



MD 1933 Z 2026.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1933** (13) **Z**
(51) Int.Cl: **B81C 1/00** (2006.01)
C30B 7/00 (2006.01)

**(12) BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

(21) Nr. depozit: s 2025 0028 (22) Data depozit: 2025.03.25	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2026.03.31, BOPI nr. 3/2026
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: NATEPROV Alexandr, MD; GHERMAN Corneliu, MD; DERMENJI Lazar, MD; ARUȘANOV Ernest, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de obținere a monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate cu mercur

(57) Rezumat:

Invenția se referă la domeniul tehnologiilor de producere a materialelor pentru echipamente electronice, și anume la domeniul de obținere a materialelor în formă de monocristale dopate și poate fi utilizată la producerea monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate cu mercur.

Procedeu de obținere a monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate cu mercur constă în aceea că se încarcă într-o fiolă de cuarț, în capete opuse ale acesteia, arseniură de cadmiu și mercur, fiola se videază, se sigilează și se plasează într-un cuptor electric cu trei zone de temperatură A - (300°C...400°C), B - (460°C...480°C) și C - (560°C...580°C), capătul fiolei cu mercur se plasează în zona A, capătul fiolei cu arseniura de cadmiu inițială se plasează în zona C, iar zona B se utilizează pentru precipitarea și creșterea monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate cu mercur, controlul gradului de dopare fiind realizat prin modificarea temperaturii zonei în care este plasat mercurul.

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 1933 Z 2026.07.31

Descriere:

Invenția se referă la domeniul tehnologiilor de producere a materialelor pentru echipamente electronice, și anume la domeniul de obținere a materialelor în formă de monocristale dopate și poate fi utilizată la producerea monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate cu mercur.

Sunt cunoscute diferite metode de obținere a monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate, inclusiv cu mercur (E.K. Arushanov, Crystal growth and characterization of II3V2 compounds, Prog.Cryst. Growth Charact. 3 (1980) p. 211).

Este cunoscut un procedeu de obținere a cristalelor de arseniură dopate cu mercur, realizat în cadrul procedurii de sinteză, îmbinat cu procedeu de creștere a monocristalelor, care constau în aceea că, compușii inițiali - arseniul, cadmiul și mercurul, în raportul stoichiometric necesar, sunt introduși împreună în fiole, încălziți până la temperaturi superioare punctului de topire al arseniurii de cadmiu și menținuți la această temperatură până la sfârșitul procesului de sinteză și apoi răciți [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în necesitatea de a încălzi amestecul de componente inițiale la o temperatură superioară punctului de topire al arseniurii de cadmiu (741°C). Presiunea vaporilor de mercur la aceste temperaturi este de ~70 bar, ceea ce necesită un recipient (fiolă) foarte rezistent pentru procesul de sinteză, precum și încălzirea lentă a fiolei cu componentele inițiale pentru a atinge punctul de topire al arseniurii de cadmiu, ceea ce prelungește procesul tehnologic de obținere a cristalelor. Un alt dezavantaj al acestui procedeu este calitatea inferioară a cristalelor obținute, în special distribuția neuniformă a mercurului în interiorul probelor de arseniură de cadmiu obținute.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate cu zinc, și a soluțiilor solide de arseniură de cadmiu - arseniură de zinc. În acest procedeu, sinteza și creșterea monocristalelor se realizează în două etape. În prima etapă se realizează sinteza arseniurii de cadmiu pur din compușii inițiali, cadmiu și arsen. În a doua etapă, în timpul procesului de creștere a monocristalelor, se realizează doparea acestora cu zinc. Creșterea monocristalelor este realizată în cuptoare cu două zone, prin metoda sublimării. Doparea cu zinc în acest procedeu se realizează prin plasarea unei cantități mici de zinc, direct în zona de creștere a cristalelor. În acest caz, datorită prezenței vaporilor de zinc în zona de creștere a monocristalelor, se realizează adsorbția acestora, ceea ce duce la doparea cristalelor în creștere cu zinc până la concentrații semnificative, ajungându-se până la formarea de soluții solide de arseniură de cadmiu - arseniură de zinc. Într-un proces tipic, componentele inițiale, arseniura de cadmiu și zincul, sunt plasate în capetele opuse ale fiolei. Fiola este vidată și plasată într-un cuptor cu două zone de temperatură, astfel încât capătul fiolei cu arseniură de cadmiu să fie în zona cu temperatura mai ridicată. Temperaturile zonelor în timpul creșterii monocristalelor variază între 560°C...580°C în zona de arseniură de cadmiu (zona de evaporare) și 460°C...480°C (zona de creștere conținând zinc) [2].

