

Invenția se referă la tehnica semiconductoare, și anume la un procedeu de obținere a materialelor semiconductoare, în particular la creșterea monocristalelor de ZnO din faza gazoasă cu germene într-un volum închis.

Este cunoscut un procedeu de obținere a monocristalelor de ZnO prin transferul chimic al vaporilor într-un volum închis cu vapori de acid clorhidric (HCl) în calitate de agent chimic de transport. Densitatea mare a produselor interacțiunii vaporilor de HCl și ZnO duce la o creștere de cristale fără cavități și reduce efectul de alipire și deformare în procesul de răcire după creștere [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în viteza redusă de transport (de până la 0,2 mm/zi) a vaporilor de ZnO în comparație, de exemplu, cu folosirea hidrogenului. Cristalele, obținute cu ajutorul vaporilor de HCl fără germene, reprezintă niște prisme subțiri cu diametrul de până la 1 mm.

Mai este cunoscut un procedeu de obținere a monocristalelor de ZnO prin transferul chimic al vaporilor în camere de creștere de cuarț cu utilizarea amestecului de HCl+H₂ în calitate de agent chimic de transport. Un avantaj al acestui procedeu în comparație cu utilizarea HCl pur în calitate de agent de transport constă în posibilitatea măririi vitezei de creștere a monocristalelor de 4...5 ori (până la 1 mm/zi) la temperaturi de creștere de 900...1000°C [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că permeabilitatea gazoasă înaltă a cuarțului pentru hidrogen face dificilă creșterea monocristalului la temperaturi mai mari de 950°C, ceea ce limitează viteza de creștere a monocristalelor de ZnO, reduce perfecțiunea structurală a monocristalelor crescute (acestea nu au o calitate suficient de înaltă în zonele periferice), duce la o schimbare treptată a compoziției mediului gazos la temperaturi de creștere mai mari de 950°C, fapt care limitează durata maximă a procesului de creștere și dimensiunile monocristalelor obținute. Viteza maximă de creștere de 1 mm/zi a fost atinsă la 1000°C, dar durata unei creșteri constante la această temperatură constituie aproximativ 3 zile. Mostrele de ZnO cu o înălțime mai mare de 2...3 mm au fost obținute după cicluri repetate de încărcare a agentului chimic de transport și reînnoirea procesului de creștere. Astfel, procedeuul dat este bun pentru obținerea mai degrabă a straturilor groase, decât a cristalelor de dimensiuni mari.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unei tehnologii de creștere a monocristalului de ZnO, care ar asigura obținerea acestora cu un volum mai mare de 1 cm³ într-un singur ciclu tehnologic ce posedă densitate mică a dislocațiilor ($\leq 10^4$ cm⁻²), micșorii subfețelor și cavităților, cu o viteză de creștere relativ mare, de cel puțin 1 mm/zi.

Procedeuul de obținere a monocristalelor de ZnO din faza gazoasă, conform invenției, înlătură dezavantajele indicate mai sus prin aceea că constă în creșterea monocristalului într-un volum închis al unei camere de creștere, în care se încarcă un germene de ZnO cu orientarea cristalografică [0001]Zn și un material de creștere de ZnO, cu utilizarea vaporilor de HCl având o presiune inițială la temperatura de creștere de 1...5 atm și H₂ menținut la o presiune constantă egală cu 50...200% din presiunea inițială a HCl. Preventiv creșterii monocristalului se efectuează încălzirea camerei de creștere cu o viteză de până la 100°C/oră, cu menținerea acesteia la o temperatură de 980...1100°C timp de 3...12 ore, apoi se efectuează deplasarea camerei de creștere în poziția corespunzătoare procesului de creștere. Creșterea monocristalului se efectuează la o temperatură de 980...1100°C cu o diferență de temperatură dintre materialul de creștere și germene de 20...60°C și un gradient de temperatură în regiunea de cristalizare de până la 10°C/cm. Cristalul crescut se răcește cu o viteză de până la 100°C/oră.

Rezultatul tehnic al invenției constă în asigurarea diametrului monocristalelor crescute de ZnO, obținute într-un singur ciclu tehnologic, de cel puțin 18 mm și a înălțimii de cel puțin 10 mm, cu densitatea dislocațiilor ce nu depășește 10⁴ cm⁻² și semilățimea curbei balansoare roentgenostructurale de 100...200 arcsec, iar cavitățile se observă doar la periferiile monocristalelor crescute sau lipsesc.

