



MD 4552 B1 2018.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4552** (13) **B1**
(51) Int.Cl: *C30B 25/00* (2006.01)
C01G 28/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2017 0049 (22) Data depozit: 2017.04.20	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2018.02.28, BOPI nr. 2/2018
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	
(72) Inventatori: NATEPROV Alexandr, MD; NATEPROV Alexei, MD; GHERMAN Corneliu, MD; ARUȘANOV Ernest, MD	
(73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) Procedeu de obținere a monocristalelor de arseniură de niobiu sau tantal

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la domeniul tehnologiei materialelor pentru ingineria electronică, în special la domeniul preparării materialelor sub formă de monocristale și poate fi utilizată la producerea monocristalelor de arseniură de niobiu sau tantal.

Procedeu de obținere a monocristalelor de arseniură de tantal sau niobiu prin metoda reacției chimice de transport într-un volum închis cu un gradient de temperatură și folosind iodul ca agent de transport, în care bucăți de folii de tantal sau niobiu, arsen și iod

2
se încarcă în fiole și se plasează într-un cuptor cu trei zone de temperaturi de 610 °C, 850 °C și 800 °C, zona cu temperatura de 850 °C fiind la mijlocul fiolei, arsenul - în zona cu temperatura de 610 °C, tantalul sau niobiul - în zona cu temperatura de 800 °C, iar cantitatea de agent de transport (iod) se alege în dependență de limitele de presiune pentru fiola aleasă pentru sinteză.

Revendicări: 1
Figuri: 3

MD 4552 B1 2018.02.28

(54) Process for producing tantalum or niobium arsenide single crystals

(57) Abstract:

1
The invention relates to the field of material production technology for electronic engineering, namely the field of producing materials in the form of single crystals and can be used in the production of niobium or tantalum arsenide single crystals.

The process for producing tantalum or niobium arsenide single crystals by the chemical transport reaction method in a closed volume with a temperature gradient and using iodine as a transport agent, in which pieces of tantalum or niobium, arsenic and iodine films are loaded into ampoules and placed in a

2
furnace with three temperature zones of 610°C, 850°C and 800°C, the 850°C zone is located in the middle of the ampoule, arsenic - in the zone with the temperature of 610°C, tantalum or niobium - in the zone with the temperature of 800°C, and the quantity of the transport agent is selected depending on the pressure limit of the ampoule selected for the synthesis.

Claims: 1

Fig.: 3

(54) Способ получения монокристаллов арсенида тантала или ниобия

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к области технологии производства материалов для электронной техники, а именно области получения материалов в виде монокристаллов и может быть использовано при производстве монокристаллов арсенидов ниобия или тантала.

Способ получения монокристаллов арсенида тантала или ниобия методом химических транспортных реакций в закрытом объеме с градиентом температур и использованием йода в качестве транспортного агента, в котором куски

2
пленок тантала или ниобия, мышьяка и йода загружаются в ампулы и помещаются в печь с тремя зонами температур 610°C, 850°C и 800°C, зона 850°C размещается в середине ампулы, мышьяк - в области с температурой 610°C, тантал или ниобий - в зоне с температурой 800°C, а количество транспортного агента выбирают в зависимости от предела давления ампулы выбранной для синтеза.

П. формулы: 1

Фиг.: 3

Descriere:**(Descrierea se publică în redacția solicitantului)**

5 Invenția se referă la domeniul tehnologiei materialelor pentru ingineria electronică, în special la domeniul preparării materialelor sub formă de monocristale și poate fi utilizată la producerea monocristalelor de arseniură de niobiu sau tantal.

Actual sunt cunoscute moduri de preparare a monocristalelor de arseniuri de niobiu și tantal prin metoda reacțiilor chimice de transport. În metodele menționate pentru producerea monocristalelor de arseniuri de niobiu și tantal sunt folosite arseniuri de niobiu și tantal sintetizate anterior în cadrul altor procese tehnologice, adică procesul de obținere a monocristalelor este divizat în două faze. Prima etapă constă în sinteza materialului pentru creșterea cristalelor, cea de-a doua etapă constă în creșterea monocristalelor propriu-zisă [1,2,3].

