



MD 1678 Z 2023.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1678** (13) **Z**
(51) Int.Cl.: *C04B 35/453* (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)
C04B 35/65 (2006.01)
C01G 9/02 (2006.01)
C01G 9/03 (2006.01)
C30B 25/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

(21) Nr. depozit: s 2022 0027 (22) Data depozit: 2022.04.13	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2023.03.31, BOPI nr. 3/2023
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COLIBABA Gleb, MD; RUSNAC Dumitru, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere a ceramicii de ZnO:Al la temperaturi scăzute**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la procedeele de obținere a materialelor semiconductoare și poate fi utilizată în tehnologia semiconductoare.

Procedeu de obținere a ceramicii de ZnO:Al la temperaturi scăzute constă în sinterizarea pulberilor de ZnO și Al în cantitate

2
de 0,5-6 at.% prin reacție chimică de transport într-un volum închis la o temperatură de 900-1150°C, timp de 24-72 de ore, în calitate de agent de transport se utilizează HCl cu presiunea inițială de 0,1-6 atm.

Revendicări: 1

Figuri: 4

MD 1678 Z 2023.10.31

(54) Low-temperature method for producing ZnO:Al ceramics**(57) Abstract:**

1
The invention relates to semiconductor materials producing methods and can be used in semiconductor technology.

The low-temperature method for producing ZnO:Al ceramics consists in sintering ZnO and Al powders in an amount of

2
0.5-6 at.% by chemical transport reaction in a closed volume at a temperature of 900-1150°C, for 24-72 hours, as a transport agent is used HCl with an initial pressure of 0.1-6 atm.

Claims: 1

Fig.: 4

(54) Низкотемпературный способ получения керамики ZnO:Al**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к способам получения полупроводниковых материалов и может быть использовано в полупроводниковой технологии.

Низкотемпературный способ получения керамики ZnO:Al заключается в спекании порошков ZnO и Al в количестве 0,5-6 ат.% путем химической транспортной

2
реакции в замкнутом объеме при температуре 900-1150°C, в течение 24-72 часов, в качестве транспортного агента используют HCl с начальным давлением 0,1-6 атм.

П. формулы: 1

Фиг.: 4

Descriere:

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

Straturile subțiri de oxid de zinc (ZnO) posedă un potențial aplicativ divers. Pulverizarea magnetron a țințelor ceramice este o metodă relativ simplă și ieftină de obținere a straturilor de ZnO cu rezistivitatea redusă, dar pentru aceasta este nevoie de țințe ceramice cu un nivel înalt de dopare (impuritățile tipice sunt Al sau Ga), și cu uniformitate înaltă de dopare în tot volumul ținței. Prepararea țințelor ceramice reprezintă cea mai costisitoare etapă din obținerea straturilor subțiri de ZnO și a diferitor utilaje electronice în baza acestor straturi.

Este cunoscut un procedeu de obținere a ceramicii de ZnO dopate cu Al prin tratarea termică a pulberii de $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ la temperaturi $\geq 1300^\circ\text{C}$ în aer [1]. În așa mod pot fi obținute țințele ceramice ce posedă parametri necesari pulverizării magnetron: rezistivitatea $< 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$, duritatea $\geq 1 \text{ GPa}$ și densitatea $> 4 \text{ g/cm}^3$. Dezavantajele acestei metode sunt: (i) necesitatea utilizării tehnologiei presiunii înalte la presarea pulberii inițiale (presiunea recomandată de cel puțin 800 kg/cm^2); (ii) efectul micșorării dimensiunilor (diametrului) ceramicii în procesul de tratare termică, atingând $\sim 20\%$; (iii) dificultăți tehnologice de re-cresștere a volumului ținței deja utilizate, parțial evaporate, adică dificultățile ceramicii reutilizabile; (iv) necesitatea tratării termice la temperaturi înalte de $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$, pentru a obține o duritate și densitate destul de înaltă a țințelor; (v) rata scăzută de solubilitate a impurității Al în ceramică, care contribuie la eterogenitatea mare a materialului rezultat și la necesitatea utilizării nanopulberilor scumpe de Al_2O_3 ; (vi) ceramica obținută are un exces de oxigen, ceea ce crește rezistivitatea straturilor subțiri de ZnO obținute prin pulverizarea magnetron a unor astfel de ceramice.

