline orientation dependence of the electrical properties in tin-doped indium oxide films. Thin Solid Films, 392, 2001, p. 265-268
2. Besenbacher F., L?gsgaard E., Stensgaard I. Fast -scanning STM studies. Materials Today 8(5), 2005, p. 26-30
3. Zheng Wei Pan, Zu Rong Dai, Zhong Lin Wang. Nanobelts of Semiconducting Oxides. Science, vol. 291, 9 march, 2001, p. 19471949
4. Ratcheva T.M., Nanova M.D., Vassilev L.V., Mikhailov M.G. Properties of $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Te}$ films prepared by the spraying method. Thin Solid Films, 139, 1986, p. 189-199

Șef Secție:

COLESNIC Inesa

Examinator:

BANTAȘ Valentina

Redactor:

LOZOVANU Maria

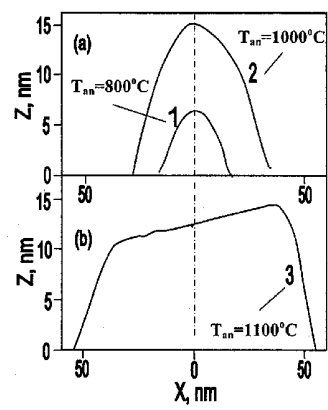


Fig. 1

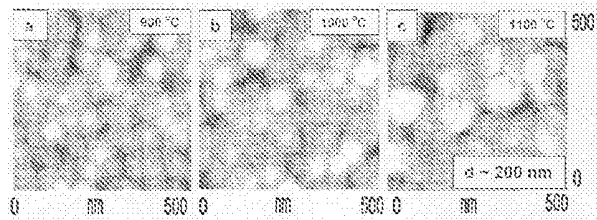


Fig. 2

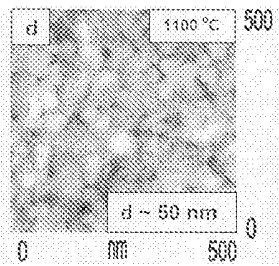


Fig. 3

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2007 0334	(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 2007.12.12	(86) Cerere internațională PCT:
Prioritatea invocată : (31) nr.: (32) data : (33) țara : (51) : Int. Cl.: C30B 29/16 (2006.01) C30B 29/64 (2006.01) C30B 33/02 (2006.01) C01G 15/00 (2006.01) Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de obținere a peliculelor subțiri de semiconductoare oxidice (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD Termeni caracteristici : a) limba română: pelicule subțiri de semiconductoare oxidice, In₂O₃, piroliza spray b) limba engleză: film, semiconductig oxides, spray pyrolysis, In₂O₃	
I. Minimul de documente consultate (sistemul clasificării și indici de clasificare Int. Cl.)	
Int. Cl. Int. Cl.: C30B 29/16 (2006.01) C30B 33/02 (2006.01)	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
Elangovan E., Martins R., Fortunato E. Effect of annealing on the properties of RF sputtered indium molybdenum oxide thin films. J. Non-Cryst. Solids. 2008. 354, N 19-25, c. 2831-2838. Adurodiya F. O., Izumi H., Ishihara T., Yoshioka H., Motoyama M., Murai K. Influence of substrate temperature on the properties of indium oxide thin films. J. Vac. Sci. and Technol. A. 2000. 18, N 3, c. 814-818.	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
ESPACE RU ВИНИТИ (физика 1983-2009)	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate

A	Masayuki Kamei, Hiromi Enomoto, Itaru Yasui. Origin of the crystalline orientation dependence of the electrical properties in tin-doped indium oxide films. Thin Solid Films, 392, 2001, p. 265-268	1
A	Besenbacher F., L?gsgaard E., Stensgaard I. Fast -scanning STM studies. Materials Today 8(5), 2005, p. 26-30	1
A	Zheng Wei Pan, Zu Rong Dai, Zhong Lin Wang. Nanobelts of Semiconducting Oxides. Science, vol. 291, 9 march, 2001, p. 1947-1949	1
A	Ratcheva T.M., Nanova M.D., Vassilev L.V., Mikhailov M.G. Properties of In ₂ O ₃ :Te films prepared by the spraying method. Thin Solid Films, 139, 1986, p. 189-199	1
A	RU 2051207 C1 1995.12.27	1
A	JP 5148091 A 1993.06.15	1
A	JP 4260695 A 1992.09.16	
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
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 evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau 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 când 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 divulgare		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării 2009.11.05		
Examinatorul Bantaș Valentina		