Dezavantajul principal al acestui procedeu, în cazul aplicării acesteia la creșterea monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate cu mercur, este determinat de presiunea ridicată a vaporilor de mercur la temperatura de creștere a cristalelor de arseniură de cadmiu. Presiunea ridicată a vaporilor de mercur mărește cerințele de rezistență ale recipientului (fiolă) utilizat la creșterea monocristalelor. Zona de creștere a monocristalelor de arseniură de cadmiu are o temperatură de 460°C și mai mare. Plasarea mercurului în zona de creștere a monocristalelor produce o presiune internă în fiolă, datorită vaporilor de mercur, de peste 4,25 bar (4,25 bar la 450°C, 8 bar la 500°C) pe durata întregului proces de creștere a monocristalelor. Pentru a rezista la astfel de presiuni, este necesară o construcție specială a recipientelor (fiolelor), ceea ce mărește considerabil costul acestora și, în consecință, și costul de producție a monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate cu mercur prin procedeu dat, în special, având în vedere toxicitatea vaporilor de mercur. Un alt dezavantaj al acestui procedeu, este imposibilitatea de a controla presiunea vaporilor de mercur. Deoarece creșterea cristalelor are loc la o temperatură constantă a zonei de creștere a monocristalelor, presiunea vaporilor de mercur din zona de creștere va fi, de asemenea, constantă, iar nivelul de dopaj este determinat, în primul rând, de presiunea vaporilor dopantului, în acest caz de mercur.

Problema pe care o rezolvă invenția, constă în combinarea procedurii de creștere a monocristalelor de arseniură de cadmiu cu procesul de dopare a acestora cu mercur.

Procedeu de obținere a monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate cu mercur, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că se încarcă într-o fiolă de cuarț, în capete opuse ale acesteia, arseniură de cadmiu și mercur, fiola se videază, se sigilează și se plasează într-un cuptor electric cu trei zone de temperatură A - (300°C...400°C), B - (460°C...480°C) și C - (560°C...580°C), capătul fiolei cu mercur se plasează în zona A, capătul fiolei cu arseniura de cadmiu inițială se plasează în zona C, iar zona B se utilizează pentru precipitarea și creșterea monocristalelor de

arseniură de cadmiu dopate cu mercur, controlul gradului de dopare fiind realizat prin modificarea temperaturii zonei în care este plasat mercurul.

Rezultatul tehnic al invenției constă în separarea zonelor de evaporare a materialului inițial pentru creșterea monocristalelor (arseniură de cadmiu) și de evaporare a mercurului dopant, plasându-le în zone situate în capete opuse față de zona centrală, cea de creștere a monocristalelor, cu realizarea controlului gradului de dopare prin modificarea temperaturii zonei în care este plasat mercurul pe durata procesului de creștere a monocristalelor de arсениură de cadmiu dopate cu mercur, păstrând totodată posibilitatea fixării temperaturilor optime dorite a zonei de evaporare a materialului inițial și a zonei de precipitare a materialelor.

