MD 4704 C1 2021.02.28

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4704** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C30B 25/00* (2006.01)
C30B 25/10 (2006.01)
C30B 29/16 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENŢIE

(21) Nr. depozit: a 2018 0024 **(22) Data depozit:** 2018.04.05 **(41) Data publicării cererii:** 2019.10.31, BOPI nr. 10/2019	**(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:** 2020.07.31, BOPI nr. 7/2020
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD **(72) Inventator:** COLIBABA Gleb, MD **(73) Titular:** UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedee de obţinere a monocristalelor de ZnO cu suprafeţe diferite

(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la tehnica semiconductoare, şi anume la procedee de obţinere a materialelor semiconductoare, în particular la creşterea monocristalelor de ZnO fără germene cu suprafeţe diferite într-un volum inchis.

Sunt propuse trei procedee de obţinere a monocristalelor de ZnO cu suprafeţe diferite, primul procedeu constă în creşterea monocristalului de ZnO din faza gazoasă fără germene intr-un volum inchis, in care se încarcă materialul de creştere de ZnO, cu utilizarea agenţilor chimici de transport HCl, cu o presiune iniţială la temperatura de creştere de 1...8 atm, şi C, luaţi într-un raport molar

2

C:HCl=0,35…0,48 pentru creşterea monocristalelor cu suprafaţă nepolară. Creşterea monocristalului se efectuează la o temperatură de 900...1100°C, cu o diferenţă de temperaturi dintre materialul de creştere şi cristalul în creştere de 10...100°C. In al doilea procedeu raportul molar constituie C:HCl=0,5…0,58 pentru creşterea monocristalelor cu suprafaţă polară, iar în al treilea procedeu raportul molar constituie C:HCl=0,6…0,75 pentru creşterea monocristalelor cu suprafaţă semipolară.

Revendicări: 3

Figuri: 4

MD 4704 C1 2021.02.28

(54) Processes for producing ZnO single crystals with different surfaces

(57) Abstract:

1

The invention relates to semiconductor technology, in particular to processes for producing semiconductor materials, in particular to unseeded growth of ZnO single crystals with different surfaces in a closed volume.

Three processes for producing ZnO single crystals with different surfaces are proposed, the first process consists in unseeded growth of ZnO single crystal from a vapor phase in a closed volume, in which the ZnO charge is loaded using HCl chemical transport agents, with an initial pressure at a growth temperature of 1…8 atm and C, taken in a

2

molar ratio C:HCl=0.35…0.48 for growing single crystals with nonpolar surface. The single crystal growth is carried out at a temperature of 900…1100°C, with a temperature difference between the charge and the growing crystal of 10…100°C. In the second process, the molar ratio is C:HCl=0.5…0.58 for growing single crystals with polar surface, and in the third process, the molar ratio is C:HCl=0.6…0.75 for growing single crystals with semi-polar surface.

Claims: 3

Fig.: 4

(54) Способы получения монокристаллов ZnO с различными поверхностями

(57) Реферат:

1

Изобретение относится к полупроводниковой технике, а именно к способам получения полупроводниковых материалов, в частности к выращиванию монокристаллов ZnO без затравки с различными поверхностями в замкнутом объеме.

Предложены три способа получения монокристаллов ZnO с различными поверхностями, первый способ состоит в выращивании монокристалла ZnO из паровой фазы без затравки в замкнутом объеме, в котором загружают шихту ZnO, с использованием химических транспортных агентов HCl, с начальным давлением при температуре роста равном 1...8 атм, и C, взятых в молярном соотношении

2

C:HCl=0,35…0,48 для выращивания монокристаллов с неполярной поверхностью. Выращивание монокристалла осуществляют при температуре 900...1100°C, с разностью температур между шихтой и растущим кристаллом 10...100°C. Во втором способе молярное соотношение составляет C:HCl=0,5…0,58 для выращивания монокристаллов с полярной поверхностью, а в третьем способе молярное соотношение составляет C:HCl=0,6…0,75 для выращивания монокристаллов с полуполярной поверхностью.

П. формулы: 3

Фиг.: 4

Descriere:

Invenţia se referă la tehnica semiconductoare, şi anume la procedee de obţinere a materialelor semiconductoare, în particular la creşterea monocristalelor de ZnO fără germene cu suprafeţe diferite într-un volum inchis.

Proprietăţile monocristalelor de oxid de zinc (ZnO) cu structură hexagonală depind de compoziţia atomară a suprafeţei. Metodele de creştere a monocristalelor de ZnO fără germene, de regulă, din fază gazoasă prin metoda reacţiilor chimice de transport, nu permit obţinerea monocristalelor de dimensiuni mari cu direcţie controlabilă de creştere şi tip de suprafaţă controlabil.