Este cunoscut un procedeu de obținere a ceramicii de ZnO dopate cu impuritatea de Ga, care constă în sinterizarea pulberilor de $\text{ZnO} + \text{Ga}_2\text{O}_3$ în volum închis, utilizând reacțiile chimice de transport și HCl în calitate de agent de transport, la temperatura de sinterizare cu valoarea de $900\text{-}1150^\circ\text{C}$ [2]. Prin această metodă la temperatură joasă poate fi obținută ceramică omogenă, fără exces de oxigen. Dezavantajele acestei metode sunt: (i) costul înalt al Ga_2O_3 ; (ii) straturile subțiri de ZnO:Ga, obținute prin pulverizarea magnetron a unor astfel de ceramice ZnO:Ga, sunt mai puțin transparente în comparație cu straturile de ZnO:Al. Din acest motiv, ceramica ZnO dopată cu Al are o utilizare practică mai largă în optoelectronică.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea tehnologiei de sinterizare a ceramicii de ZnO:Al la temperatură scăzută $\leq 1150^\circ\text{C}$, care să asigure obținerea ceramicii ce posedă parametri necesari pulverizării magnetron (rezistivitatea $< 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$, duritatea $\geq 1 \text{ GPa}$ și densitatea $> 4 \text{ g/cm}^3$), care nu ar necesita folosirea nanopulberilor scumpe de dopant.

Procedeu de obținere a ceramicii de ZnO:Al constă în sinterizarea pulberilor de ZnO și Al în cantitate de $0,5\text{-}6 \text{ at.}\%$ prin reacție chimică de transport într-un volum închis la o temperatură de $900\text{-}1150^\circ\text{C}$, timp de $24\text{-}72$ de ore, în calitate de agent de transport se utilizează HCl cu presiunea inițială de $0,1\text{-}6 \text{ atm}$.

Rezultatul tehnic al invenției constă în: diametrul ceramicii ZnO:Al de $99 \pm 1\%$ din diametrul pulberii inițiale, duritatea înaltă de $1,0 \pm 0,3 \text{ GPa}$, densitatea înaltă de $4,3 \pm 0,3 \text{ g/cm}^3$, rezistivitatea redusă de $7 \cdot 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$, doparea uniformă cu un dopant de Al mult mai ieftin.

Rezultatul tehnic se datorează următorilor factori:

(i) Diametrul ceramicii este condiționat de diametrul camerei de sinterizare folosite. Schimbarea diametrului nu se produce din cauza reacțiilor chimice de transport a materialului pe fundul camerei de sinterizare.

(ii) Duritatea și densitatea înaltă ale ceramicii se datorează folosirii HCl, asigurând eficiența reacției de transport chimic la temperatura relativ mică de $900\text{-}1150^\circ\text{C}$.

(iii) Uniformitatea înaltă și rezistivitatea redusă ale ceramicii obținute sunt condiționate de impuritatea donora de Al. Au loc următoarele reacții chimice: $\text{Al} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 (\text{gaz}) + 3/2\text{H}_2$, $2\text{AlCl}_3 (\text{gaz}) + 3\text{ZnO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{ZnCl}_2$; Al, interacționând cu HCl, se transformă în vapori de AlCl_3 , care difuzează rapid în particule de ZnO și reacționează cu acesta, generând Al_2O_3 , urmând doparea uniformă a materialului sinterizat cu oxid de aluminiu. Aceste reacții chimice fac posibilă doparea ceramicii ZnO la temperaturi relativ scăzute de $900\text{-}1150^\circ\text{C}$. Micșorarea temperaturii de sinterizare principal ușurează și evită cheltuielile mari de producere a ceramicii de ZnO:Al. Pulberea de Al este de câteva zeci de ori mai ieftină decât nanopulberea de Al_2O_3 și pulberea de Ga_2O_3 . Aceasta reduce cheltuielile la producerea straturilor subțiri de ZnO:Al și a utilajelor în baza acestora. Rezistivitatea

redușă a ceramicii se atinge în condiția când concentrația Al nu e mai mare de 6 at.%. La concentrații mai mari, sinterizarea ceramicii este mai slabă; duritatea, densitatea și conductivitatea scad.