15 În comparație cu un proces tehnologic într-o singură etapă, procesul tehnologic în două etape are dezavantajele de a consta într-un număr mai mare de procese tehnologice implicate, ceea ce implică un cost mai mare de producere, precum și un risc mai mare de contaminare a materialelor pe durata executării acestor procese.

Cea mai apropiată soluție este metoda în care sinteza și creșterea monocristalelor este realizată în aceeași fiolă, în două etape. Astfel este evitată reîncărcarea materialului din recipientul unde a fost sintetizat materialul în cel de creștere a cristalelor, în așa fel reducându-se probabilitatea de contaminare a materialului și micșorându-se costul de producție prin eliminarea descărcării/transportării/reîncărcării materialului sintetizat în fiola unde are loc creșterea monocristalelor [4].

25 Astfel, într-un procedeu tipic, foliile de tantal (99,99%), arsenul (99,995%) și iodul (99,99%) sunt introduse într-o fiolă din dioxid de siliciu (cuarț), de 10 cm lungime și cu diametrul interior de 1,8 cm, umplută inițial cu argon. După încărcarea materialelor fiola este vidată până la presiuni de sub 1 Pa și imediat sigilată, pentru a reduce pierderile de iod și arsen. Raportul molar folosit $Ta : I : I_2 = 1 : 1 : 0,05$. După aceasta, temperatura fiolei din dioxid de siliciu este crescută treptat, în decurs de 72 ore, de la temperatura camerei la 30 1000 °C. Pe durata creșterii temperaturii tantalul interacționează aproape complet cu arsenul dând naștere la arseniură de tantal policristalină. După aceasta fiola este supusă unui gradient de temperaturi de la 1020 la 980 °C, iar reacția de transport chimic inițiată decurge 2 săptămâni, după ce fiola este lăsată să se răcească de sine stătător până la temperatura camerei. În timpul procesului de creștere, grație numărului mare de particule de gaz în interiorul fiolei de cuarț, presiunea poate atinge valori de până la câteva atmosfere, iar ca urmare, drumul liber al moleculelor de gaz va fi destul de mic, ceea ce este dezavantajos pentru difuzie. Pentru amplificarea convecției și accelerarea vitezei de creștere a cristalelor, a fost propus de a plasa fiolele sub un unghi până la 30° față de orizontală. Pentru creșterea dimensiunii monocristalelor obținute, autorii folosesc precursor-tantalul sub formă de folii recoapte și lustruite. Concentrația iodului, agent de transport, este unul dintre parametrii critici ai procesului: concentrațiile mici ale lui duc la reacții lente, concentrațiile înalte ducând după sine riscul sporit de explozie a fiolei. Autorii în experimentele lor folosesc o concentrație a iodului de 5 mg/ml. Prin aplicarea tehnologiei propuse de autori au fost obținute monocristale de arseniură de tantal bine formate de câțiva milimetri mărime.

45 Neajunsul metodei date este temperatura ridicată de creștere, ceea ce, inevitabil, duce la contaminarea cristalelor cu elementele conținute în pereții fiolei, în primul rând cu siliciu și oxigen. Aceasta este valabil atât pentru temperaturile de sinteză (cu valoarea maximă de 1000 °C), cât și pentru temperaturile de creștere a cristalelor (în domeniul 1020...980 °C).

50 Scopul invenției propuse constă în îmbinarea proceselor de sinteză și de creștere a monocristalelor de arseniură de niobiu sau tantal prin metoda reacțiilor chimice de transport cu utilizarea iodului în calitate de agent transportator într-un singur proces efectuat la temperaturi mai joase decât cele indicate în lucrările menționate și evitând necesitatea reîncărcării precursorilor dintr-o fiolă în alta.

55 Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea se încarcă într-o fiolă de cuarț bucăți de folii de tantal sau niobiu, arsen și iod, în cantitate de 5 mg per fiecare cm³ al volumului fiolei, arsenul și tantalul sau niobiul fiind plasate în capete opuse ale acesteia, fiola se videază, se sigilează și se plasează într-un cuptor electric cu trei zone de temperaturi de 610°C, 850°C și 800°C, zona cu temperatura de 850°C fiind la

mijlocul fiolei, arsenul - în zona cu temperatura de 610°C, tantalul sau niobiul - în zona cu temperatura de 800°C, cu formarea în partea de mijloc a fiolei a monocristalelor separate de arseniură de tantal sau niobiu.