Este cunoscut un procedeu de creştere a monocristalelor de ZnO fără germene cu utilizarea in calitate de agent chimic de transport a vaporilor de acid clorhidric (HCl). Densitatea mare a produselor interacţiunii vaporilor de HCl cu ZnO conduce la creşterea monocristalelor mai calitative cu reducerea efectului de alipire şi deformare în procesul de răcire după faza de creştere. Monocristalele, obţinute prin acest procedeu, reprezintă prisme subţiri cu suprafaţă nepolară a structurii hexagonale [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în viteza redusă de creştere de 0,003…0,01 g/(cm^2·zi), densitatea înaltă a germenilor de creştere de aproximativ 5 cm^{-2} şi dimensiunea mică a cristalelor, până la 1 mm.

Este cunoscut un procedeu de obţinere a monocristalelor de ZnO din faza gazoasă fără germene, care constă în creşterea monocristalului într-un volum închis, executat ca o cameră de creştere din cuarţ, în care se încarcă materialul de creştere de ZnO, cu utilizarea agenţilor chimici de transport HCl, cu o presiune iniţială la temperatura de creştere de 1...4 atm, şi monoxidului de carbon (CO), luaţi într-un raport molar HCl:CO=0,25...1; preventiv creşterii monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creştere la o temperatură de 1000...1100°C până la obţinerea unui echilibru chimic între HCl-CO-ZnO şi evacuarea hidrogenului, după care se efectuează creşterea monocristalului la o temperatură de 900...1100°C în două etape: la prima etapă la o diferenţă de temperaturi dintre materialul de creştere şi cristalul în creştere de 3...10°C, iar la etapa a doua la o diferenţă de 10...60°C, cu un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de până la 10°C/cm, apoi cristalul crescut se răceşte cu o viteză de până la 100°C/oră. Monocristalele de ZnO:HCl+CO au de asemenea o formă de prismă, suprafaţa de bază a cărora corespunde suprafeţei nepolare a structurii hexagonale [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că creşterea monocristalelor cu alte suprafeţe este dificilă.

Cea mai apropiată soluţie este un procedeu de obţinere a monocristalelor de ZnO din faza gazoasă fără germene, care constă în creşterea monocristalului intr-un volum inchis, executat ca o cameră de creştere din cuarţ, în care se amplasează iniţial materialul de creştere, şi în care se debitează agenţii chimici de transport: HCl cu o presiune iniţială la temperatura de creştere de 1...5 atm, carbon în proporţie HCl:C = 2:(1…1,5) moli şi hidrogen, menţinut în procesul de creştere la o presiune constantă egală cu 50…200% din presiunea iniţială a HCl; înainte de creşterea monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creştere la o temperatură de 900…1100°C, după care se efectuează deplasarea consecutivă a camerei de creştere timp de 5…10 zile în poziţia corespunzătoare procesului de creştere, iar creşterea monocristalului se efectuează la temperatura de 900…1100°C cu o diferenţă de temperatură dintre materialul de creştere şi cristalul în creştere de 5…30°C şi un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de până la 10°C/cm, apoi cristalul crescut se răceşte cu o viteză de până la 100°C/oră. Carbonul încărcat interacţionează cu ZnO şi se transformă în CO. Prezenţa adăugătoare a H_2 măreşte viteză de creştere până la 0,2…0,3 g/(cm^2·zi). Această metodă de creştere condiţionează viteză de creştere maximală [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în incapacitatea de a controla tipul suprafeţei şi direcţia creşterii cristalelor de ZnO: în prezenţa hidrogenului pot fi obţinute doar cristalele cu suprafaţa nepolară.

Problema pe care o rezolvă invenţia constă în elaborarea tehnologiei de creştere fără germene, care ar asigura nucleaţia şi creşterea monocristalelor singulare de oxid de zinc, şi în acelaşi timp, să permită controlul direcţiei de creştere şi a tipului suprafeţei de bază.

Primul procedeu înlătură dezavantajele menţionate mai sus prin aceea că constă în creşterea monocristalului de ZnO din faza gazoasă fără germene într-un volum inchis, executat ca o cameră de creştere din cuarţ, în care se încarcă materialul de creştere de ZnO, cu utilizarea agenţilor chimici de transport HCl, cu o presiune iniţială la temperatura de creştere de 1...8 atm, şi C, luaţi într-un raport molar necesar pentru respectarea condiţiei C:HCl=0,35…0,48 pentru creşterea monocristalelor cu suprafaţă nepolară; preventiv creşterii monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creştere la o temperatură de 900...1100°C până la obţinerea unui echilibru chimic între HCl-C-ZnO şi evacuarea hidrogenului, după care se efectuează creşterea monocristalului la o temperatură de 900...1100°C , cu o diferenţă de temperaturi dintre materialul de creştere şi cristalul în creştere de 10...100°C, cu un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de ≤20°C/cm şi cu o viteză de răcire a cristalului crescut de ≤100°C/oră.