Rezultatul tehnic se datorează următorilor factori:

(i) diametrul monocristalelor este condiționat de folosirea germenilor de ZnO cu diametrul aproape de diametrul cristalului ce se crește. Pentru micșorarea defectelor structurale ale muchiilor subfețelor cea mai potrivită orientare cristalografică a germenilor este [0001]Zn;

(ii) lipsa cavităților și densitatea mică a muchiilor subfețelor (semilățimea curbei balansoare roentgenostructurală de până la 200 arcsec) a monocristalelor se datorează: folosirii vaporilor de HCl, care asigură o densitate mare a produselor de interacțiune, conform reacției $2\text{HCl} + \text{ZnO} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, a temperaturilor de creștere relativ mari cu valori de 980...1100°C, precum și a germenilor de ZnO cu orientarea [0001]Zn. Utilizarea germenilor cu orientare diferită și a temperaturilor de creștere mai mici de 980°C duce la mărirea densității cavităților și muchiilor subfețelor. În conformitate cu cea mai apropiată soluție, cristalele obținute la 950°C și orientarea cristalografică $[000\bar{1}]$ O a germenului se caracterizează cu semilățimea curbei balansoare roentgenostructurală (inclusiv domeniul periferic) ~ 800 arcsec;

(iii) experimental s-a stabilit că micșorarea adeziunii monocristalelor în creștere de ZnO de pereții din cuarț ai camerei de creștere și deformarea acestora după creștere se obține utilizând în comun în calitate de agent chimic de transport vaporii de HCl (cu presiunea inițială la temperatura de creștere de cel puțin 1 atm) și H₂ (cu presiunea de 50...200% din presiunea inițială a HCl). La presiuni de până la 1 atm a vaporilor de HCl se majorează efectul de alipire a monocristalelor;

(iv) 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 încălzire a germenului și răcire a cristalului de creștere de până la 100°C/oră;

(v) viteza de creștere relativ mare (până la 4 mm/zi) se datorează prezenței hidrogenului în mediul de creștere, ce se menține la o presiune constantă, utilizarea temperaturilor de creștere relativ mari de 980...1100°C (în comparație cu

cea mai apropiată soluție) și a diferenței de temperatură dintre germene și materialul de creștere relativ mare de 20...60°C. Utilizarea numai a HCl (fără hidrogen suplimentar) condiționează o viteză de creștere scăzută (de până la 0,2 mm/zi), se observă, de asemenea, că la temperaturile de creștere mai mici de 980°C viteza de creștere este de până la 1 mm/zi;

(vi) 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 din sursă exterioară. Spre deosebire de cea mai apropiată soluție, aceasta permite majorarea temperaturii de creștere de până la 1100°C, a duratei procesului de creștere până la câteva săptămâni și a înălțimii cristalelor obținute într-un singur ciclu tehnologic de până la 1 cm și mai mult. Fără aprovizionarea continuă cu hidrogen, cea mai mare durată a unui proces stabil de creștere la temperatura de 1000°C, în camera de creștere cu diametrul de 18 mm și grosimea pereților acesteia de 2 mm, este de aproape 3 zile.

Invenția se explicată prin desenele din fig. 1...3, care reprezintă:

- fig. 1, schema cuptorului electric, profilul axial de temperatură al lui și schema camerei de creștere în poziția de tratare termică (a) și în poziția de creștere a monocristalelor (b) (1 – tubul de ceramică a cuptorului, 2 – bobina electrică de încălzire, 3 – izolatorul termic, 4 – profilul axial de temperatură a cuptorului, 5 – termocuplul, 6 – fiola din cuarț, 7 – germenele și cristalul în creștere, 8 – materialul de creștere, 9 – conducta de aprovizionare cu hidrogen, 10 – rezervor cu hidrogen);
- fig. 2, dependența vitezei de creștere a cristalelor de ZnO de temperatură cu folosirea în calitate de agent chimic de transport a amestecului de HCl (cu presiunea inițială de 2 atm) + H₂ (2 atm) (1), doar HCl (cu presiunea inițială de 2 atm) (2), la diferența de temperatură între germene și materialul de creștere de 60°C;
- fig. 3, aspectul exterior al cristalului de ZnO, crescut cu folosirea amestecului HCl+H₂ în calitate de agent chimic de transport la temperatura de 1060°C (a); curbele balansoare roentgenostructurale pentru proba de ZnO crescută la temperaturile de 1060°C (1) și 950°C (2) (b); vederea plăcii de ZnO, tăiată din cristal și tratată termic în aer (c) (lungimea liniilor corespund unui cm); spectrele de transmitanță a cristalelor de ZnO:HCl înainte (1) și după (2) (d) tratarea termică în aer la temperatura de 1070°C timp de 12 ore.

