

OBȚINEREA MONOCRISTALELOR DE ZnO PRIN REACȚIILE CHIMICE DE TRANSPORT

Dumitru RUSNAC^{1*},
Constantin DANILOV¹,
Cătălin TRIFAN²

¹Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Fizică și Inginerie,
Departamentul Fizică Aplicată și Informatică, Doctorand anul I, Chișinău, Moldova

²Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea de Calculatoare Informatică și Microelectronică,
Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor,
grupa MN-161, Chișinău, Moldova

*Autorul corespondent: Rusnac, Dumitru, rusnacdumitru7@gmail.com

Rezumat. A fost elaborată tehnologia de obținere a monocristalelor a oxidului de zinc (ZnO) cu direcție controlată de creștere, prin metoda transportului chimic de vapori în fiole sigilate. Lucrarea se dedică tehnologiei de utilizare concomitentă a HCl și H₂/CO/C, necesară creșterii rapide a cristalelor de ZnO de dimensiuni mari. HCl stimulează creșterea monocristalelor de ZnO fără cavități și diminuează efectul de alipire a cristalelor de pereții fiolei. H₂/C/CO sporește viteza de creștere a monocristalelor. Avantaje: (1) majorează viteza de creștere de 10-30 ori până la 1,5 mm/zi; (2) micșorează efectul de aderență și densitatea de dislocații cu câteva ordine ca mărime până la 10³ cm⁻²; (3) minimalizează numărul germinilor de creștere până la 1; (4) stimulează creșterea stabilă a monocristalelor până la 2 cm în diametru.

Cuvinte cheie: creșterea monocristalelor, ZnO, agenți chimici de transport, anodizare, micro/nano structuri.

Introducere

ZnO este un semiconductor din grupa II-VI. Din punct de vedere al structurii cristaline, este stabil sub formă hexagonal-compactă de tip wurtzit, unde fiecare ion se află în coordinație tetraedrică, având patru ioni vecini de tipul opus. Celula elementară are constantele de rețea $a = 3,25 \text{ \AA}$ și respectiv $c = 5,2 \text{ \AA}$. ZnO are o bandă interzisă largă, de 3,4 eV la 300 K, fiind atractiv în diverse aplicații ce utilizează radiații din domeniul ultraviolet. Prezintă o conducție intrinsecă de tip n . În mod curent se utilizează mai ales la fabricarea senzorilor, celulelor solare și alte diverse dispozitive optoelectronice [1]. Proprietățile monocristalelor de 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 cristalelor de dimensiuni mari cu direcție controlată de creștere [2]. Elaborarea tehnologiei de creștere a cristalelor de dimensiuni mari constituie baza investigațiilor efectuate și descrise mai jos.

1. Metodologia de obținere a țintelor de ZnO

Tehnologia de creștere a cristalelor de ZnO a fost efectuată prin intermediul reacțiilor chimice de transport utilizând HCl, HCl+H₂, HCl+CO sau HCl+C în calitate de agenți de transport (AT). A fost realizată o analiză termodinamică a influenței temperaturii, componentei AT și a presiunii totale AT asupra compoziției mediului de creștere. A fost preconizată dependența complexă a eficacității transportului de vapori a ZnO de compoziția AT, caracterizată printr-un minim a raportului componentelor HCl^o:C^o=4 (HCl^o:CO^o=2) și maxim pentru HCl^o:C^o=2 (HCl^o:CO^o=0); mărirea vitezei de transport cu majorarea temperaturii și la micșorarea presiunii totale a AT încărcat în reactor de creștere. Estimările teoretice obținute pentru viteza de transport a ZnO în dependență de temperatură, compoziție și presiunea totală a AT sunt confirmate experimental (Figura 1). În particular, s-a arătat că AT complex, cum ar fi HCl+H₂, HCl+C, permit o majorare a ratei de creștere cu un ordin comparativ cu utilizarea HCl pur.

