

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 [1,2,3]. 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 etapa constă în creșterea monocristalelor propriu-zisă.

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 aropiată soluție este metoda descrisă în [4]. În metoda menționată, 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, astfel reducându-se probabilitatea de contaminare a materialului și micșorând costul de producție prin eliminarea descărcării/transportării/reîncărcării materialului sintetizat în fiola unde are loc creșterea monocristalelor.

Astfel, într-un procedeu tipic, foliile de tantal (99,99 %), arsenicul (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 era vidată până la presiuni de sub 1 Pa și imediat sigilată, pentru a reduce pierderile de iod și arsenic. Raportul molar folosit Ta : I : I₂ = 1 : 1 : 0,05. După aceasta, temperatura fiolei din dioxid de siliciu era crescută treptat, în decurs de 72 ore, de la temperatura camerei la 1000 °C. Pe durata creșterii temperaturii tantalul interacționa aproape complet cu arsenicul dând naștere la arseniură de tantal policristalină. După aceasta fiola era supusă unui gradient de temperaturi de la 1020 la 980 °C, iar reacția de transport chimic inițiată decurgea 2 săptămâni, după ce fiola era 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 magnitudinea 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 foloseau precursorul-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 al fiolei. Autorii în experimentele lor foloseau 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.

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).

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.

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 arsenicul, 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.

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.

În Fig.1. este prezentată schema procesului tehnologic propus.

Procesul de creștere a cristalelor (Fig. 1) este realizat într-un cuptor cu rezistență electrică, în spațiul de lucru (1) al cărui, 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 fiolă, de asemenea, este introdus și iod în cantități de 5 mg/cm³ al fiolei. Fiola este vidată până la 10⁻³ bar și sigilată. Deosebirea principală dintre procedeu dat de 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 [1-4].

Exemplul 1.

Bucăți de folii de tantal (purtate 99,98 %) de grosimea 0,5 mm și în cantitate de 7,940 g, 3,290 g de arsenic (purtate 99,999 %) și iod (purtate 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 arsenicul 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 $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru fiecare dintre zonele specifice de temperaturi ale cuptorului. După menținerea fiolei în cuptor timp de 12 zile, fiolă este scoasă din cuptor și deschisă. Monocristalele 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.

Bucăți de folii de niobiu (puritate 99,99 %) de grosimea 1 mm și în cantitate de 2,834 g, 2,285 g de arsenic (puritate 99,999 %) și iod (puritate 99,98 %), în cantitate de 5 mg per fiecare cm^3 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 arsenicul 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 $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru fiecare dintre zonele specifice de temperaturi ale cuptorului. După menținerea fiolei în cuptor timp de 21 zile, fiolă 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.

Astfel, este propus un procedeu de obținere a monocristalelor de arseniuri de tantal și 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.