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

- fig. 1, schema procedurii de creștere a monocristalelor de arсениură de cadmiu dopate cu mercur;

- fig. 2, monocristale de Cd_3As_2 dopate cu Hg, obținute prin procedeul descris în exemplul de realizare 1, grila în imagine - 5x5 mm;

- fig. 3, monocristale de Cd_3As_2 dopate cu Hg, obținute prin procedeul descris în exemplul de realizare 2, grila în imagine - 5x5 mm.

Procedeul de creștere a monocristalelor (fig. 1-3) se desfășoară într-un cuptor cu rezistență electrică, în spațiul 1 de lucru al căruia este plasată fiola 2 din cuarț, cu Cd_3As_2 și Hg plasate în capetele opuse ale fiolei 2. Construcția cuptorului asigură o distribuție a temperaturii de-a lungul cuptorului, așa cum este arătat în fig. 1. Fiola 2 este vidată până la o presiune de 10 Pa și etanșată prin sigilare.

Principala diferență a procedurii propus, față de cele descrise anterior, este utilizarea unui profil de temperatură în trei zone A - (300°C...400°C), B - (460°C...480°C) și C - (560°C...580°C), de-a lungul fiolei 2, zona A, cu temperatură scăzută, fiind pentru plasarea mercurului, precum și posibilitatea de a regla temperatura în aceasta, indiferent de temperatura celorlalte zone B sau C. În acest caz, nivelul dopajului cu mercur al monocristalelor de arсениură de cadmiu pe durata procesului de creștere este controlat prin modificarea temperaturii din zona de amplasare a mercurului.

Procedeul revendicat se realizează după cum urmează

Arseniura de cadmiu și mercurul în proporție de 10% w/w de Cd_3As_2 , sunt încărcate într-o fiolă de cuarț în capete opuse ale acesteia. Fiola este vidată până la o presiune de 10 Pa și ermetic sigilată. Apoi, fiola este plasată într-un cuptor orizontal cu trei zone de temperatură A - (300°C...400 °C), B - (460°C...480°C) și C - (560°C...580°C), astfel încât mercurul să se afle în zona de temperatură cea mai scăzută a cuptorului, în zona A. După o perioadă mai lungă de așteptare de 168 ...240 de ore, necesară pentru procesul de creștere, fiola este scoasă din cuptor, răcită și deschisă. În zona B cresc, de obicei, mai multe monocristale de arсениură de cadmiu dopate cu mercur, dar în intervalele de temperaturi indicate pentru zonele B și C se obțin cele mai calitative cristale.

Exemplul 1

Într-o fiolă de cuarț cu diametrul de 20 mm și lungimea de 300 mm au fost încărcate 30 g de Cd_3As_2 și o cuvă cu 3 g de mercur. Fiola a fost vidată până la presiunea de 10 Pa și ermetic sigilată. Apoi, fiola a fost plasată într-un cuptor electric orizontal Naberterm R 50/500/13 cu următoarele zone de temperatură: A - 300°C, B - 480°C și C - 580°C. Partea de fiolă cu mercur a fost amplasată în zona A. După 168 de ore, fiola a fost scoasă din cuptor, răcită și deschisă. Ca urmare a procesului de creștere, s-au obținut monocristale de Cd_3As_2 dopate cu Hg bine fațetate (fig. 2). Conținutul de mercur din monocristalele obținute, conform rezultatelor analizei fluorescenței cu raze X, a fost de 0.297 mol. % (tab. 1).

Exemplul 2

Într-o fiolă de cuarț cu diametrul de 20 mm și lungimea de 300 mm, au fost încărcate 30 g de Cd_3As_2 și o cuvă cu 3 g de mercur. Fiola a fost vidată până la presiunea de 10 Pa și ermetic sigilată. Apoi, fiola a fost plasată într-un cuptor electric orizontal Naberterm R 50/500/13 cu următoarele zone de temperatură: A - 375°C, B - 480°C și C - 580°C. Partea din fiolă cu mercur a fost amplasată în zona A. După 168 de ore, fiola a fost scoasă din cuptor, răcită și deschisă. Ca urmare a procesului de creștere, s-au obținut monocristale de Cd_3As_2 dopate cu Hg, bine fațetate (fig. 3). Conținutul mediu de mercur (Av.) în monocristalele obținute, conform rezultatelor analizei fluorescenței cu raze X, a fost de 0.487 mol. % (tab. 1).