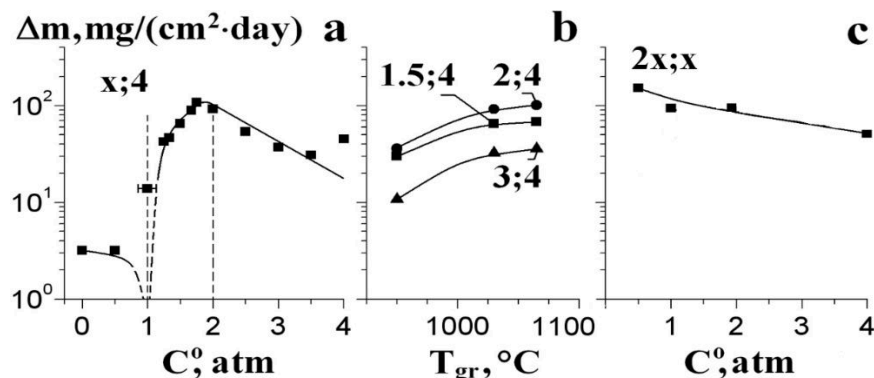


Figura 1. Influența C încărcat (C^0) cu presiunea constantă $HCl^0 = 4 \text{ atm}$ (1300 K) (a), temperaturii (b) și a presiunii C^0 cu $HCl^0:C^0=2:1$ (1300 K) (c) asupra vitezei de transport a ZnO cu ajutorul HCl+C AT, pentru gradientul de temperatură de $4 \text{ }^\circ\text{C/cm}$. Sunt indicate presiunile $HCl^0;C^0$ încărcate

Anodizarea electrochimică a cristalelelor de ZnO a fost efectuată în configurația cu 2 electrozi: o plasă Pt cu suprafața de 6 cm^2 care acționează ca contra electrod iar proba de ZnO servea ca electrod de lucru. Contactul electric cu proba s-a efectuat cu pastă de argint, apoi s-a presat eșantionul pe un inel O într-o celulă de teflon cu suprafața de $0,15 \text{ cm}^2$ expusă electrolitului. Anodizarea s-a efectuat în regim potențiostatic la tensiunea de 7 V în electrolit de 5% HCl la temperatura camerei ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$). Analiza morfologiei și compoziției chimice a cristalelelor de ZnO anodizate a fost investigată cu ajutorul microscopului de scanare cu electroni (SEM) TESCAN Vega TS 5130 MM echipat cu un sistem INCA Energy EDX de la Oxford Instruments, operat la 20 kV pentru studiul compoziției chimice.

2. Caracteristicile cristalelelor de ZnO obținute prin reacții chimice de transport

S-a observat că cristalele de ZnO obținute cu ajutorul CO sau C sunt cristale imperfecte sau policristaline (vezi Figura 2(b,c)). Cristalele de ZnO obținute prin intermediul HCl (Figura 2(a)) și HCl+H₂ reprezintă cristale subțiri sub formă de prismă. Prezența HCl este necesară, ea reduce densitatea germinilor de creștere și, de asemenea, diminuează efectul alipirii cristalelor pe pereții camerei de creștere. Cu toate acestea, aplicarea practică a acestor cristale subțiri este dificilă. S-a constatat, că prezența CO în loc de H₂, ca parte a unui complex AT, stimulează creșterea laterală a cristalelelor și a unui front de cristalizare mai stabil. Cea mai simplă tehnologie a fost utilizarea unui amestec de HCl+C. Calitative monocristale cu suprafața de bază determinată de suprafața nepolară (*m*), polară și semipolară, au fost obținute utilizând HCl + C (Figura 2 (d-f)).

