

Invenția se referă la tehnica semiconductoare, și anume la procedee de obținere a materialelor semiconductoare, în particular la creșterea monocristalelor de ZnO fără germene cu suprafețe diferite într-un volum închis.

Proprietățile monocristalelor de oxid de zinc (ZnO) cu structură hexagonală depind de compoziția atomică a suprafeței. Metodele de creștere a monocristalelor de ZnO fără germene, de regulă, din fază gazoasă prin metoda reacțiilor chimice de transport, nu permit obținerea monocristalelor de dimensiuni mari cu direcție controlabilă de creștere și tip de suprafață controlabil.

Este cunoscut un procedeu de creștere a monocristalelor de ZnO fără germene cu utilizarea în calitate de agent chimic de transport a vaporilor de acid clorhidric (HCl). Densitatea mare a produselor interacțiunii vaporilor de HCl cu ZnO conduce la creșterea monocristalelor mai calitative cu reducerea efectului de alipire și deformare în procesul de răcire după faza de creștere. Monocristalele, obținute prin acest procedeu, reprezintă prisme subțiri cu suprafața nepolară a structurii hexagonale [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în viteza redusă de creștere de 0,003...0,01 g/(cm²·zi), densitatea înaltă a germenilor de creștere de aproximativ 5 cm⁻² și dimensiunea mică a cristalelor, până la 1 mm.

Este cunoscut un 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 încarcă materialul de creștere de ZnO, cu utilizarea agenților chimici de transport HCl, cu o presiune inițială la temperatura de creștere de 1...4 atm, și monoxidului de carbon (CO), luați într-un raport molar HCl:CO=0,25...1; preventiv creșterii monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creștere la o temperatură de 1000...1100°C până la obținerea unui echilibru chimic între HCl-CO-ZnO și evacuarea hidrogenului, după care se efectuează creșterea monocristalului la o temperatură de 900...1100°C în două etape: la prima etapă la o diferență de temperaturi dintre materialul de creștere și cristalul în creștere de 3...10°C, iar la etapa a doua la o diferență de 10...60°C, cu 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. Monocristalele de ZnO:HCl+CO au de asemenea o formă de prismă, suprafața de bază a căreia corespunde suprafeței nepolare a structurii hexagonale [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că creșterea monocristalelor cu alte suprafețe este dificilă.

Cea mai apropiată soluție este un 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. Carbonul încărcat interacționează cu ZnO și se transformă în CO. Prezența adăugătoare a H₂ mărește viteză de creștere până la 0,2...0,3 g/(cm²·zi). Această metodă de creștere condiționează viteză de creștere maximală [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în incapacitatea de a controla tipul suprafeței și direcția creșterii cristalelor de ZnO: în prezența hidrogenului pot fi obținute doar cristalele cu suprafața nepolară.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea tehnologiei de creștere fără germene, care ar asigura nucleația și creșterea monocristalelor singulare de oxid de zinc, și în același timp, să permită controlul direcției de creștere și a tipului suprafeței de bază.

Primul procedeu înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că constă în creșterea monocristalului de ZnO din faza gazoasă fără germene într-un volum închis, executat ca o cameră de creștere din cuarț, în care se încarcă materialul de creștere de ZnO, cu utilizarea agenților chimici de transport HCl, cu o presiune inițială la temperatura de creștere de 1...8 atm, și C, luați într-un raport molar necesar pentru respectarea condiției C:HCl=0,35...0,48 pentru creșterea monocristalelor cu suprafață nepolară; preventiv creșterii monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creștere la o temperatură de 900...1100°C până la obținerea unui echilibru chimic între HCl-C-ZnO și evacuarea hidrogenului, după care se efectuează creșterea monocristalului la o temperatură de 900...1100°C, cu o diferență de temperaturi dintre materialul de creștere și cristalul în creștere de 10...100°C, cu un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de ≤20°C/cm și cu o viteză de răcire a cristalului crescut de ≤100°C/oră.