Analiza fluorescenței cu raze X a fost efectuată, la ambele exemple de realizare, la instalația - Analizatorul de fluorescență AFRX „X-Calibur”

(<https://ifa.md/files/files/facilities/1/files/Analizatorul%20de%20fluorescenta%20AFRX.pdf>).

Tabelul 1

Conținutul de mercur în monocristalele obținute					
Mostre #	T°C (Hg Zona A)	As, mol. %	Cd, mol. %	Hg, mol. %	Av. Hg mol. %
16.08.2023.Hg2	300°C	30.23	69.49	0.27	0.297
16.08.2023.Hg3	300°C	33.74	65.88	0.38	
16.08.2023.Hg4	300°C	31.68	68.08	0.24	
18.10.2023.Hg5	375°C	33.16	66.31	0.53	0.487
18.10.2023.Hg6	375°C	33.94	65.61	0.45	
10.10.2024.Hg7	375°C	31.908	67.599	0.483	

Astfel, se propune un procedeu de obținere a monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate cu mercur într-un volum închis, cu un gradient de temperatură și care combină procesul de creștere a monocristalelor cu procesul de dopare a acestora.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Ballentyne, D and Lovett, D. Thermomagnetic effects in cadmium arsenide, Journal of Physics D: Applied Physics vol. 1, year 2002, pag. 585, doi: 10.1088/0022-3727/1/5/307
2. SU 1001705 A1 1981.02.25

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate cu mercur, care constă în aceea că se încarcă într-o fiolă de cuarț, în capete opuse ale acesteia, arseniură de cadmiu și mercur, fiola se videază, se sigilează și se plasează într-un cuptor electric cu trei zone de temperatură A - (300°C...400°C), B - (460°C...480°C) și C - (560°C...580°C), capătul fiolei cu mercur se plasează în zona A, capătul fiolei cu arseniura de cadmiu inițială se plasează în zona C, iar zona B se utilizează pentru precipitarea și creșterea monocristalelor de arseniură de cadmiu dopate cu mercur, controlul gradului de dopare fiind realizat prin modificarea temperaturii zonei în care este plasat mercurul.