Al doilea procedeu înlătură dezavantajele menţionate mai sus prin aceea că constă în creşterea monocristalului de ZnO din faza gazoasă fără germene într-un volum inchis, executat ca o cameră de creştere din cuarţ, în care se încarcă materialul de creştere de ZnO, cu utilizarea agenţilor chimici de transport HCl, cu o presiune iniţială la temperatura de creştere de 1...8 atm, şi C, luaţi într-un raport molar necesar pentru respectarea condiţiei C:HCl=0,5…0,58 pentru creşterea monocristalelor cu suprafaţă polară; preventiv creşterii monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creştere la o temperatură de 900...1100°C până la obţinerea unui echilibru chimic între HCl-C-ZnO şi evacuarea hidrogenului, după care se efectuează creşterea monocristalului la o temperatură de 900...1100°C , cu o diferenţă de temperaturi dintre materialul de creştere şi cristalul în creştere de 10...100°C, cu un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de ≤20°C/cm şi cu o viteză de răcire a cristalului crescut de ≤100°C/oră.

Al treilea procedeu înlătură dezavantajele menţionate mai sus prin aceea că constă în creşterea monocristalului de ZnO din faza gazoasă fără germene într-un volum inchis, executat ca o cameră de creştere din cuarţ, în care se încarcă materialul de creştere de ZnO, cu utilizarea agenţilor chimici de transport HCl, cu o presiune iniţială la temperatura de creştere de 1...8 atm, şi C, luaţi într-un raport molar necesar pentru respectarea condiţiei C:HCl=0,6…0,75 pentru creşterea monocristalelor cu suprafaţă semipolară; preventiv creşterii monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creştere la o temperatură de 900...1100°C până la obţinerea unui echilibru chimic între HCl-C-ZnO şi evacuarea hidrogenului, după care se efectuează creşterea monocristalului la o temperatură de 900...1100°C , cu o diferenţă de temperaturi dintre materialul de creştere şi cristalul în creştere de 10...100°C, cu un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de ≤20°C/cm şi cu o viteză de răcire a cristalului crescut de ≤100°C/oră.

Rezultatul tehnic al invenţiei constă în asigurarea nucleaţiei şi creşterii monocristalelor singulare de ZnO, diametrul cristalelor în creştere fiind de 10…15 mm, lipsa distrugerii cristalelor în creştere, densitatea figurilor de corodare (densitatea dislocaţiilor) de $\leq 10^3$ cm^{-2}, lipsa cavităţilor, totodată suprafaţa de bază a cristalelor este controlabilă şi poate fi obţinută suprafaţă nepolară, polară şi semipolară a structurii hexagonale.

Rezultatul tehnic menţionat se datorează următorilor factori:

(i) Nucleaţia monocristalelor de ZnO singulare este condiţionată de un mediu gazos dens de creştere, produsă în urma interacţiunii dintre HCl şi C (0,12<C:HCl<0,75) şi sursa de creştere ZnO, de asemenea, diferenţei mici de temperaturi între sursa de creştere şi cristalul în creştere (3...20°C) la etapa iniţială de creştere. Utilizarea in calitate de agent de transport a C sau a HCl duce la creşterea simultană a mai multor cristale. S-a observat, de asemenea, o creştere concomitentă a catorva cristale la utilizarea amestecului de C:HCl≥0,75.

(ii) Lipsa cavităţilor se datorează folosirii HCl şi C, care asigură o densitate mare a produselor de interacţiune (a vaporilor de $ZnCl_2$) şi folosirii temperaturilor relativ mari de creştere cu valori de 900…1100°C.

(iii) Experimental s-a stabilit, că diminuarea adeziunii cristalelor în creştere de ZnO de pereţii din cuarţ a camerei de creştere şi deformarea acestora după creştere se datorează folosirii HCl (cu presiunea iniţială la temperatura de creştere de cel puţin 1 atm). La presiuni mai mici a vaporilor de HCl se măreşte efectul de alipire a cristalelor.

(iv) Densitatea mică a dislocaţiilor se datorează unei adeziuni slabe a cristalelor de pereţii camerei de creştere (folosirea HCl cu presiunea ≥1 atm la temperatura de creştere), unui

gradient moderat de temperatură în regiunea de cristalizare de ≤20°C/cm şi vitezei moderate de răcire a cristalului crescut de ≤100°C/oră.