Acest procedeu cuprinde următoarele etape tehnologice: confecționarea camerei de sinterizare din cuarț; încărcarea pulberii de ZnO+Al cu o presare ușoară prin placa de cuarț superioară la presiunea $\sim 1 \text{ kg/cm}^2$; vacumarea prealabilă a camerei de sinterizare până la o presiune de cel mult 10^{-1} Torr pentru degajarea (curățarea) pereților fiolei și a materialului sinterizat; încărcarea transportatorului chimic; instalarea camerei de sinterizare în cuptorul electric la temperatura camerei; instalarea camerei de sinterizare în cuptorul electric la temperatura camerei; instalarea în cuptor a termocuplului de control (de exemplu, de tipul platină/platină-rodii); încălzirea cuptorului electric până la temperatura necesară; tratarea termică a camerei de sinterizare la temperatura de $900\text{--}1150^\circ\text{C}$ și durata de 24-72 ore; răcirea cuptorului electric până la temperatura camerei cu viteza de $10\text{--}300^\circ\text{C/oră}$; extragerea camerei de sinterizare din cuptorul electric.

Invenția este explicată prin figurile 1-4, care reprezintă:

- fig. 1, schema cuptorului electric folosit, profilul axial al temperaturii acestuia și schema camerei de sinterizare (1 – tubul de ceramică al cuptorului, 2 – bobina electrică de încălzire, 3 – izolatorul termic, 4 – profilul axial de temperatură a cuptorului, 5 – termocuplul, 6 – fiola din cuarț, 7 – materialul în sinterizare, 8 – placa de cuarț superioară);

- fig. 2, aspectul exterior al ceramicii de ZnO:Al, obținute cu ajutorul HCl în calitate de agent transportator la 1080°C ;

- fig. 3, dependența rezistivității ceramicii de ZnO:Al de concentrația Al;

- fig. 4, dependența rezistivității straturilor subțiri de ZnO:Al de țintele ceramice folosite (concentrația de Al în ținte = 2 at.%, temperatura de depunere = 200°C , grosimea = 700 nm): ZnO – ceramică fără doparea cu Al, ZnO:Al – ceramică dopată cu Al și sinterizată în aer (cu exces de oxigen și fără impuritate suplimentară de Cl), ZnO:Al(HCl) - ceramică obținută cu ajutorul HCl, în calitate de agent de transport (fără exces de oxigen și cu impuritate suplimentară de Cl).

Exemplu de realizare a invenției.

Pe tubul din ceramică 1 (Fig. 1) cu diametrul de 5 cm și lungimea de 60 cm se îmbobinează o bobină electrică 2 cu densitatea de rezistență $0,5 \text{ }\Omega/\text{cm}$, protejată de un izolator termic 3 pentru obținerea unui profil axial de temperatură de formă parabolică 4, controlată cu termocuplul 5. Fiola din cuarț 6 are un diametru intern de 2,5 cm, o înălțime de 10 cm și un volum de 50 cm^3 . În camera de sinterizare pulberea de ZnO+Al 7 (cu o greutate totală = 3 g și cu concentrația de Al = 2 at.%) este încărcată și presată ușor între fundul plat al fiolei și placa de cuarț superioară 8 la presiunea $\sim 1 \text{ kg/cm}^2$. Fiola este vacuată până la o presiune de 10^{-1} Torr pentru degajarea (curățarea) pereților fiolei și a materialului sinterizat, agentul de transport HCl cu presiunea de 1 atm este încărcat în ea, fiola este sigilată și introdusă în cuptor. Camera de sinterizare se instalează în cuptor astfel încât temperatura vârfului de sinterizare a fiolei ($T_{\text{sinterizare}}$) este cea mai scăzută temperatură, pentru a preveni transportul chimic al ZnO în vârful fiolei și gradientul de temperatură în regiunea de sinterizare $\leq 10^\circ\text{C/cm}$ (Fig. 1). Se efectuează sinterizarea timp de 24-72 de ore la temperatura materialului sinterizat de 1080°C , în urma căreia se petrece procesul de sinterizare a pulberilor de ZnO+Al la fundul camerei. În procesul de sinterizare se obține ceramica (Fig. 2) cu o duritate necesară înaltă de $1,0 \pm 0,3 \text{ GPa}$, densitatea înaltă de $4,3 \pm 0,3 \text{ g/cm}^3$, și rezistivitatea redusă de $7 \cdot 10^{-2} \text{ }\Omega\text{-cm}$ (Fig. 3). Rezistivitatea atât de scăzută se datorează impurităților de Al și lipsei excesului de oxigen.