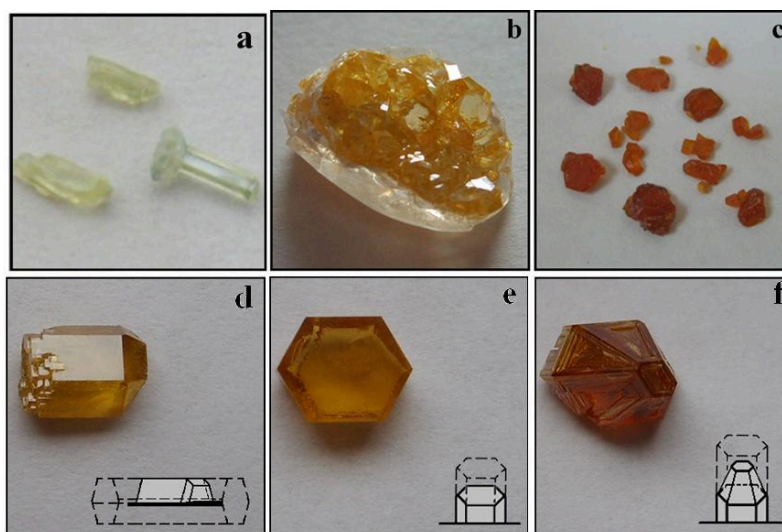


Figura 2. Aspectul exterior al cristalelelor de ZnO, crescute utilizând $HCl = 2 \text{ atm}$ (a); $CO = 4 \text{ atm}$ (b), $C = 2 \text{ atm}$ (c), $HCl (4 \text{ atm}) + C (1,67 \text{ atm})$ (d), $HCl (4 \text{ atm}) + C (2 \text{ atm})$ (e), $HCl (4 \text{ atm}) + C (2,5 \text{ atm})$ (f).

O analiză detaliată a compoziției mediilor de creștere și a caracteristicilor de creștere a cristalelor de ZnO ne-a permis să stabilim următoarele:

- densitatea germeilor de creștere poate fi redusă până la 1 cm^{-2} în prezența ZnCl_2 și CO_2 ;
- efectul de alipire și densitatea de dislocare scade datorită ZnCl_2 ;
- structura cristalină perfectă se realizează la o presiune de CO de cel puțin 1 atm;
- direcția de creștere a cristalelor depinde de coraportul dintre presiunea Zn și CO_2 ; la $P(\text{Zn})/P(\text{CO}_2) < 1$ are loc creșterea cristalelor pe axa c a laturii hexagonale paralela cu capătul camerei de creștere (fețele principale ale cristalului sunt nepolare); $P(\text{Zn})/P(\text{CO}_2) \geq 1$ corespunde cristalelor a căror axa c este perpendiculară pe capătul camerei de creștere (fețele principale sunt polare și semipolare).

Cristalele obținute se caracterizează printr-o transparență destul de mare (80%) în diapazonul vizibil al spectrului (Figura 3(a)), și o luminiscentă eficientă la muchii (Figura 3(b)), cauzată de excitonii legați de donorii de clor, ce posedă o energie de activare în jur de 30 meV. Parametrii electrici ai cristalelor pot fi variați pe o gamă largă de valori datorită modificărilor concentrației donori de Cl (Figura 3 (c)).

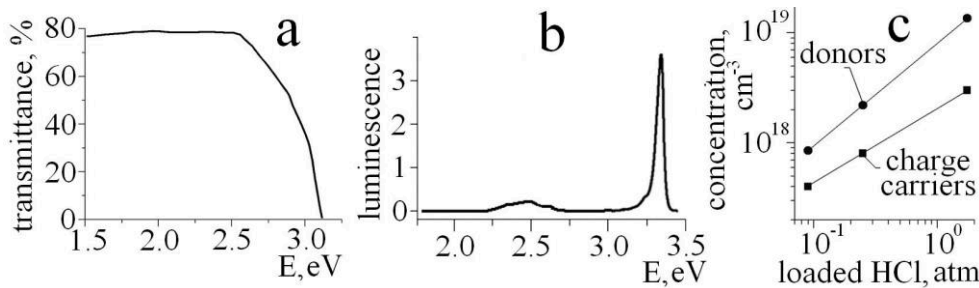


Figura 3. Spectrul transitanței (a) și luminiscentei (b) a cristalelor de ZnO:HCl. Dependența concentrației donoriilor și a electronilor liberi, de HCl (c) la $T = 300 \text{ K}$

Matricele nano/micro poroase sunt structuri promițătoare ca șabloane universale, pentru obținerea firelor și a tuburilor din diverse materiale prin depunerea de materiale adecvate în șabloane. Fabricarea unor astfel de matrice poroase este posibilă pe cristale cu proprietăți conductive ridicate controlabile. Forma și diametrul porilor depinde de orientarea cristalului (tip de germeni) și respectiv de conductivitate. Cristalele de ZnO orientate obținute pot fi utilizate pentru fabricarea matricelor microporoase, prin anodizarea electrochimică, cu tipul și diametrul controlabil al porilor, pentru diverse dispozitive optoelectronice și senzori de gaz (Figura 4).

