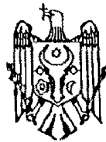




MD 4734 C1 2021.07.31

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4734** (13) **C1**  
(51) Int.Cl: *C04B 35/453* (2006.01)

**(12) BREVET DE INVENȚIE**

<p>(21) Nr. depozit: a 2018 0065 (22) Data depozit: 2018.08.22 (41) Data publicării cererii: 2020.02.29, BOPI nr. 2/2020</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2020.12.31, BOPI nr. 12/2020</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COLIBABA Gleb, MD; SUMAN Victor, MD; RUSNAC Dumitru, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

**(54) Procedeu de obținere a ceramicii de ZnO cu rezistivitate înaltă și deviație stoichiometrică controlată**

**(57) Rezumat:**

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

Procedeul, conform invenției, constă în sinterizarea pulberilor de ZnO prin metoda reacției chimice de transport într-un volum închis la o temperatură de sinterizare de 900...1150°C, timp de 48...72 ore, cu un gradient de temperatură în regiunea de

2  
sinterizare de  $\leq 10^\circ\text{C}/\text{cm}$  și cu o viteză de răcire a ceramicii obținute de  $\leq 100^\circ\text{C}/\text{oră}$ . În calitate de agenți de transport se utilizează HCl cu presiunea inițială de 1...6 atm,  $\text{H}_2$  cu presiunea inițială de 50...200% din presiunea inițială a HCl, și C în cantitatea de  $\leq \text{HCl}$  (mol).

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 4734 C1 2021.07.31

**(54) Process for producing ZnO ceramics with high resistance and controlled stoichiometric deviation**

**(57) Abstract:**

1  
The invention relates to semiconductor material production processes and can be used in semiconductor technology.

The process, according to the invention, consists in sintering ZnO powders by means of chemical transport reaction method in a closed volume at a sintering temperature of 900...150°C, for 48...72 hours, with a temperature gradient in the sintering

2  
region of  $\leq 10^\circ\text{C}/\text{cm}$  and a cooling rate of the resulting ceramics of  $\leq 100^\circ\text{C}/\text{hour}$ . As transport agents are used HCl with an initial pressure of 1...6 atm,  $\text{H}_2$  with an initial pressure of 50...200% of the initial HCl pressure, and C in the amount of  $\leq \text{HCl mol}$ .

Claims: 1

Fig.: 3

**(54) Способ получения керамики ZnO с высоким сопротивлением и контролируемым стехиометрическим отклонением**

**(57) Реферат:**

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

Способ, согласно изобретению, состоит в спекании порошков ZnO методом химической транспортной реакции в закрытом объеме при температуре спекания 900...1150°C, в течении 48...72 часов, с градиентом температуры в области спекания  $\leq 10^\circ\text{C}/\text{cm}$  и скоростью

2  
охлаждения полученной керамики  $\leq 100^\circ\text{C}/\text{час}$ . В качестве транспортных агентов используют HCl с начальным давлением 1...6 атм,  $\text{H}_2$  с начальным давлением 50...200% от начального давления HCl, и C в количестве  $\leq \text{HCl}$  (моль).

П. формулы: 1

Фиг.: 3

**Descriere:**

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

Filmele subțiri de oxid de zinc (ZnO) posedă un potențial aplicativ divers. Pulverizarea DC magnetron a țintelor ceramice este o metodă relativ simplă și ieftină de obținere a filmelor de ZnO.

10 Este cunoscut un procedeu de obținere a ceramicii de ZnO prin acționare simultană pe pulbere a presiunii mecanice uniaxială până la 60 MPa și a impulsurilor puternici de curent cu o densitate de până la 1000 A/cm<sup>2</sup> [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în dificultățile de a crea un câmp electromagnetic omogen pe o suprafață mare.

15 Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a ceramicii de ZnO prin presarea uniaxială a pulberilor de ZnO și tratarea ulterioară la temperaturi >1300 °C, în aer sau într-un mediu de gaz inert [2].