Straturile subțiri de ZnO, obținute prin metoda pulverizării magnetron a ceramicii ZnO nedopate, au rezistivitatea de aproximativ $10^{-2} \text{ }\Omega\text{-cm}$ (Fig. 4, ZnO). În cazul când se utilizează ceramică de ZnO:Al sinterizată în aer (conținând exces de oxigen, fără impuritate suplimentară de Cl), rezistivitatea straturilor subțiri de ZnO este $\sim 10^{-3} \text{ }\Omega\text{-cm}$ (Fig. 4, ZnO:Al). Rezistivitatea straturilor subțiri de ZnO depuse cu utilizarea țintelor ceramice obținute cu ajutorul HCl are valoarea de $4 \cdot 10^{-4} \text{ }\Omega\text{-cm}$ (Fig. 4, ZnO:Al(HCl)). Rezistivitatea mai scăzută a unor astfel de straturi se datorează absenței excesului de oxigen în ceramică și prezenței unei impurități suplimentare de Cl.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Narongchai Boonyopakorn, Ratthapol Rangkupan, Tanakorn Osotchan. Preparation of aluminum doped zinc oxide targets and RF magnetron sputter thin films with various aluminum doping concentrations. Songklanakarin J. Sci. Technol., 2018, v. 40 (4), p. 824-830
2. Colibaba G., Rusnac D., Fedorov V., Petrenko P., Monaico E. Low-temperature sintering of highly conductive ZnO:Ga:Cl ceramics by means of chemical vapor transport. Journal of the European Ceramic Society, 2021, v. 41(1), p. 443-450

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a ceramicii de ZnO:Al, care constă în sinterizarea pulberilor de ZnO și Al în cantitate de 0,5-6 at.% prin reacție chimică de transport într-un volum închis la o temperatură de 900-1150°C, timp de 24-72 de ore, în calitate de agent de transport se utilizează HCl cu presiunea inițială de 0,1-6 atm.