5 Obiectivul stipulat este atins prin realizarea în fiola de creștere a cristalelor a trei zone cu temperaturi de 610°C, 850°C și 800°C, zona cu temperatura de 850°C fiind plasată în partea de mijloc a fiolei. Zona cu temperatura de 610°C este zona în care este plasat arsenul, iar în zona cu temperatura de 800°C este plasat niobiul sau tantalul. De asemenea, în fiolă se introduce și iodul care va servi drept agent de transport în reacțiile chimice. Monocristalele cresc, în rezultatul desfășurării procesului, în zona de mijloc, ce are temperatura cea mai înaltă.

10 Rezultatul tehnic constă în combinarea proceselor de sinteză a materialelor și de creștere a cristalelor, ceea ce va permite reducerea costului de producere și va spori calitatea monocristalelor obținute.

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

- 15
- fig.1, schema procesului tehnologic propus,
 - fig. 2, monocristalele separate de arseniură de tantal,
 - fig. 3, monocristale separate de arseniură de niobiu.

20 Procesul de creștere a cristalelor (Fig. 1) este realizat într-un cuptor cu rezistență electrică, în spațiul de lucru (1) al căruia este plasată fiola (2) din sticlă de cuarț, conținând Nb (Ta) la unul din capetele sale și As în celălalt capăt. Designul cuptorului asigură o distribuție a temperaturii de-a lungul cuptorului conform celei indicate în fig.1. În fiola, de asemenea, este introdus și iod în cantități de 5 mg/cm³ al fiolei. Fiola este vidată până la 10⁻³ bar și sigilată.

25 Deosebirea principală dintre procedeul dat și metodele cunoscute anterior constă în utilizarea profilului curbei de distribuție longitudinală a temperaturilor în fiolă (și, implicit, în cuptor) sub forma a trei regiuni, regiunea cu cea mai înaltă temperatură (850°C) fiind plasată la mijloc. În metodele de sintetizare și creștere a cristalelor de arseniuri de niobiu și tantal, cunoscute anterior, sunt utilizate doar două regiuni de temperaturi.

Exemplul 1

30 Bucăți de folii de tantal (puritate 99,98%) cu grosimea de 0,5 mm și în cantitate de 7,940 g, 3,290 g de arsen (puritate 99,999%) și iod (puritate 99,98%), în cantitate de 5 mg per fiecare cm³ al volumului fiolei, sunt încărcate într-o fiolă de bioxid de siliciu (cuarț), de 18 cm lungime și cu diametrul interior de 2 cm, astfel încât arsenul și tantalul să se afle în capetele opuse ale acesteia. Pentru a evita pierderile de iod, fiola este rapid supusă vidării până la 10⁻³ bar și sigilată prin lipirea capătului deschis. Fiola astfel sigilată este plasată într-un cuptor cu rezistență electrică, cu o distribuție a temperaturii de-a lungul axei cuptorului după cum este prezentat în fig.1, cu respectarea plasării substanțelor chimice din fiolă în zonele de temperaturi corespunzătoare. Precizia de menținere a temperaturii a fost de 0,5 °C pentru fiecare dintre zonele specifice de temperaturi ale cuptorului. După menținerea fiolei în cuptor timp de 12 zile, fiola este scoasă din cuptor și deschisă. Monocristale separate de arseniură de tantal (prezentate în fig.2) au fost colectate din partea centrală a fiolei. Compoziția și structura cristalelor a fost confirmată prin difracția razelor X pe pulberi obținute din mai multe monocristale, cât și pe mostre monocristaline.

Exemplul 2

45 Bucăți de folii de niobiu (puritate 99,99%) cu grosimea de 1 mm și în cantitate de 2,834 g, 2,285 g de arsen (puritate 99,999%) și iod (puritate 99,98%), în cantitate de 5 mg per fiecare cm³ al volumului fiolei, sunt încărcate într-o fiolă de bioxid de siliciu (cuarț), de 18 cm lungime și cu diametrul interior de 1,8 cm, astfel încât arsenul și niobiul să se afle în capetele opuse ale acesteia. Pentru a evita pierderile de iod, fiola este rapid supusă vidării până la 10⁻³ bar și sigilată prin lipirea capătului deschis. Fiola astfel sigilată este plasată într-un cuptor cu rezistență electrică, cu o distribuție a temperaturii de-a lungul axei cuptorului după cum este prezentat în fig.1, cu respectarea plasării substanțelor chimice din fiolă în zonele de temperaturi corespunzătoare. Precizia de menținere a temperaturii a fost de 0,5 °C pentru fiecare dintre zonele specifice de temperaturi ale cuptorului. După menținerea fiolei în cuptor timp de 21 zile, fiola este scoasă din cuptor și deschisă. Monocristale separate de arseniură de niobiu (prezentate în fig.3) au fost colectate din partea centrală a fiolei. Compoziția și structura cristalelor a fost confirmată prin difracția razelor X pe pulberi obținute din mai multe monocristale, cât și pe mostre monocristaline.