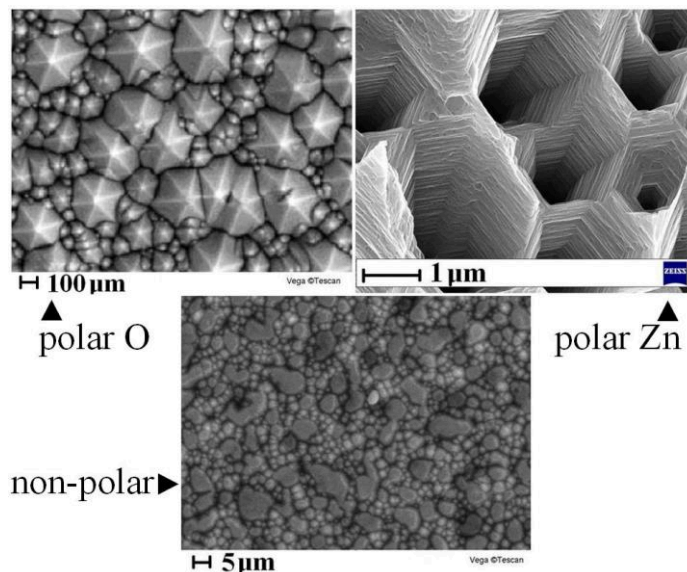


Figura 4. Microstructurile obținute pe fețele indicate a cristalelor ZnO:HCl, folosind anodizarea electrochimică în electrolit de 5% HCl

Concluzii

A fost elaborată tehnologia de obținere a monocristalelor a oxidului de zinc (ZnO) cu direcție controlată de creștere, prin intermediul reacțiilor chimice de transport utilizând HCl, HCl+H₂, HCl+CO sau HCl+C în calitate de agenți de transport (AT). A fost stabilit că cristalele de ZnO obținute prin intermediul HCl, HCl+H₂ și HCl+CO reprezintă cristale sub formă de prismă, fețele cărora corespund m-fețelor nepolare ale structurii hexagonale. Monocristalele de ZnO cu suprafața de bază determinată de suprafața nepolară (m), polară ((0001)Zn) și semipolară, pot fi obținute cu utilizarea HCl+C: HCl^o;C^o = 4;1.67, 4;2 și 4;2.5 atm corespunzător.

Au fost cercetate proprietățile electrice, optice și luminescente ale monocristalelor ZnO:HCl cu o concentrație a impurităților de $(1\div 20)\times 10^{18}$ cm⁻³. A fost demonstrat, că pe cristalele obținute ce posedă diferită orientare, este posibil de a produce diferite microstructuri. Mărimile și forma acestor structuri depind de orientarea și de conductibilitatea cristalelor.

Mulțumiri. Doctorandul, Rusnac Dumitru, mulțumește conducătorului științific, domnului Colibaba Gleb Dr.conf., cercet. pentru acel bagaj de sfaturi, cunoștințe, abilități și aptitudini de lucru în laborator acumulate. Această lucrare a fost elaborată în cadrul proiectelor program de stat cu cifrul 20.80009.5007.16 și 20.80009.5007.20.

Referințe:

1. K. Ellmer et al. Transparent conductive Zinc oxide. Berlin Heidelberg: *Springer-Verlag*, 2008.
2. S-H. Hong et al., Growth of high-quality ZnO single crystals by seeded CVT using the newly designed ampoule. In: *J. Cryst. Growth*, 2009, 311 (2009), pp. 3609.