(v) Viteza de creştere relativ mare (0,1…0,2 g/(cm^2·zi)) se datorează prezenţei CO în mediul de creştere, utilizării temperaturilor de creştere relativ mari, de 900…1100°C, şi a diferenţei de temperatură dintre materialul de creştere şi cristalul în creştere relativ mare (10…100°C). Utilizarea doar a HCl (fără CO în mediul de creştere) sau C:HCl≥0,75 moli (prezenţa vaporilor de Zn cu presiunea înaltă) condiţionează o viteză de creştere scăzută, ceea ce se mai observă şi la folosirea temperaturilor de creştere mai mici de 900°C.

(vi) Utilizarea temperaturilor mari este cauza permeabilităţii gazoase mari a pereţilor din cuarţ ai camerelor de creştere pentru gazul de hidrogen, care se generează la interacţiunea HCl, C şi ZnO, ceea ce este favorabil pentru creşterea suprafeţei nepolare. Pentru obţinerea unor condiţii de creştere stabile pentru cristalele de ZnO cu suprafaţă polară şi semipolară este necesar de evacuat hidrogenul, prin prelucrarea termică preventivă a camerei de creştere la temperatura de 900…1100°C timp de 12…72 ore.

(vii) Direcţie controlabilă de creştere şi tip controlabil de suprafaţă sunt condiţionate de fracţia C:HCl. Pentru creşterea cristalelor cu suprafaţă nepolară se utilizează fracţia C:HCl=0,35…0,48 moli; pentru cristale cu suprafaţă polară, C:HCl=0,5…0,58 moli; pentru cristale cu suprafaţă semipolară, C:HCl=0,6…0,75 moli.

Invenţia 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 şi schema camerei de creştere, folosite în poziţia de creştere 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 cuarţ, 7 – cristalul în creştere, 8 – materialul de creştere).
- fig. 2, dependenţa vitezei de creştere a cristalelor de ZnO cu folosirea in calitate de agent chimic de transport al amestecului de HCl (cu presiunea iniţială de 4 atm.) + C (cu presiunea iniţială variabilă) (T = 1050°C); o - este viteza de creştere cu folosirea doar a carbonului (cu presiunea iniţială de 4 atm). Este prezentată curba teoretică. Fiola are un diametrul interior de 1…1,2 cm, distanţa dintre cristalul în creştere şi materialul de creştere 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 iniţială 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 iniţială de 4 atm. Este prezentat aspectul exterior al structurii hexagonale şi suprafeţei nepolare (1'), polare (2') şi semipolare (3').
- fig. 4. a - spectrele de transmitanţă a cristalelor de ZnO înainte (1^1) şi după (2^1) tratarea termică în aer la temperatura de 1050°C timp de 12 ore; b - Concentraţia purtătorilor de sarcină (1^2) şi donorilor incompensate (2^2) ai cristalelor de ZnO:HCl+C crescute la diferite presiuni a HCl, T=300K.

Aceste procedee cuprind următoarele etape tehnologice: construirea camerei de creştere din cuarţ cu încărcarea materialului de creştere stoechiometric şi a agentului chimic de transport; instalarea camerei de creştere în cuptorul electric la temperatura camerei; instalarea în cuptor a termocuplului de control (de exemplu, de tipul platină/platină-rodiu); încălzirea cuptorului electric până la temperatura necesară; tratarea termică a camerei de creştere la temperatura medie de 900…1100°C şi durata de 12…72 ore, pentru atingerea echilibrului necesar al produselor de interacţiune HCl, C, ZnO şi evacuarea hidrogenului din camera de creştere; deplasarea consecutivă (în decurs de 2…7 zile) a camerei de creştere în poziţia corespunzătoare procesului de bază de creştere a cristalelor, necesară nucleaţiei unui singur germene de creştere; creşterea monocristalului; răcirea cuptorului electric până la temperatura camerei cu viteza ce nu depăşeşte 100°C/oră; extragerea camerei de creştere din cuptorul electric.

Exemplu de realizare a invenţiei

Pe tubul din ceramică 1 (vezi fig. 1) cu diametrul de 5 cm şi lungimea de 60 cm, se bobinează bobina electrică 2 cu densitatea de rezistenţă de 0,5 Ω/cm, protejată cu izolatorul termic 3 pentru obţinerea profilului axial de temperatură 4 de formă parabolică, controlată cu