Acest procedeu cuprinde următoarele etape tehnologice: fabricarea camerei de creștere din cuarț cu încărcarea materialului de creștere stoichiometric, agenților chimici de transport și germenului de ZnO cu orientarea [0001]Zn; unirea camerei de creștere cu conducta de aprovizionare cu hidrogen; instalarea camerei de creștere și a conductei de aprovizionare cu hidrogen în cuptorul electric la temperatura camerei; conectarea conductei de aprovizionare cu hidrogen la rezervorul cu hidrogen; instalarea în cuptor a termocuplului de control (de exemplu, de tipul platină/platină-rodii); încălzirea cuptorului electric până la temperatura necesară cu viteza de cel mult 100°C/oră; tratarea termică a camerei de creștere la temperatura de 980...1100°C și durata de 3...12 ore, pentru atingerea echilibrului necesar al produselor de interacțiune HCl, H₂ și ZnO, temperatura germenului și a materialului de creștere în procesul de tratare termică va coincide; deplasarea camerei de creștere în poziția corespunzătoare creșterii cristalelor; 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 din ceramică 1 (vezi fig. 1), cu diametrul de 5 cm și lungimea de 60 cm, se înfășoară bobina electrică 2 cu densitatea de rezistență de 0,5 Ω/cm, protejată de un izolator termic 3 pentru obținerea unui profil axial de temperatură de formă parabolică 4, controlat cu ajutorul termocuplului 5. Fiola din cuarț 6 are diametrul intern de 2 cm și grosimea pereților de 2 mm, distanța dintre germene 7 și materialul de creștere 8 fiind de 7 cm. Fiola 6 este instalată într-un tub cu diametrul mai mare, folosit în calitate de conductă de aprovizionare cu hidrogen 9, unit cu rezervorul de hidrogen 10. Camera de creștere se instalează în cuptor în așa fel încât temperatura germenului 7 cu orientarea cristalografică [0001]Zn (T_{cristal}) să coincidă cu temperatura materialului de creștere 8 (T_{material}) în procesul de lucru al cuptorului (fig. 1(a)). Se efectuează tratarea termică a camerei de creștere timp de 12 ore la temperatura germenului 7 de 980°C, în rezultatul căreia se stabilește un echilibru chimic între HCl încărcat (cu presiunea inițială de 2 atm), hidrogen (presiunea căruia este menținută constantă de 2 atm) și materialul de creștere 8 de ZnO. La finalul tratării termice timp de 12 ore camera de creștere se deplasează în poziția ce corespunde procesului de creștere a cristalelor (fig. 1(b)). La temperatura de creștere a germenului 7 de 1060°C și temperatura materialului de creștere 8 de 1080°C are loc creșterea cristalelor cu viteza de 1...1,5 mm/zi (fig. 2, dependența 1). Utilizarea doar a vaporilor de HCl în calitate de agent de transport micșorează viteza de creștere a cristalelor de 5...7 ori (fig. 2, dependența 2).

La utilizarea germenului 7 cu diametrul de 12 mm pot fi obținute cristale cu diametrul de cel puțin 18 mm. Aprovizionarea continuă cu hidrogen de la o sursă exterioară permite mărirea duratei de creștere până la câteva săptămâni și obținerea cristalelor cu o înălțime de 1 mm și mai mult (fig. 3 (a)). La același regim de temperatură și geometrie a camerei de creștere, dar fără menținerea presiunii hidrogenului în camera de creștere, durata unei creșteri stabile constituie aproximativ 2 zile. Semilățimea curbei balansoare roentgenostructurale a cristalului obținut în condițiile specificate este de 150 arcsec. În cazul utilizării germenului cu o altă orientare cristalografică sau a temperaturilor mai mici de 980°C, semilățimea curbei balansoare poate atinge valoarea de 800 arcsec (fig. 3 (b)). Densitatea optică ridicată a monocristalelor nu este condiționată de doparea cu hidrogen sau clor, dar de surplusul de

zinc. Tratarea termică a plăcilor de ZnO în aer restabilește transparența optică în regiunea vizibilă a spectrului (fig. 3 (c, d)).