Al doilea procedeu înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că constă în creșterea monocristalului de ZnO din faza gazoasă fără germene într-un volum închis, executat ca o cameră de creștere din cuarț, în care se încarcă materialul de creștere de ZnO, cu utilizarea agenților chimici de transport HCl, cu o presiune inițială la temperatura de creștere de 1...8 atm, și C, luați într-un raport molar necesar pentru respectarea condiției C:HCl=0,5...0,58 pentru creșterea monocristalelor cu suprafață polară; preventiv creșterii monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creștere la o temperatură de 900...1100°C până la obținerea unui echilibru chimic între HCl-C-ZnO și evacuarea hidrogenului, după care se efectuează creșterea monocristalului la o temperatură de 900...1100°C, cu o diferență de temperaturi dintre materialul de creștere și cristalul în creștere de 10...100°C, cu un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de ≤20°C/cm și cu o viteză de răcire a cristalului crescut de ≤100°C/oră.

Al treilea procedeu înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că constă în creșterea monocristalului de ZnO din faza gazoasă fără germene într-un volum închis, executat ca o cameră de creștere din cuarț, în care se încarcă materialul de creștere de ZnO, cu utilizarea agenților chimici de transport HCl, cu o presiune inițială la temperatura de creștere de 1...8 atm, și C, luați într-un raport molar necesar pentru respectarea condiției $C:HCl=0,6...0,75$ pentru creșterea monocristalelor cu suprafață semipolară; preventiv creșterii monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creștere la o temperatură de 900...1100°C până la obținerea unui echilibru chimic între HCl-C-ZnO și evacuarea hidrogenului, după care se efectuează creșterea monocristalului la o temperatură de 900...1100°C, cu o diferență de temperaturi dintre materialul de creștere și cristalul în creștere de 10...100°C, cu un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de $\leq 20^\circ C/cm$ și cu o viteză de răcire a cristalului crescut de $\leq 100^\circ C/oră$.

Rezultatul tehnic al invenției constă în asigurarea nucleației și creșterii monocristalelor singulare de ZnO, diametrul cristalelor în creștere fiind de 10...15 mm, lipsa distrugerii cristalelor în creștere, densitatea figurilor de corodare (densitatea dislocațiilor) de $\leq 10^3 cm^{-2}$, lipsa cavitațiilor, totodată suprafața de bază a cristalelor este controlabilă și poate fi obținută suprafață nepolară, polară și semipolară a structurii hexagonale.

Rezultatul tehnic menționat se datorează următorilor factori:

(i) Nucleația monocristalelor de ZnO singulare este condiționată de un mediu gazos dens de creștere, produsă în urma interacțiunii dintre HCl și C ($0,12 < C:HCl < 0,75$) și sursa de creștere ZnO, de asemenea, diferenței mici de temperaturi între sursa de creștere și cristalul în creștere (3...20°C) la etapa inițială de creștere. Utilizarea în calitate de agent de transport a C sau a HCl duce la creșterea simultană a mai multor cristale. S-a observat, de asemenea, o creștere concomitentă a câtorva cristale la utilizarea amestecului de $C:HCl \geq 0,75$.

(ii) Lipsa cavitațiilor se datorează folosirii HCl și C, care asigură o densitate mare a produselor de interacțiune conform reacției $2HCl + xC + ZnO \rightarrow ZnCl_2 + H_2 + xCO + (x-1)Zn$, și folosirii temperaturilor relativ mari de creștere cu valori de 900...1100°C.

(iii) Experimental s-a stabilit, că diminuarea adeziunii cristalelor în creștere de ZnO de pereții din cuarț a camerei de creștere și deformarea acestora după creștere se datorează folosirii HCl (cu presiunea inițială la temperatura de creștere de cel puțin 1 atm). La presiuni mai mici a vaporilor de HCl se mărește efectul de alipire a cristalelor.

(iv) Densitatea mică a dislocațiilor se datorează unei adeziuni slabe a cristalelor de pereții camerei de creștere (folosirea HCl cu presiunea ≥ 1 atm la temperatura de creștere), unui gradient moderat de temperatură în regiunea de cristalizare de $\leq 20^\circ C/cm$ și vitezei moderate de răcire a cristalului crescut de $\leq 100^\circ C/oră$.