termocuplul 5. Fiola din cuarţ 6 are un diametru intern de 1 cm, distanţa dintre vârful de creştere al fiolei (spaţiul de creştere a cristalului 7) şi materialul de creştere 8 constituie 8 cm. Camera de creştere se instalează în cuptor astfel încât temperatura vârfului de creştere a fiolei ($T_{crystal}$) să fie nesemnificativ mai mare decât temperatura materialului de creştere ($T_{material}$) in 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 iniţială de 4 atm.), C (2 atm.) şi materialul de creştere ZnO, de asemenea evacuarea hidrogenului. La finisarea tratării termice, timp de 3 zile, camera de creştere se deplasează în poziţia ce corespunde procedeului de bază de creştere a monocristalelor (fig. 1), în această perioadă de timp are loc nucleaţia si extinderea germenelui de creştere singular. La temperatura de creştere egală cu 1050°C şi temperatura materialului de creştere egală cu 1080°C, are loc creşterea cristalelor cu viteza de aproximativ 0,15 g/(cm^2·zi) (0,5…2 mm/zi) (fig. 2). Utilizarea doar a vaporilor de HCl in calitate de agent de transport micşorează viteza de creştere a cristalelor de 30 ori, utilizarea doar a carbonului, micşorează viteza de creştere de 3…10 ori (fig. 2). Utilizarea amestecului de HCl=4 atm şi 1,5 atm>C>3 atm condiţionează o viteză de creştere scăzută (fig. 2).

Metoda de creştere fără germene propusă, permite obţinerea monocristalelor singulare cu diametrul de cel puţin 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)) in calitate de agent transportator duce la nucleaţia şi creşterea simultană de până la 20 cristale. Utilizarea amestecului de C:HCl≥0,75 moli duce la creşterea concomitentă a câtorva cristale (fig. 3(f)). Cristalele crescute: cu folosirea amestecului de HCl (4 atm) şi C (1,67 atm) şi C:HC1=0,42 au suprafaţa de bază nepolară, direcţia de creştere este paralelă suprafeţei fiolei (fig. 3(c)); cu folosirea amestecului de HCl (4 atm) şi C (2 atm) şi C:HC1=0,5 au suprafaţa de bază polară, direcţia de creştere este normală suprafeţei fiolei (fig. 3(d)); cu folosirea amestecului de HCl (4 atm) şi C (2,5 atm) şi C:HC1=0,63 au suprafaţa de bază semipolară, direcţia de creştere este normală suprafeţei fiolei (fig. 3(e)). Densitatea optică ridicată a cristalelor de ZnO, crescute cu ajutorul amestecului HCl+C (fig. 3(c-g)), nu este condiţionată 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 micşorează surplusul de zinc şi restabileşte transparenta optică în regiunea vizibilă a spectrului (fig. 4(a)). Monocristalele obţinute au o conductibilitate înaltă a electronilor, condiţionată de impuritatea donoră de clor. Concentraţia purtătorilor de sarcină (fig.4(b), (1^2)) şi a donorilor incompensate ((fig.4(b), (2^2)) poate varia intr-un diapazon larg la variaţia presiunii HCl.

(56) Referinţe bibliografice citate in descriere:

1. Koichi Matsumoto, Goro Shimaoka. Crystal growth of ZnO by chemical transport, Journal of Crystal Growth, Volume 86, 1988, p. 410-414
2. MD 4517 B1 2017.09.30
3. MD 4455 B1 2016.12.31

(57) Revendicări:

1.Procedeu de obţinere a monocristalelor de ZnO cu suprafeţe diferite, care constă în creşterea monocristalului de ZnO din faza gazoasă fără germene într-un volum inchis, executat ca o cameră de creştere din cuarţ, în care se încarcă materialul de creştere de ZnO, cu utilizarea agenţilor chimici de transport HCl, cu o presiune iniţială la temperatura de creştere de 1...8 atm, şi C, luați într-un raport molar C:HCl=0,35…0,48 pentru creşterea monocristalelor cu suprafaţă nepolară; preventiv creşterii monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creştere la o temperatură de 900...1100°C până la obţinerea unui echilibru chimic între HCl-C-ZnO şi evacuarea hidrogenului, după care se efectuează creşterea monocristalului la o temperatură de 900...1100°C, cu o diferenţă de temperaturi dintre materialul de creştere şi cristalul în creştere de 10...100°C, cu un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de ≤20°C/cm şi cu o viteză de răcire a cristalului crescut de ≤100°C/oră.

2.Procedeu de obţinere a monocristalelor de ZnO cu suprafeţe diferite, care constă în creşterea monocristalului de ZnO din faza gazoasă fără germene într-un volum inchis, executat ca o cameră de creştere din cuarţ, în care se încarcă materialul de creştere de ZnO, cu utilizarea agenţilor chimici de transport HCl, cu o presiune iniţială la temperatura de creştere de 1...8 atm, şi C, luați într-un raport molar C:HCl=0,5…0,58 pentru creşterea monocristalelor cu suprafaţă polară; preventiv creşterii monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creştere la o temperatură de 900...1100°C până la obţinerea unui echilibru chimic între HCl-C-ZnO şi evacuarea hidrogenului, după care se efectuează creşterea monocristalului la o temperatură de 900...1100°C, cu o diferenţă de temperaturi dintre materialul de creştere şi cristalul în creştere de 10...100°C, cu un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de ≤20°C/cm şi cu o viteză de răcire a cristalului crescut de ≤100°C/oră.

