



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006118956/15, 01.06.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.06.2006

(45) Опубликовано: 27.03.2008 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2198250 C1, 10.02.2003. US 3201209 A, 18.08.1965. ЛУКИНА М.М. и др. Кинетика кристаллизации цинкита в гидротермальных условиях. В сб. «Рост кристаллов», т.9. - М.: Наука, 1972, с.48-51. CROXALL D.F. et al. Hydrothermal growth and investigation of Li-doped zinc oxide crystal of high purity and perfection. J. Cryst. Growth. Vol.22, N2, 1974, p.117-124.

Адрес для переписки:

119333, Москва, Ленинский пр-кт, 59, Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова Российской академии наук, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Лютин Владимир Иванович (RU),
Кортунова Евгения Васильевна (RU),
Шапиро Аркадий Яковлевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт кристаллографии имени А.В.
Шубникова Российской академии наук (RU)

(54) СПОСОБ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ЦИНКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству синтетических кристаллов, в частности к способам получения кристаллов оксида цинка, которые могут быть использованы в пьезотехнике, акустооптоэлектронике и других областях науки и техники. Способ выращивания кристаллов оксида цинка в гидротермальных условиях заключается в перекристаллизации шихты из раствора едкого калия с добавлением ионов Li^+ в герметичных сосудах из коррозионно-стойкого материала на ориентированные параллельно моноэдрическим

граням (0001) затравочные пластины, вырезанные из предварительно выращенных гидротермальных кристаллов оксида цинка, при этом в шихту дополнительно вводят нитрид галлия в количестве 0,01-0,5% от ее веса. Использование в шихте азотсодержащего вещества приводит к тому, что при захвате ионов азота решеткой в оксиде цинка возникает дырочная проводимость. Но этот захват осуществляется только при наличии ионов галлия, необходимых для попадания азота именно в решетку, а не в междоузлия, что обеспечивает кристаллам проводимость р-типа.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C30B 7/10 (2006.01)*C30B 29/16* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006118956/15, 01.06.2006**(24) Effective date for property rights: **01.06.2006**(45) Date of publication: **27.03.2008 Bull. 9**

Mail address:

**119333, Moskva, Leninskij pr-kt, 59, Institut
kristallografii imeni A.V. Shubnikova
Rossijskoj akademii nauk, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Ljutin Vladimir Ivanovich (RU),
Kortunova Evgenija Vasil'evna (RU),
Shapiro Arkadij Jakovlevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut kristallografii imeni A.V.
Shubnikova Rossijskoj akademii nauk (RU)**

(54) **ZINC OXIDE CRYSTALS GROWING METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: production of synthetic crystals, namely methods for producing zinc oxide crystals designed for using in piezo-technology, acoustic opto-electronics and in other branches of science and technology.

SUBSTANCE: method for growing zinc oxide crystals in hydrothermal condition comprises steps of recrystallization of charge from solution of caustic potash at adding Li⁺ -ions in sealed vessels of corrosion resistant material onto oriented in parallel to monohedral faces (0001) seed plates cut out of preliminarily grown

hydrothermal crystals of zinc oxide; introducing to charge in addition gallium nitride in quantity consisting of 0.01 - 0.5% of charge mass. Presence of nitrogen containing compound in charge causes occurring in zinc oxide at trapping nitrogen ions by lattice hole conductivity, but such trapping is realized only at presence of gallium ions necessary for penetration of nitrogen just to lattice but not in internodes. It provides p-type conductivity of crystals.

EFFECT: possibility for providing desired conductivity of grown crystals of zinc oxide.

1 ex

RU 2 320 787 C1

RU 2 320 787 C1

Изобретение относится к производству синтетических кристаллов, в частности к способам получения кристаллов оксида цинка, которые обладают пьезоэлектрическими и полупроводниковыми свойствами, а также имеют высокий коэффициент электромеханической связи и могут быть использованы в пьезотехнике, акустооптоэлектронике и других областях науки и техники.

Известен способ получения кристаллов оксида цинка, включающий гидротермальное выращивание монокристаллов оксида цинка из щелочного раствора в присутствии ионов Li^+ на затравочные пластинки оксида цинка (ZnO), вырезанные параллельно (0001) и (10-10) из выращенных предварительно гидротермальных кристаллов оксида цинка, в автоклавах, футерованных серебряным вкладышем «плавающего» типа, закрываемым тефлоновой крышкой (Лобачев А.Н. и др. Окись цинка. Выращивание и некоторые физические свойства». В сб.: «Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов». М., «Наука», 1977, с.158).