20 Dezavantajele acestui procedeu sunt: (i) necesitatea utilizării tehnologiei presiunii înalte la presarea pulberilor inițiale (presiunea recomandată este de cel puțin 500 kg/cm<sup>2</sup>); (ii) necesitatea tratării termice la temperaturi înalte de 1300...1500 °C, pentru a obține o duritate destul de înaltă și o conductibilitate bună a ceramicii (la temperatura de 1050°C se obține ceramica cu rezistivitatea de ~10<sup>4</sup> Ω·cm; rezistivitatea înaltă a țintelor complică focalizarea plasmii și conduce la deteriorarea peliculelor subțiri de ZnO; valoarea recomandată a rezistivității este <10<sup>2</sup> Ω·cm); (iii) efectul micșorării dimensiunilor (diametrului) ceramicii în procesul de tratare termică, atingând ~20%; (iv) lipsa deviației stoichiometrice în ceramică (prezența excesului de zinc în țintele de ZnO îmbunătățesc caracteristicile peliculelor subțiri obținute prin pulverizarea DC magnetron).

30 Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unei tehnologii de sinterizare a ceramicii de ZnO la temperatura scăzută <1100 °C, care ar asigura obținerea ceramicii cu rezistivitatea înaltă și deviația stoichiometrică controlată, fără efectul micșorării diametrului, și care nu ar necesita utilizarea presării pulberii inițiale.

35 Procedul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că constă în sinterizarea pulberilor de ZnO prin metoda reacției chimice de transport într-un volum închis la o temperatură de sinterizare de 900...1150°C, timp de 48...72 ore, cu un gradient de temperatură în regiunea de sinterizare de ≤10°C/cm și cu o viteză de răcire a ceramicii obținute de ≤100°C/oră; în calitate de agenți de transport se utilizează HCl cu presiunea inițială de 1...6 atm, H<sub>2</sub> cu presiunea inițială de 50...200% din presiunea inițială a HCl, și C în cantitatea de ≤HCl (mol).

40 Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea diametrului ceramicii de 99±1% din diametrul pulberilor inițial, lipsa efectului de adeziune sporită pe pereții camerei de sinterizare, duritate înaltă de 2,0±0,2 GPa, densitatea înaltă de 5,4±0,2 g/cm<sup>3</sup>, rezistivitatea înaltă de 0,2 Ω·cm.

Rezultatul tehnic se datorează următorilor factori:

45 (i) Diametrul ceramicii este condiționat de diametrul camerei de sinterizare utilizată. Schimbarea diametrului nu se produce din cauza reacțiilor chimice de transport a materialului pe fundul camerei de sinterizare cu o temperatură mai scăzută.

(ii) Duritatea și densitatea înaltă a ceramicii sunt similare cu valorile corespunzătoare ale monocristalelor de ZnO. Aceasta se datorează folosirii a amestecului de HCl+H<sub>2</sub>+C, asigurând eficiența integrală a reacțiilor de transport chimic la o temperatură relativ mică de 900...1150°C.

50 (iii) Experimental s-a stabilit, că diminuarea adeziunii ceramicii în sinterizare pe pereții camerei de sinterizare și deformarea acestora în procesul de răcire se obține utilizând în comun în calitate de agent de transport al vaporilor HCl (cu presiunea inițială la temperatura de sinterizare de cel puțin 1 atm) și H<sub>2</sub> (cu presiunea de 50...200% din presiunea inițială a HCl). La presiuni mai mici ai vaporilor de HCl/H<sub>2</sub> se mărește efectul de alipire a ceramicii.

55 (iv) Rezistivitatea înaltă a ceramicii obținute condiționată de impuritatea donora de clor [G.V. Colibaba. ZnO:HCl single crystals: Thermodynamic analysis of CVT system, feature of growth and characterization, Solid State Sciences 56 (2016)] și surplusul de zinc [A.

Mycielski et al., Journal of Alloys and Compounds 371 (2004)]. Densitatea mare a donorilor de clor ( $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) se datorează prezenței HCl în mediul de sinterizare cu presiunea inițială de cel puțin 1 atm. Surplusul de zinc este condiționat prezenței  $\text{H}_2$  și C în mediul de sinterizare, și utilizării temperaturilor de sinterizare de 900...1150 °C. Surplusul de zinc adăugător reduce rezistivitatea ceramicii de 3...10 ori.

Acest procedeu cuprinde următoarele etape tehnologice: confecționarea camerei de sinterizare din cuarț; încărcarea pulberilor de ZnO cu o presare ușoară prin placa de cuarț superioară la presiunea de  $\sim 1 \text{ kg/cm}^2$ ; vacuumarea prealabilă a camerei de sinterizare și încărcarea agenților chimici de transport; 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...1150°C și durata de 48...72 ore; răcirea cuptorului electric până la temperatura camerei cu viteza de 100°C/oră; extragerea camerei de sinterizare din cuptorul electric.