55 Astfel, este propus un procedeu de obținere a monocristalelor de arseniuri de tantal sau niobiu prin metoda reacției chimice de transport într-un volum închis cu un gradient de

temperaturi și folosind iodul ca agent de transport, îmbinând procesele de sinteză a compușilor și creșterea monocristalelor din aceștia.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. B. Q. Lv, H. M. Weng, B. B. Fu, X. P. Wang, H. Miao, J. Ma, P. Richard, X. C. Huang, L. X. Zhao, G. F. Chen, Z. Fang, X. Dai, T. Qian, and H. Ding, Experimental Discovery of Weyl Semimetal TaAs, *Phys.Rev.X*5, 031013 (2015)
2. T. Besara, D. Rhodes, K.-W. Chen, Q. Zhang, B. Zheng, Y. Xin, L. Balicas, R. E. Baumbach, and T. Siegrist, Non-stoichiometry and Defects in the Weyl Semimetals TaAs, TaP, NbP, and NbAs, arXiv:1511.03221v1 [cond-mat.mtrl-sci] 10 Nov 2015
3. Chandra Shekhar, Vicky Su and Marcus Schmidt, Mobility induced unsaturated high linear magnetoresistance in transition-metal mononictides Weyl semimetals, arXiv:1606.06649v1[cond-mat.mtrl-sci] 21 June 2016
4. Zhilin Li, Hongxiang Chen, Shifeng Jin, Di Gan, Wenjun Wang, Liwei Guo, and Xiaolong Chen, Weyl Semimetal TaAs: Crystal Growth, Morphology, and Thermodynamics, *Cryst. Growth Des.* 16 (3), pp 1172-1175 (2016)

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a monocristalelor de arseniură de tantal sau niobiu, care constă în aceea că se încarcă într-o fiolă de cuarț bucăți de folii de tantal sau niobiu, arsen și iod, în cantitate de 5 mg per fiecare cm³ al volumului fiolei, arsenul și tantalul sau niobiul fiind plasate în capete opuse ale acesteia, fiola se videază, se sigilează și se plasează într-un cuptor electric cu trei zone de temperaturi de 610°C, 850°C și 800°C, zona cu temperatura de 850 °C fiind la mijlocul fiolei, arsenul - în zona cu temperatura de 610 °C, tantalul sau niobiu - în zona cu temperatura de 800 °C, cu formarea în partea de mijloc a fiolei a monocristalelor separate de arseniură de tantal sau niobiu.