(v) Viteza de creștere relativ mare ($0,1...0,2 g/(cm^2 \cdot zi)$) se datorează prezenței CO în mediul de creștere, utilizării temperaturilor de creștere relativ mari, de 900...1100°C, și a diferenței de temperatură dintre materialul de creștere și cristalul în creștere relativ mare (10...100°C). Utilizarea doar a HCl (fără CO în mediul de creștere) sau $C:HCl \geq 0,75$ moli (prezența vaporilor de Zn cu presiunea înaltă) condiționează o viteză de creștere scăzută, ceea ce se mai observă și la folosirea temperaturilor de creștere mai mici de 900°C.

(vi) Utilizarea temperaturilor mari este cauza permeabilității gazoase mari a pereților din cuarț ai camerelor de creștere pentru gazul de hidrogen, care se generează la interacțiunea HCl, C și ZnO, ceea ce este favorabil pentru creșterea suprafeței nepolare. Pentru obținerea unor condiții de creștere stabile pentru cristalele de ZnO cu suprafață polară și semipolară este necesar de evacuat hidrogenul, prin prelucrarea termică preventivă a camerei de creștere la temperatura de 900...1100°C timp de 12...72 ore.

(vii) Direcție controlabilă de creștere și tip controlabil de suprafață sunt condiționate de fracția C:HCl. Pentru creșterea cristalelor cu suprafață nepolară se utilizează fracția $C:HCl=0,35...0,48$ moli; pentru cristale cu suprafață polară, $C:HCl=0,5...0,58$ moli; pentru cristale cu suprafață semipolară, $C:HCl=0,6...0,75$ moli.

Invenția este explicată prin desenele din fig. 1-4, care reprezintă:

- fig. 1, schema cuptorului electric utilizat pentru realizarea procedeelor, profilul axial de temperatură al acestuia și schema camerei de creștere, folosite în poziția de creștere a cristalelor (1 – tubul din ceramică al 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).
- fig. 2, dependența vitezei de creștere a cristalelor de ZnO cu folosirea în calitate de agent chimic de transport al amestecului de HCl (cu presiunea inițială de 4 atm.) + C (cu presiunea inițială variabilă) ($T = 1050^\circ C$); o - este viteza de creștere cu folosirea doar a carbonului (cu presiunea inițială de 4 atm). Este prezentată curba teoretică. Fiola are un diametrul interior de 1...1,2 cm, distanța dintre cristalul în creștere și materialul de creștere constituie 7...8 cm.
- fig. 3, aspectul exterior al cristalelor de ZnO, crescute fără germene, în calitate de agent chimic de transport la temperatura de 1050°C au fost utilizate: a - HCl, cu presiunea inițială de 4 atm; b - amestec de HCl (4 atm) + C (1,33 atm), $C:HCl=0,33$; c - amestec de HCl (4 atm) + C (1,67 atm), $C:HCl=0,42$; d - amestec de HCl (4 atm) + C (2 atm), $C:HCl=0,5$; e - amestec de HCl (4 atm) + C (2,5 atm), $C:HCl=0,63$; f - amestec de HCl (4 atm) + C (3 atm), $C:HCl=0,75$; g - C, cu presiunea inițială de 4 atm. Este prezentat aspectul exterior al structurii hexagonale și suprafeței nepolare (1'), polare (2') și semipolare (3').
- fig. 4. a - spectrele de transmitanță a cristalelor de ZnO înainte (1¹) și după (2¹) tratarea termică în aer la temperatura de 1050°C timp de 12 ore; b - Concentrația purtătorilor de sarcină (1²) și donozilor incompensate (2²) ai cristalelor de ZnO:HCl+C crescute la diferite presiuni a HCl, $T=300K$.

Aceste procedee cuprind următoarele etape tehnologice: construirea camerei de creștere din cuarț cu încărcarea materialului de creștere stoichiometric și a agentului chimic de transport; instalarea camerei de creștere 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 creștere la temperatura medie de 900...1100°C și durata de 12...72 ore, pentru atingerea echilibrului necesar al produselor de interacțiune HCl, C, ZnO și evacuarea hidrogenului din camera de creștere; deplasarea consecutivă (în decurs de 2...7 zile) a camerei de creștere în poziția corespunzătoare procesului de bază de creștere a cristalelor, necesară nucleației unui singur germene de creștere; creșterea monocristalului; răcirea cuptorului electric până la temperatura camerei cu viteza ce nu depășește 100°C/oră; extragerea camerei de creștere din cuptorul electric.