3.Procedeu de obţinere a monocristalelor de ZnO cu suprafeţe diferite, care constă în creşterea monocristalului de ZnO din faza gazoasă fără germene într-un volum inchis, executat ca o cameră de creştere din cuarţ, în care se încarcă materialul de creştere de ZnO, cu utilizarea agenţilor chimici de transport HCl, cu o presiune iniţială la temperatura de creştere de 1...8 atm, şi C, luați într-un raport molar C:HCl=0,6…0,75 pentru creşterea monocristalelor cu suprafaţă semipolară; preventiv creşterii monocristalului se efectuează tratarea termică a camerei de creştere la o temperatură de 900...1100°C până la obţinerea unui echilibru chimic între HCl-C-ZnO şi evacuarea hidrogenului, după care se efectuează creşterea monocristalului la o temperatură de 900...1100°C, cu o diferenţă de temperaturi dintre materialul de creştere şi cristalul în creştere de 10...100°C, cu un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de ≤20°C/cm şi cu o viteză de răcire a cristalului crescut de ≤100°C/oră.

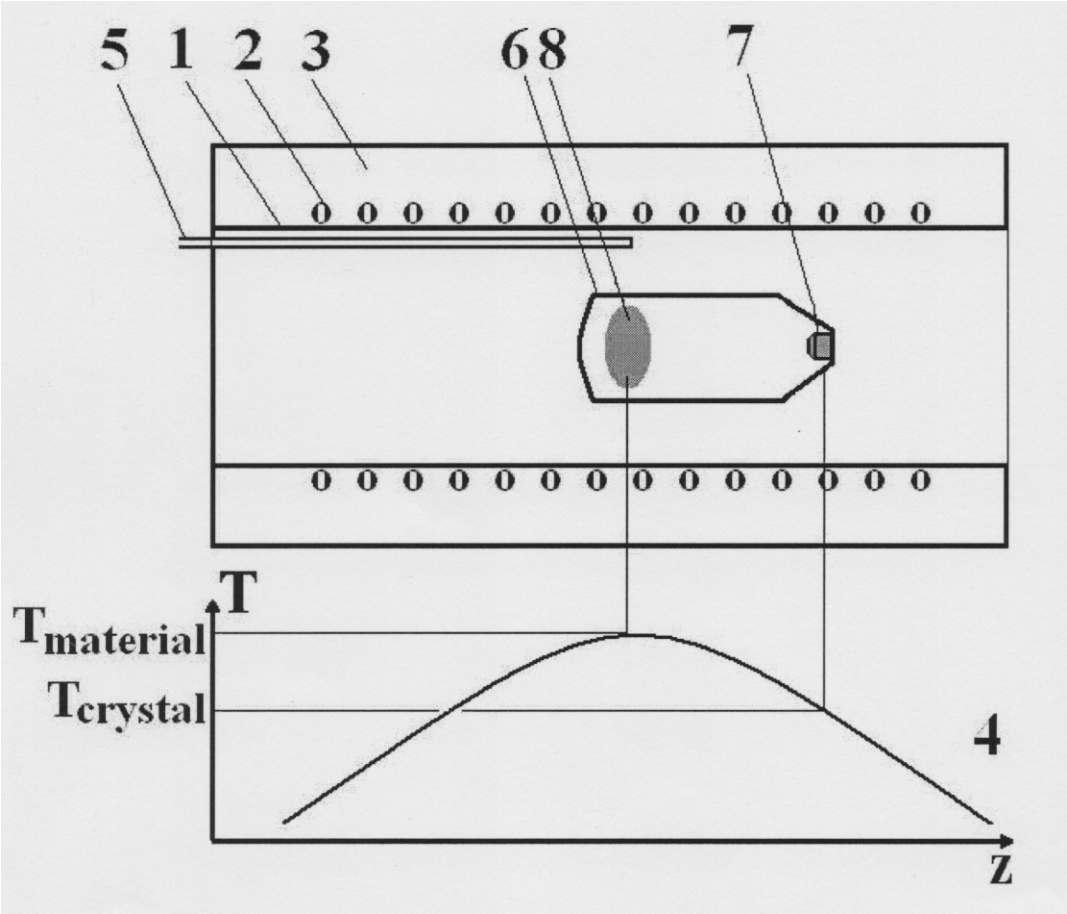

Fig. 1

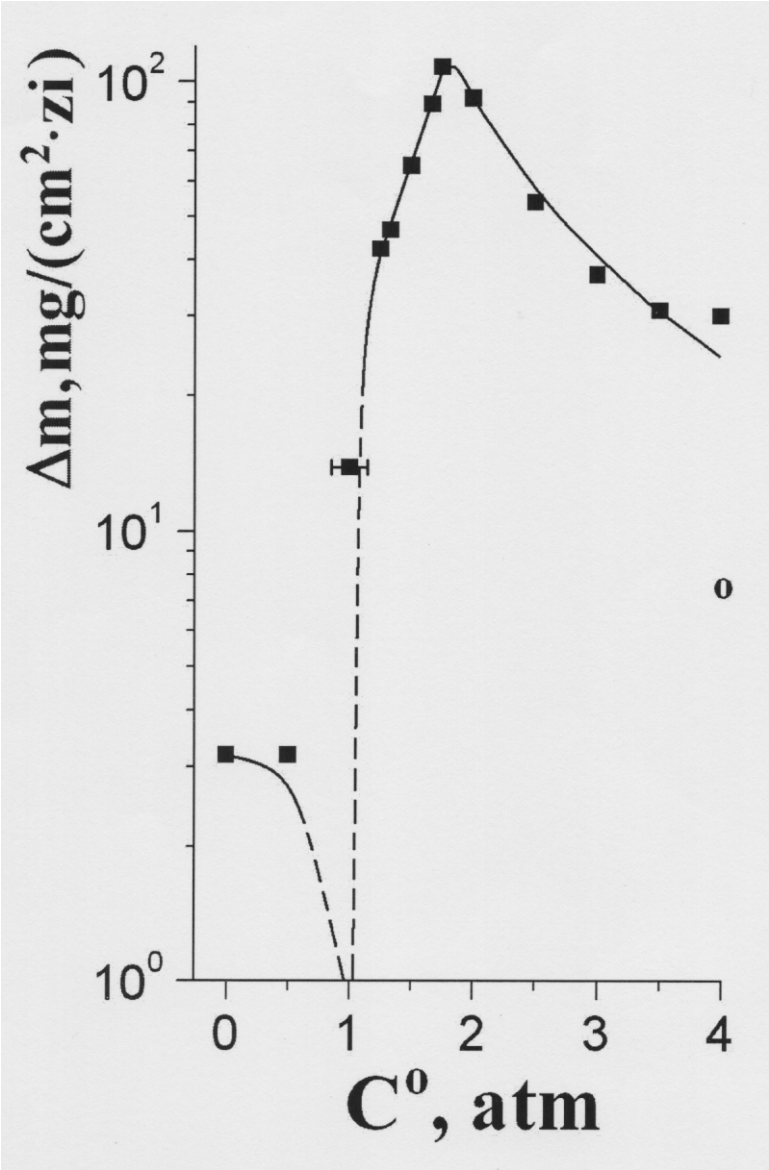

Fig. 2

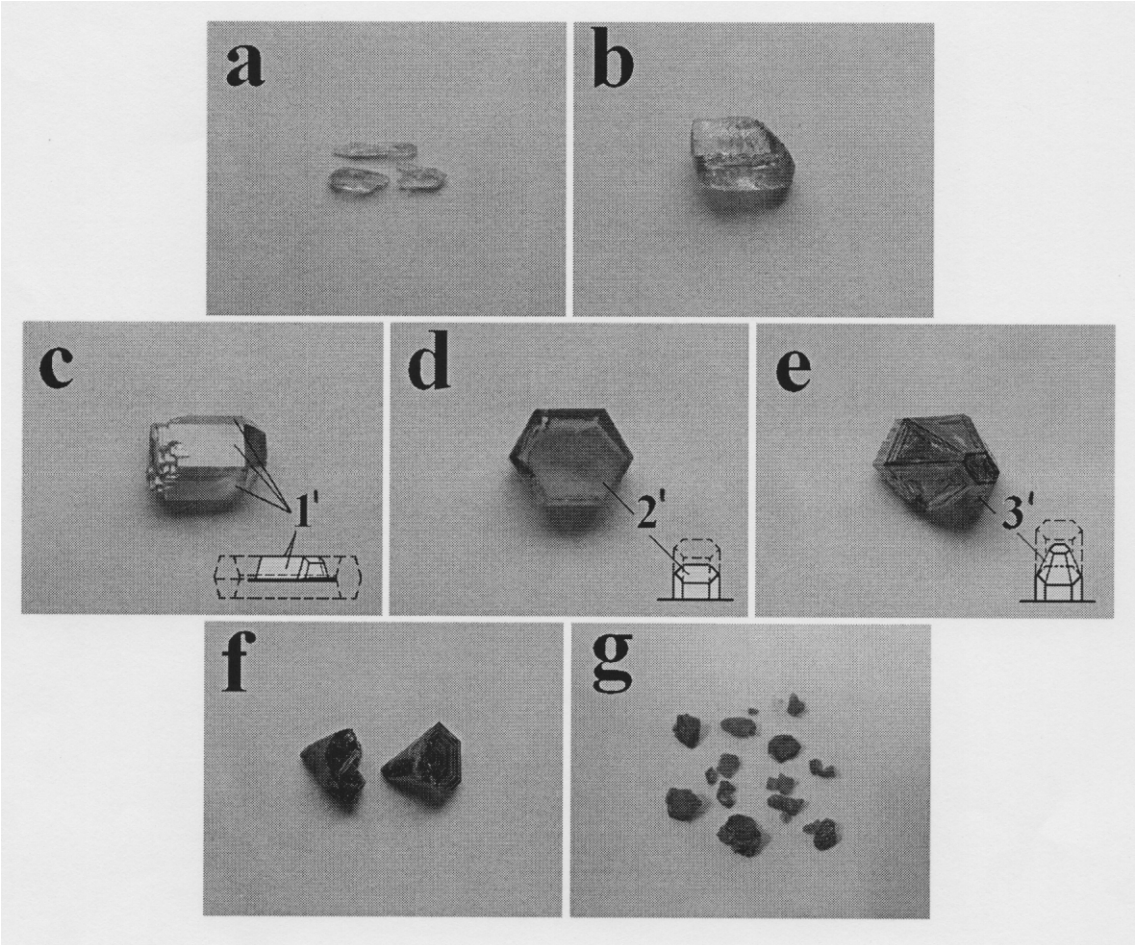
a
b
c
1'
d
2'
e
3'
f
g

Fig. 3

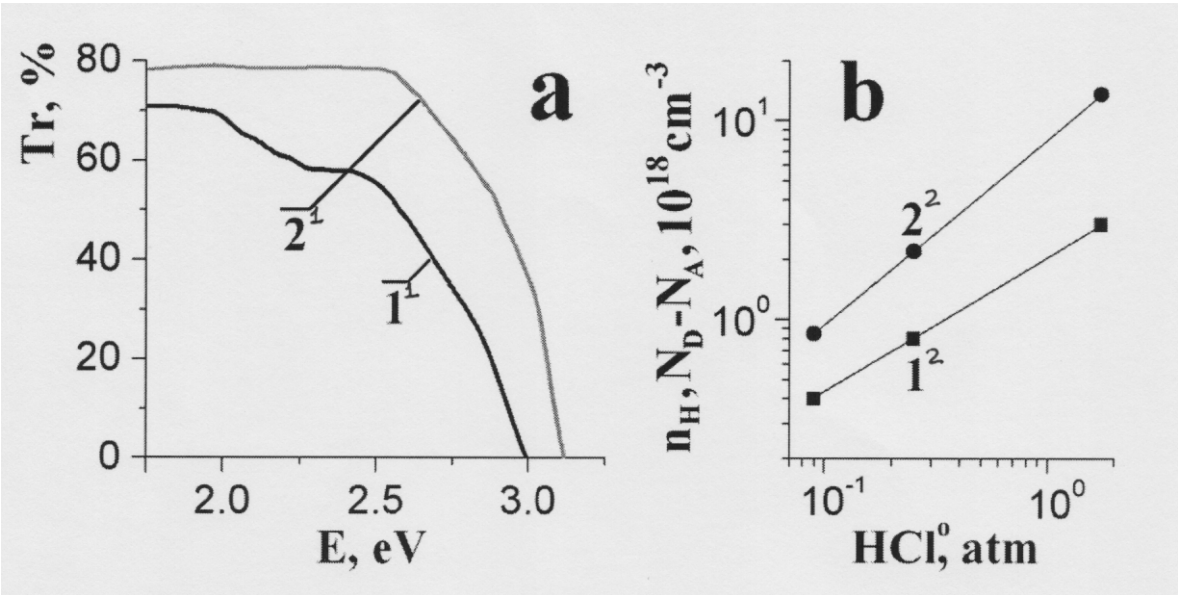
a
Tr, %
80
60
40
20
0
2.0
2.5
3.0
E, eV
2¹
1¹
b
$n_H, N_D-N_A, 10^{18}cm^{-3}$
10^1
10^0
10^{-1}
10^0
HCl^0, atm
2²
1²

Fig. 4