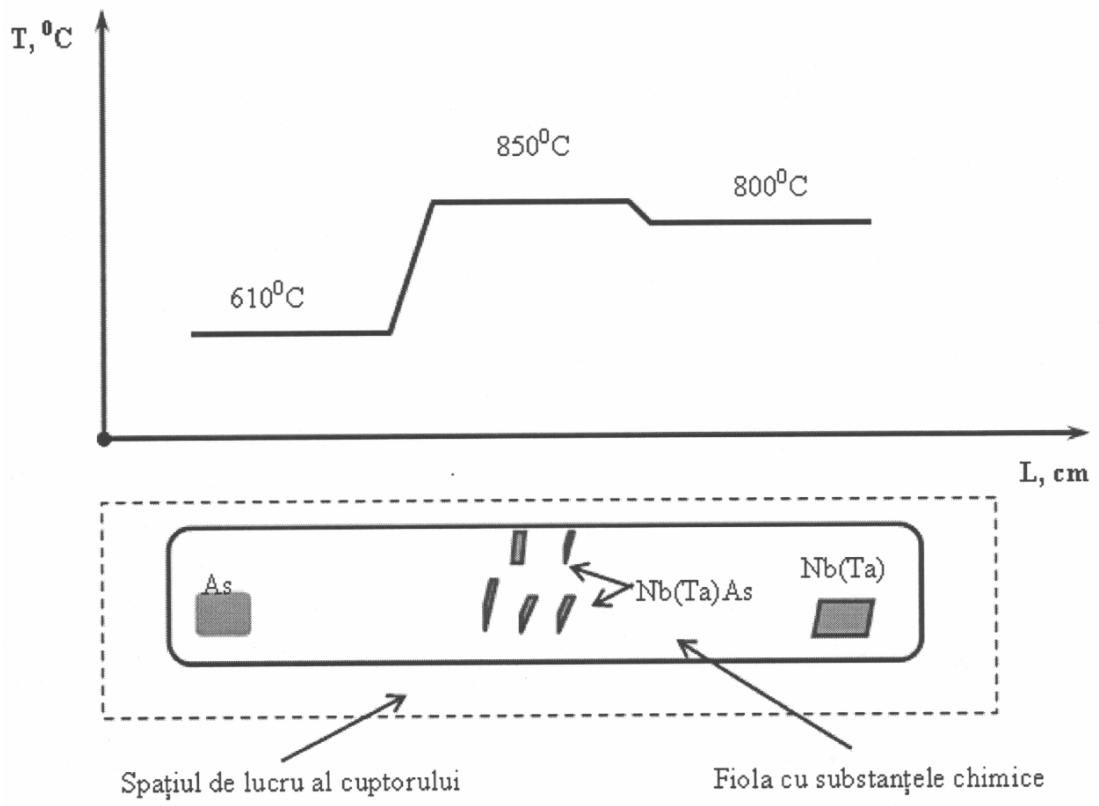


Fig. 1

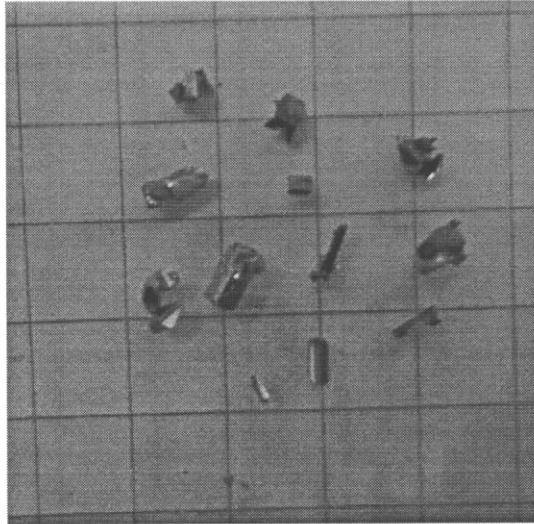


Fig. 2

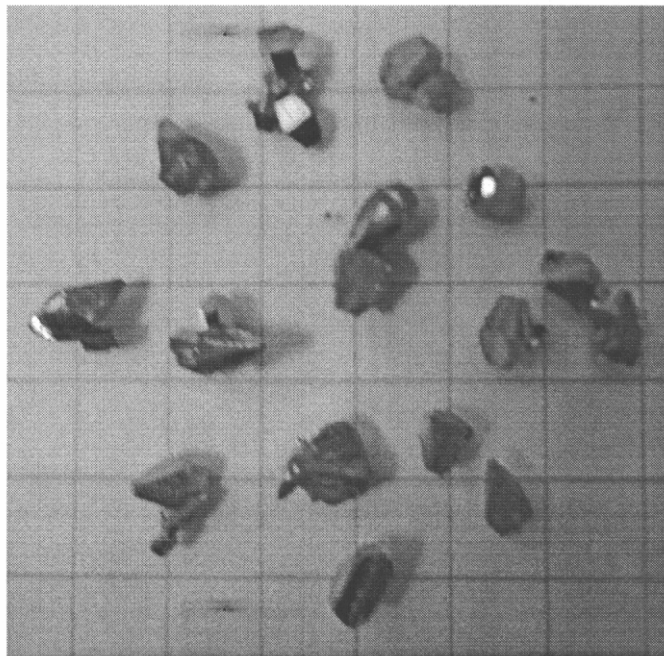


Fig. 3