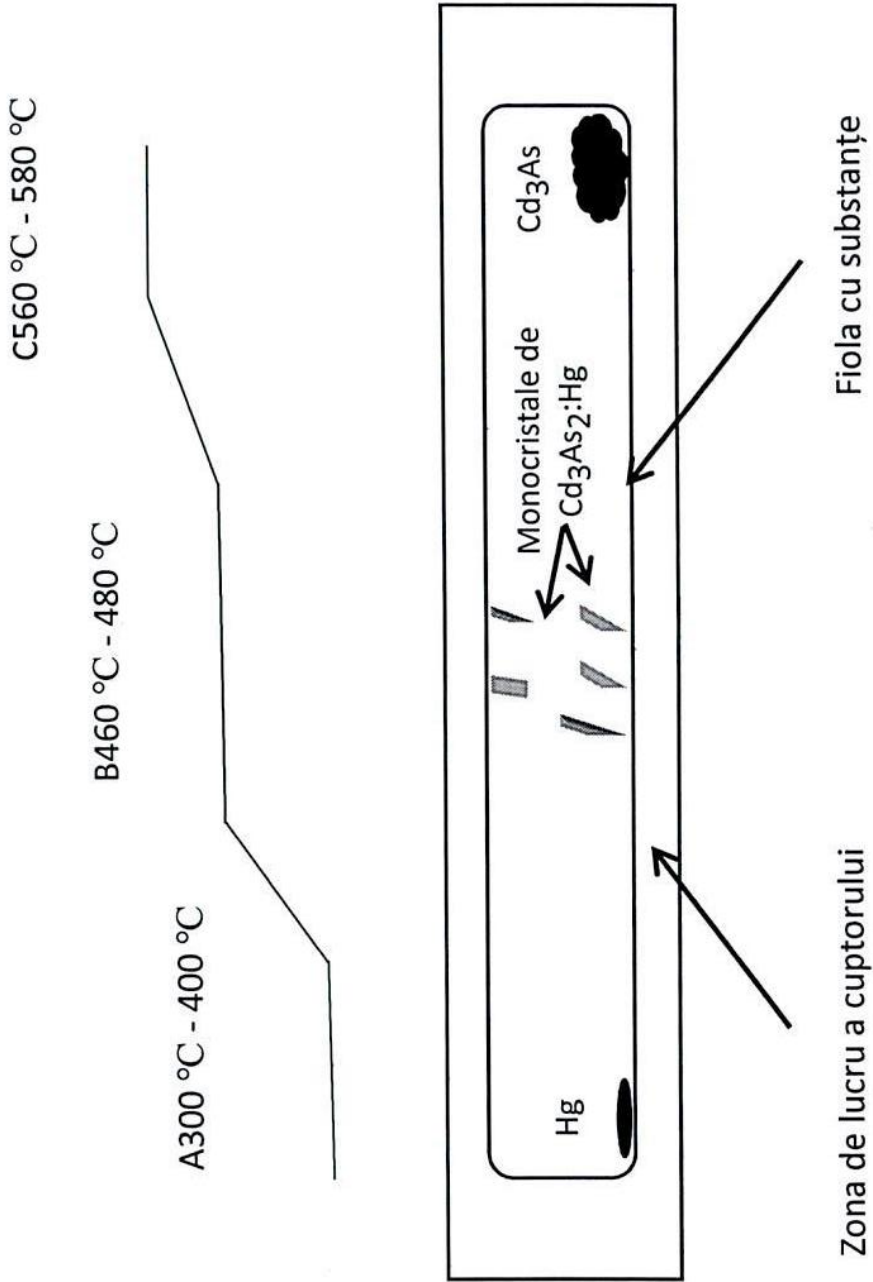


Fig. 1

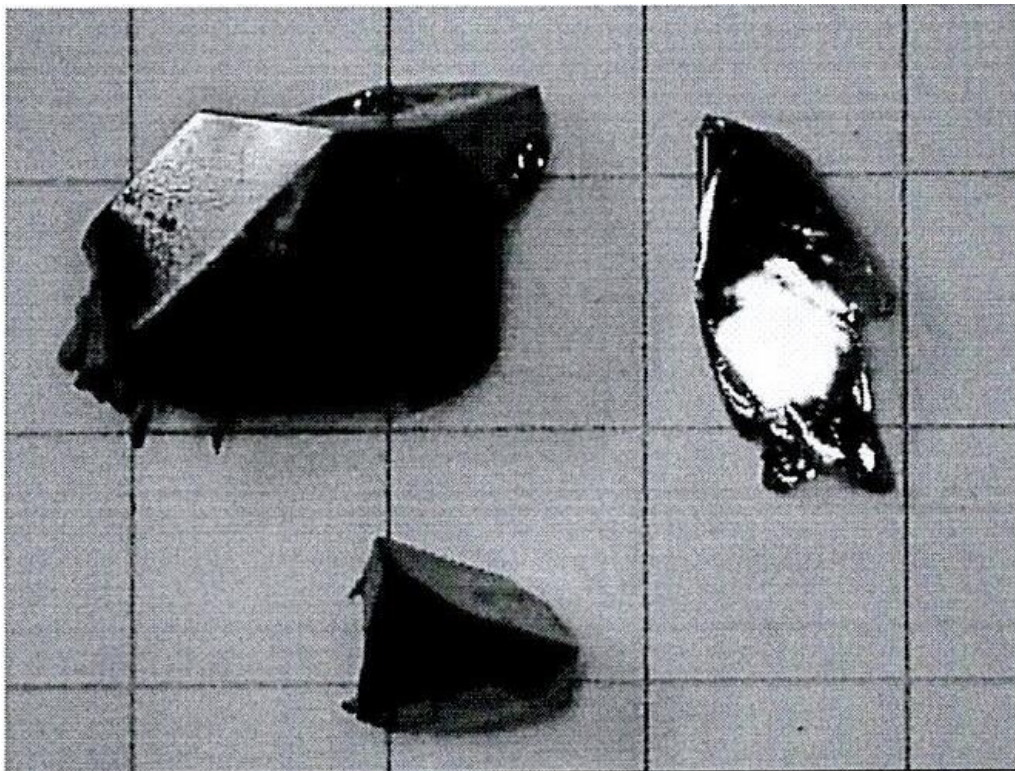