Однако при проведении синтеза кристаллов в соответствии с этим способом возникают проблемы с герметизацией таких футеровок из-за низкой прочности благородных металлов, что приводит к образованию большого количества кристаллов спонтанного зарождения и затрудняет получение высококачественных кристаллов.

Известен также способ выращивания кристаллов оксида цинка в гидротермальных условиях путем перекристаллизации шихты оксида цинка из раствора едкого калия с добавлением ионов Li^+ на ориентированные параллельно моноэдрическим граням (0001) затравочные пластины, вырезанные из предварительно выращенных гидротермальных кристаллов оксида цинка в герметичных сосудах с футеровкой из титанового сплава или никеля (патент РФ №2198250, МПК С30В 7/10, С30В 29/16, 2003).

Данный способ является наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату.

Однако в соответствии с этим способом можно получить только объемные кристаллы с n-проводимостью, в то время как для некоторых перспективных электронных устройств необходимо наличие p-n-переходов, т.е. слои с p-типом проводимости.

Технической задачей предлагаемого изобретения является получение в гидротермальных условиях кристаллов оксида цинка с проводимостью p-типа.

Поставленная техническая задача в соответствии с предлагаемым изобретением решается тем, что в способе выращивания кристаллов оксида цинка в гидротермальных условиях путем перекристаллизации шихты из раствора едкого калия с добавлением ионов Li^+ в герметичных сосудах из коррозионно-стойкого материала на ориентированные параллельно моноэдрическим граням (0001) затравочные пластины, вырезанные из предварительно выращенных гидротермальных кристаллов оксида цинка, в шихту дополнительно вводят нитрид галлия в количестве 0,01-0,5% от ее веса.

Способ выращивания кристаллов оксида цинка осуществляется следующим образом.

В герметичный сосуд из коррозионно-стойкого материала, в нижнюю его часть, помещают шихту из оксида цинка, в которую добавляют 0,01-0,5% от ее веса нитрида галлия, затем в сосуд заливают водный раствор едкого калия. При нагреве шихта растворяется и конвекцией переносится в верхнюю часть сосуда, где подвешены затравочные кристаллы, на которых происходит рост кристаллов.

Пример конкретного осуществления способа.

В нижнюю часть (зону растворения) вкладыша из титанового сплава или никеля емкостью 2 л помещают шихту из оксида цинка марки «ОСЧ» и добавляют нитрид галлия (GaN) в количестве 2-10 г. В верхнюю часть (зону кристаллизации) подвешивают затравочные кристаллы в виде пластинок, ориентированных параллельно моноэдрическим граням (0001). Во вкладыш заливают водный раствор 4 моль $\text{KOH}+0,5$ моль LiOH . Футеровку герметизируют и помещают в автоклав емкостью 24 л, который заливают дистиллированной водой. Автоклав герметизируют и нагревают. В режиме устанавливают температуру зоны кристаллизации 420°C , зоны растворения 430°C , температурный перепад 10°C . Длительность выращивания 100 суток. Затем автоклав охлаждают и

извлекают выращенные кристаллы.

Использование в предлагаемом способе азотсодержащего вещества приводит к тому, что при захвате ионов азота решеткой в оксиде цинка возникает дырочная проводимость. Но этот захват осуществляется только при наличии ионов галлия, необходимых для
5 попадания азота именно в решетку, а не в междуузлия, т.е. предлагаемый способ позволяет обеспечить наличие в кристаллах дырочной проводимости, что было подтверждено проведенными экспериментами.

Формула изобретения

10 Способ выращивания кристаллов оксида цинка в гидротермальных условиях путем перекристаллизации шихты из раствора едкого калия с добавлением ионов Li^+ в герметичных сосудах из коррозионно-стойкого материала на ориентированные параллельно моноэдрическим граням (0001) затравочные пластины, вырезанные из предварительно
15 выращенных гидротермальных кристаллов оксида цинка, отличающийся тем, что в шихту дополнительно вводят нитрид галлия в количестве 0,01-0,5% от ее веса.

20

25

30

35

40

45

50