

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 vapori 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].

Dezavantajul acestui procedeu este viteza redusă de creștere și densitatea înaltă a cristalelor în creștere. Monocristalele obținute prin procedeu 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.

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 H<sub>2</sub> 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].

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 10<sup>5</sup> cm<sup>-2</sup>.

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 10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup>), muchiilor subfețelor și cavităților, totodată ar asigura majorarea vitezei de creștere de cel puțin 1 mm/zi.

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. 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.

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 10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup>, densitatea muchiilor subfețelor de până la 2 cm<sup>-2</sup> și lipsa cavităților și a distrugerii cristalelor în creștere.

Rezultatul tehnic se datorează următorilor factori:

(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;

(ii) diametrul cristalelor este condiționat de posibilitatea multilaterală de creștere, care este posibilă doar cu folosirea agenților chimici de transport C și HCl, încărcați 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...1100°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<sub>2</sub> (cu presiunea de 50...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°C/cm și vitezei moderate de răcire a cristalului crescut de până la 100°C/oră;

(vi) viteza de creștere relativ mare se datorează prezenței hidrogenului în mediul de creștere și utilizării temperaturilor de creștere relativ mari de 900...1100°C și a diferenței de temperatură dintre cristalul în creștere și materialul de creștere relativ mare (5...30°C), precum și a diferenței de temperatură dintre materialul de creștere și cristalul în creștere relativ mare; utilizarea numai a HCl (fără H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, 10 – rezervorul pentru H<sub>2</sub>);
- 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 mmoli/cm<sup>3</sup>) + C (0,025 mmoli/cm<sup>3</sup>, HCl:C=2:1 moli) + H<sub>2</sub> (2 atm - 0,05 mmoli/cm<sup>3</sup>) (1); HCl (cu presiunea inițială de 2 atm)(2); HCl (cu presiunea inițială de 2 atm - 0,05 mmoli/cm<sup>3</sup>) + C (0,025 mmoli/cm<sup>3</sup>) (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 mmoli/cm<sup>3</sup>) (a); C (0,025 mmoli/cm<sup>3</sup>) (b); amestecului de agenți chimici de transport HCl (0,05 mmoli/cm<sup>3</sup>) + C (0,025 mmoli/cm<sup>3</sup>) + H<sub>2</sub> (0,05 mmoli/cm<sup>3</sup>) 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<sub>2</sub>, 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).

Procedura 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...5 atm, C în proporție HCl:C = 2:(1...1,5) moli și H<sub>2</sub>, 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. Creșterea monocristalului se efectuează la temperatura de 900...1100°C cu o diferență de temperatură dintre materialul de creștere 8 și cristalul în creștere 7 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.

Acest procedeu cuprinde următoarele etape tehnologice

Fabricarea camerei de creștere din cuarț cu încălzirea materialului de creștere 8 de ZnO stoichiometric și agenților chimici de transport HCl+C; conectarea camerei de creștere cu conducta de aprovizionare 9 cu H<sub>2</sub>, instalarea camerei de creștere și conductei de aprovizionare 9 cu H<sub>2</sub> în cuptorul electric la temperatura camerei; conectarea conductei de aprovizionare 9 cu H<sub>2</sub> la rezervorul 10 pentru H<sub>2</sub>; instalarea în cuptor a termocuplului 5 (de exemplu, de tipul platină/platină-rodiu); 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, H<sub>2</sub>, 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 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*

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 aprovizionare 9 cu H<sub>2</sub> și cu posibilitatea de conectare la rezervorul 10 pentru H<sub>2</sub>. Camera de creștere se instalează în cuptor astfel încât temperatura vârfului de creștere al fiolei 6 (T<sub>cristal</sub>) să fie nesemnificativ mai mare decât temperatura materialului de creștere 8 (T<sub>material</sub>) 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 rezultatul căreia are loc un echilibru chimic între vaporii de HCl (cu presiunea inițială de 2 atm), H<sub>2</sub> (presiunea căruia este menținută constantă de 2 atm), C (0,025 mmoli/cm<sup>3</sup>) 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 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 de creștere a cristalelor de 1-3 ori (fig. 2, dependența 3).

Metoda de creștere fără germene propusă permite obținerea monocristalelor 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+H<sub>2</sub>, 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 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  $5 \dots 25 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  la variația presiunii HCl debitat în diapazonul de valori 1...5 atm.