Fig. 2

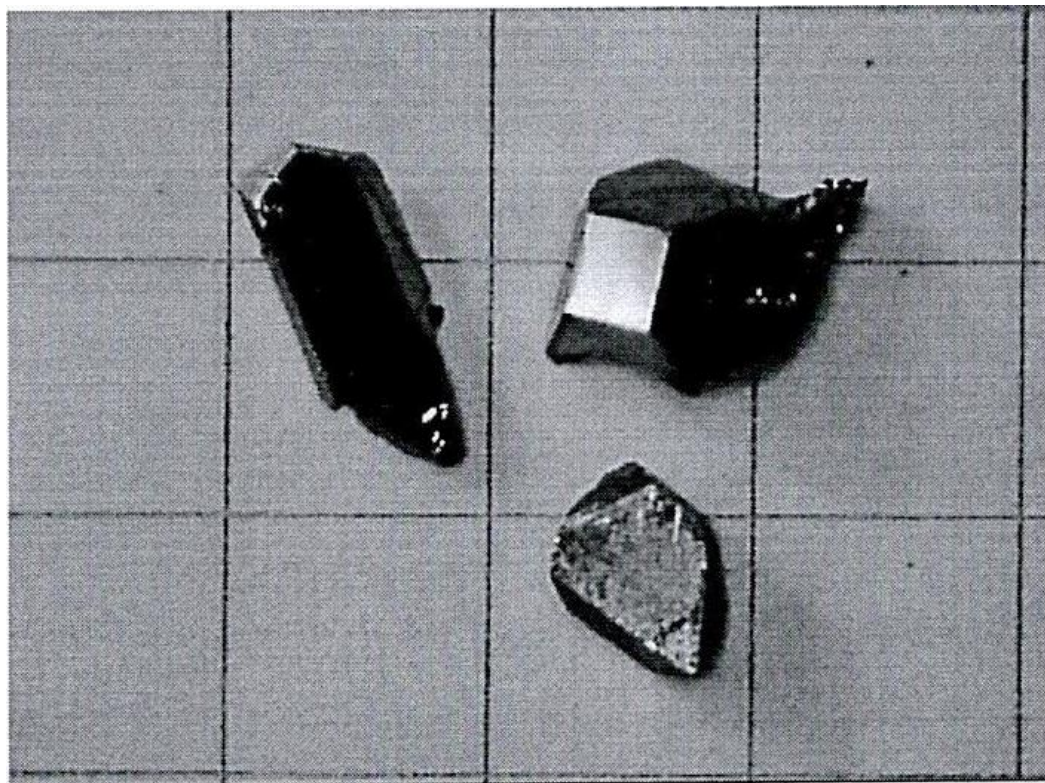


Fig. 3