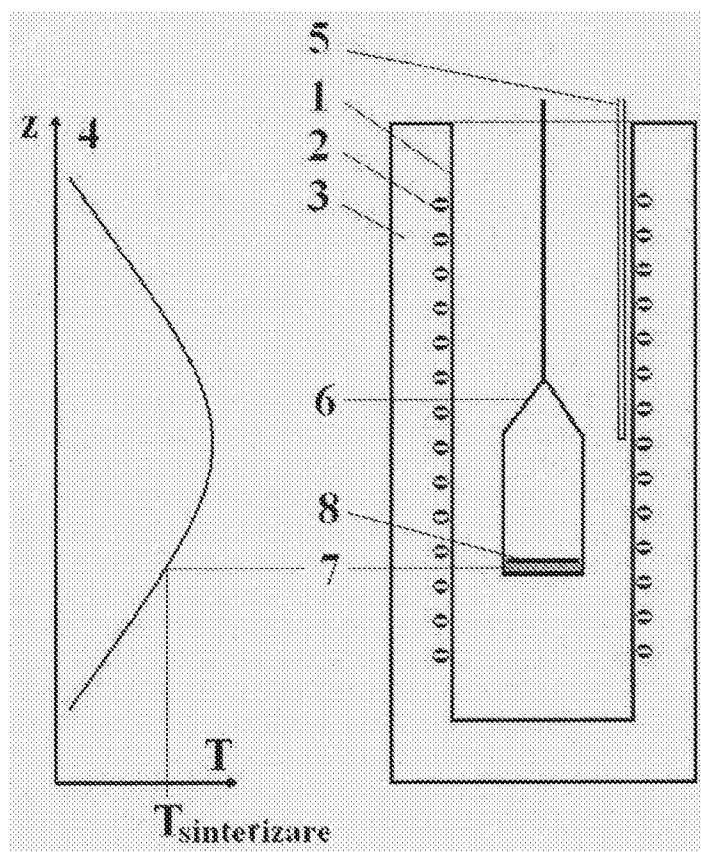


Fig. 1

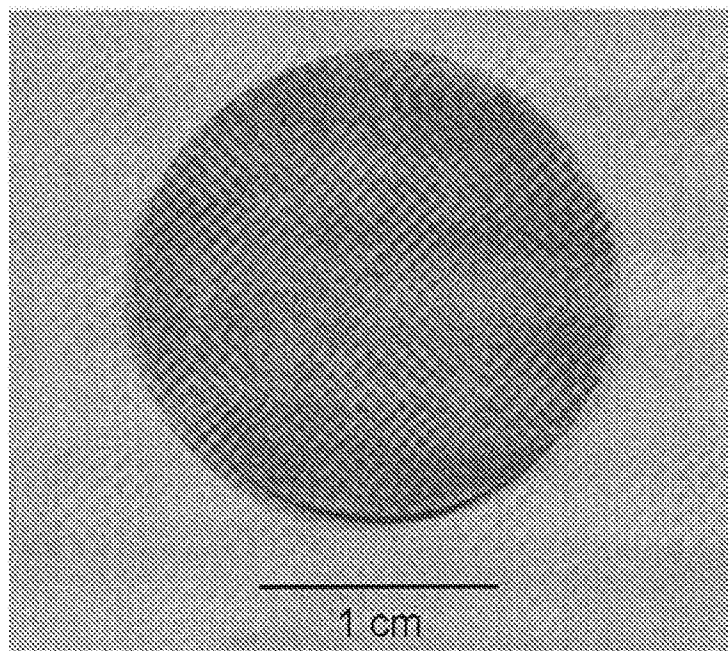


Fig. 2

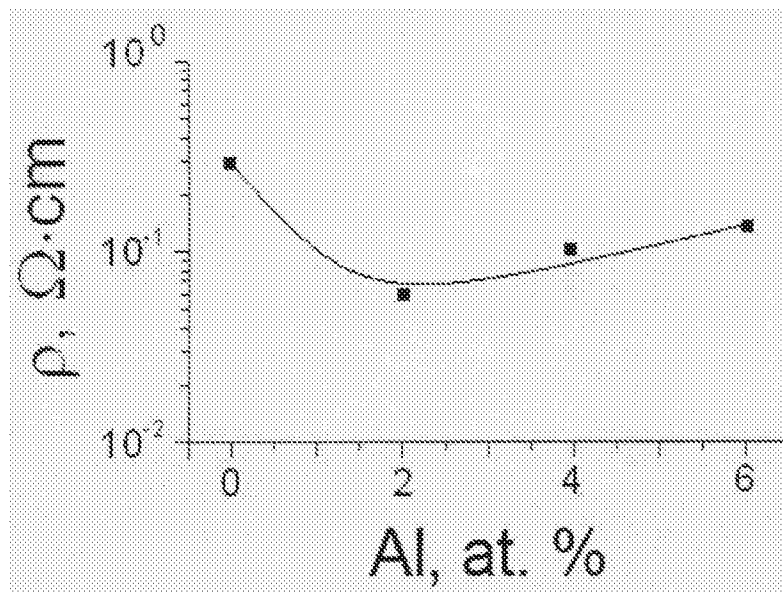


Fig. 3

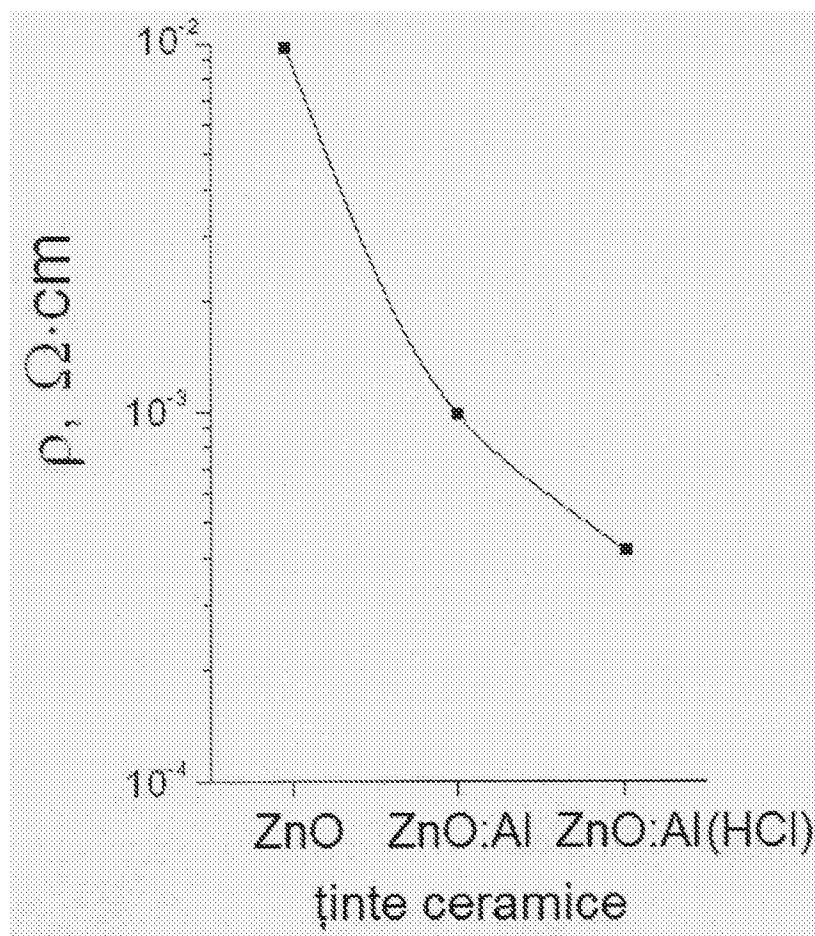


Fig. 4

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: s 2022 0027 (22) Data depozit: 2022.04.13 (71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (54) Titlu: Procedeu de obținere a ceramicii de ZnO:Al la temperaturi scăzute		
II. Clasificarea obiectului invenției: (51) Int.Cl: <i>C04B 35/453</i> (2006.01) <i>C01G 9/02</i> (2006.01) <i>C04B 35/645</i> (2006.01) <i>C01G 9/03</i> (2006.01) <i>C04B 35/65</i> (2006.01) <i>C30B 25/00</i> (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 stânga/dreapta): C04B 35, C01G 9, C30B 25/00 ceramica, ZnO, Al, HCl EA (Eapatis): C04B 35, C01G 9, C30B 25/00 керамика, ZnO, Al, HCl, спекание		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
www.google.com		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categorie*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Narongchai Boonyopakorn, Ratthapol Rangkupan, Tanakorn Osotchan. Preparation of aluminum doped zinc oxide targets and RF magnetron sputter thin films with various aluminum doping concentrations. Songklanakarin J. Sci. Technol., 2018, v. 40 (4), p. 824-830	1