Invenția se explică prin desene din figurile 1-3, care reprezintă:

- fig. 1, schema cuptorului electric folosit, profilul axial de temperatură al acestuia și schema camerei de sinterizare (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 - pulberile de ZnO (materialul de sinterizare), 8 - placa superioară de cuarț;

- fig. 2, aspectul exterior al ceramicii de ZnO, obținute cu ajutorul amestecului pulberilor de ZnO HCl (2 atm) +  $\text{H}_2$  (2 atm) + C (1 atm) în calitate de agenți de transport la 1050°C;

- fig. 3, XRD pentru ceramica de ZnO obținută utilizând HCl (2 atm) +  $\text{H}_2$  (2 atm) + C (1 atm).

Exemple de realizare a invenției

Pe tubul de ceramică 1 (fig. 1) cu diametrul de 5 cm și lungimea de 60 cm, se îmbobinează bobina electrică 2 cu densitatea de rezistență de 0,5  $\Omega\cdot\text{cm}$ , protejată cu izolatorul termic 3 pentru obținerea profilului axial de temperatură 4 de formă parabolică, controlată de termocuplul 5. Fiola din cuarț 6 are un diametru intern de 2,5 cm. În camera de sinterizare pulberile de ZnO 7 sunt încărcate și presate între fundul plat al fiolei și placa superioară de cuarț 8. Fiola 6 se vacuumează, agenții de transport se încarcă în ea, după care fiola 6 se sigilează și se introduce în cuptor. Camera de sinterizare se instalează în cuptor astfel, încât temperatura varfului de sinterizare a fiolei 6 ( $T_{\text{sinterizare}}$ ) este cea mai scăzută temperatură, și gradientul de temperatură în regiunea de sinterizare este  $< 10^\circ\text{C/cm}$  (fig. 1). Se efectuează sinterizarea timp de 48...72 ore la temperatura medie de 1050°C, în rezultatul căreia are loc un echilibru chimic între vaporii de HCl, hidrogen, C și materialul sinterizat de ZnO, și se petrece procesul de sinterizare a pulberilor de ZnO la fundul camerei.

Exemplul 1

În camera de sinterizare se încarcă doar HCl cu presiunea inițială la temperatura de sinterizare egală cu 2 atm. În timpul sinterizării, ținta (ceramica) aderă parțial la fundul fiolei, ceea ce poate duce la distrugerea parțială a fundului fiolei 6 și a marginilor țintei. Rezistivitatea țintei este aproximativ de 2  $\Omega\cdot\text{cm}$  și este condiționată de impuritatea donoră de clor cu concentrația de ordinul  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Presiunea vaporilor de Zn în acest mediu de sinterizare este de  $10^{-5}$  atm. Țintele obținute nu posedă deviație stoichiometrică.

Exemplul 2

În camera de sinterizare se încarcă HCl (cu presiunea inițială la temperatura de sinterizare egală cu 2 atm) și  $\text{H}_2$  (cu presiunea inițială la temperatura de sinterizare egală cu 2 atm). În timpul procesului de sinterizare, ținta nu aderă la fundul camerei și nu se farâmițează în timpul răcirii. Prezența hidrogenului favorizează apariția vaporilor de Zn (cu presiunea de 0,3 atm) în mediul gazos al camerei de sinterizare, în concordanță cu reacția  $\text{H}_2 + \text{ZnO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}$ , și contribuie la apariția excesului de zinc în țintele ZnO obținute și la scăderea rezistivității lor. Rezistivitatea țintelor obținute în acest caz este de 0,5...1,0  $\Omega\cdot\text{cm}$ .

Exemplul 3

În camera de sinterizare se încarcă HCl (cu presiunea inițială la temperatura de sinterizare egală cu 2 atm),  $\text{H}_2$  (cu presiunea inițială la temperatura de sinterizare egală cu 2 atm) și C (1 atm). În concordanță cu reacția  $\text{C} + \text{ZnO} \leftrightarrow \text{CO} + \text{Zn}$ , carbonul mărește suplimentar presiunea vaporilor de Zn (până la 1 atm) în mediul gazos din camera de sinterizare și mărește excesul de zinc ce contribuie la scăderea rezistivității țintelor de ZnO rezultante. Rezistivitatea țintelor obținute utilizând această compoziție a agentului de transport este de 0,2  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Țintele

obținute posedă deviație stoichiometrică (excesul de zinc) ce îmbunătățește caracteristicile peliculelor subțiri obținute prin pulverizarea DC magnetron.