Exemplu de realizare a invenției

Pe tubul din ceramică 1 (vezi fig. 1) cu diametrul de 5 cm și lungimea de 60 cm, se bobinează bobina electrică 2 cu densitatea de rezistență de 0,5 Ω /cm, protejată cu izolatorul termic 3 pentru obținerea profilului axial de temperatură 4 de formă parabolică, controlată cu termocuplul 5. Fiola din cuarț 6 are un diametru intern de 1 cm, distanța dintre vârful de creștere al fiolei (spațiul de creștere a cristalului 7) și materialul de creștere 8 constituie 8 cm. Camera de creștere se instalează în cuptor astfel încât temperatura vârfului de creștere a fiolei (T_{crystal}) să fie nesemnificativ mai mare decât temperatura materialului de creștere (T_{material}) în procesul de lucru al cuptorului. Se efectuează tratarea termică în camera de lucru timp de 48 ore la temperatura medie a fiolei de 1050°C, în rezultatul căreia are loc un echilibru chimic între vaporii de HCl (cu presiunea inițială de 4 atm.), C (2 atm.) și materialul de creștere ZnO, de asemenea evacuarea hidrogenului. La finisarea tratării termice, timp de 3 zile, camera de creștere se deplasează în poziția ce corespunde procedurii de bază de creștere a monocristalelor (fig. 1), în această perioadă de timp are loc nucleația și extinderea germenului de creștere singular. La temperatura de creștere egală cu 1050°C și temperatura materialului de creștere egală cu 1080°C, are loc creșterea cristalelor cu viteza de aproximativ 0,15 g/(cm²·zi) (0,5...2 mm/zi) (fig. 2). Utilizarea doar a vaporilor de HCl în calitate de agent de transport micșorează viteza de creștere a cristalelor de 30 ori, utilizarea doar a carbonului, micșorează viteza de creștere de 3...10 ori (fig. 2). Utilizarea amestecului de HCl=4 atm și 1,5 atm>C>3 atm condiționează o viteză de creștere scăzută (fig. 2).

Metoda de creștere fără germene propusă, permite obținerea monocristalelor singulare cu diametrul de cel puțin 10 mm, cu folosirea amestecului de 0,12<C:HCl<0,75 moli (fig. 3(b, c, d, e)). Utilizarea doar a HCl (fig. 3(a)), sau C (fig. 3(g)) în calitate de agent transportator duce la nucleația și creșterea simultană de până la 20 cristale. Utilizarea amestecului de C:HCl \geq 0,75 moli duce la creșterea concomitentă a câtorva cristale (fig. 3(f)). Cristalele crescute: cu folosirea amestecului de HCl (4 atm) și C (1,67 atm) și C:HCl=0,42 au suprafața de bază nepolară, direcția de creștere este paralelă suprafeței fiolei (fig. 3(c)); cu folosirea amestecului de HCl (4 atm) și C (2 atm) și C:HCl=0,5 au suprafața de bază polară, direcția de creștere este normală suprafeței fiolei (fig. 3(d)); cu folosirea amestecului de HCl (4 atm) și C (2,5 atm) și C:HCl=0,63 au suprafața de bază semipolară, direcția de creștere este normală suprafeței fiolei (fig. 3(e)). Densitatea optică ridicată a cristalelor de ZnO, crescute cu ajutorul amestecului HCl+C (fig. 3(c-g)), nu este condiționată de doparea cu hidrogen, carbon sau clor, dar cu surplusul de zinc (A.Mycielski, et al. The chemical vapour transport growth of ZnO single crystals. Journal of Alloys and Compounds 371, 2004, p. 150-152). Tratarea termică a cristalelor de ZnO în aer micșorează surplusul de zinc și restabilește transparenta optică în regiunea vizibilă a spectrului (fig. 4(a)). Monocristalele obținute au o conductibilitate înaltă a electronilor, condiționată de impuritatea donora de clor. Concentrația purtătorilor de sarcină (fig.4(b), (1²)) și a donozilor incompensate ((fig.4(b), (2²))) poate varia într-un diapazon larg la variația presiunii HCl.