A, D, C	Colibaba G., Rusnac D., Fedorov V., Petrenko P., Monaico E. Low-temperature sintering of highly conductive ZnO:Ga:Cl ceramics by means of chemical vapor transport. Journal of the European Ceramic Society, 2021, v 41(1), p. 443-450	1
A	MD 4734 B1 2020.12.31	1
A	MD a 2020 0024 A2 2021.09.30	1

A	Devendraprakash Gautam, Markus Engenhorst, Carolin SchillingGabi Schierring, Roland Schmechela, Markus Winterer. Thermoelectric properties of pulsed current sintered nanocrystalline Al-doped ZnO by chemical vapour synthesis. J. Mater. Chem. A, 2015, v. 3, p. 189-197, găsit în Internet la 28.07.2022, URL: < https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/ta/c4ta04355c >	1
A	Yu Zhao, Jue Wang, Scott Huxtable, Giti A. Khodaparast, Shashank Priya. Role of Sintering Atmosphere and Synthesis Parameters on Electrical Conductivity of ZnO. Energy Harvesting and Systems, 2015, v. 2(1), p. 73-80, găsit în Internet la 28.07.2022, URL: < https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ehs-2015-0002/html?lang=de >	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 evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta 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, 19.12.2022

Examinatoare , GUȘAN Ala