Spectrele XRD a ceramicii obținute scot în evidență doar maxime legate cu faza hexagonală a ZnO (fig. 3). Maxime legate de Zn, ZnCl<sub>2</sub> sau C nu sunt observate, ceea ce atestă omogenitatea materialului obținut.

5

## (56) Referințe bibliografice citate in descriere:

1. А.К. Ахмедов. Структура и свойства прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка, полученных методом магнетронного распыления нестехиометрических мишеней. Дагестанский Научный Центр РАН, Махачкала, 2016 (стр. 42-62)
2. А.Х. Абдуев, и др. Изменение структуры и стехиометрии керамики оксида цинка в процессе спекания в открытой атмосфере. Письма в ЖТФ 41 (2015) 42

## (57) Revendicări:

Procedeu de obținere a ceramicii de ZnO cu rezistivitate înaltă și deviație stoichiometrică controlată, care constă în sinterizarea pulberilor de ZnO prin metoda reacției chimice de transport într-un volum închis la o temperatură de sinterizare de 900...1150°C, timp de 48...72 ore, cu un gradient de temperatură în regiunea de sinterizare de  $\leq 10^\circ\text{C}/\text{cm}$  și cu o viteză de răcire a ceramicii obținute de  $\leq 100^\circ\text{C}/\text{oră}$ ; în calitate de agenți de transport se utilizează HCl cu presiunea inițială de 1...6 atm, H<sub>2</sub> cu presiunea inițială de 50...200% din presiunea inițială a HCl, și C în cantitatea de  $\leq \text{HCl}$  (mol).

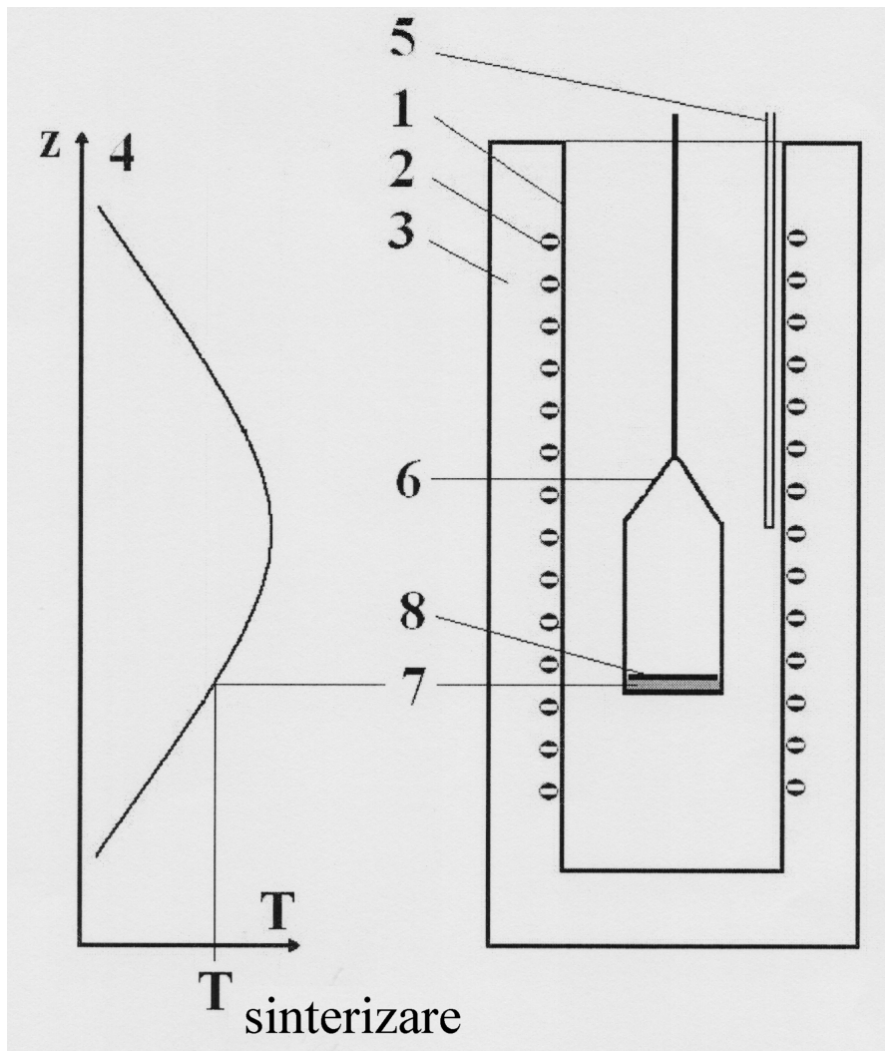


Fig. 1

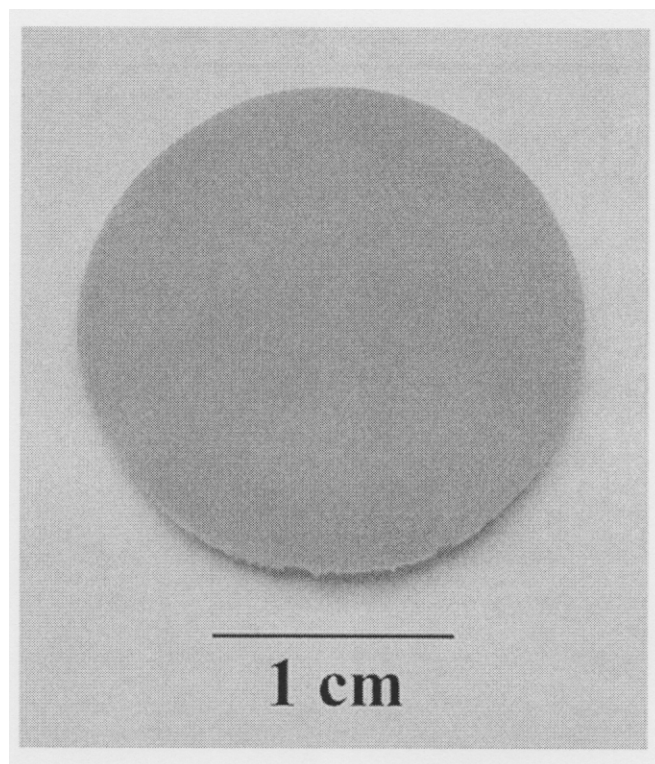


Fig. 2

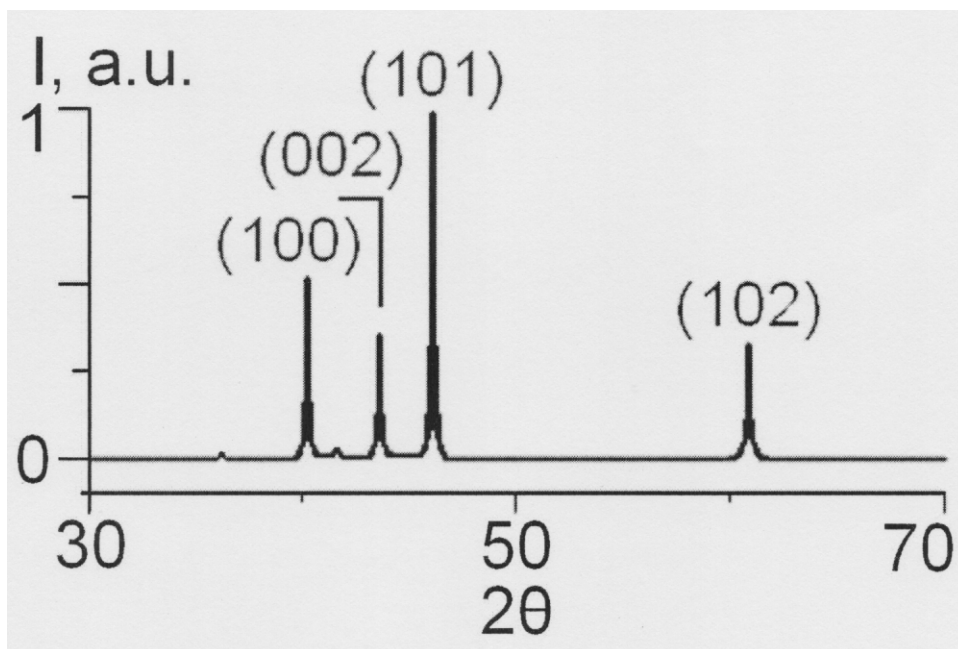


Fig. 3