



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 975

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 05 82
(21) PV 3881-82

(51) Int. Cl.³

C 01 G 15/00

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 01 01 86

(75)

Autor vynálezu HRUBÝ ARNOŠT ing.CSc., ŠTĚPÁNEK BEDŘICH ing.CSc., PRAHA

(54)

Způsob nízkoteplotní syntézy fosfidu gallia z výchozích prvků transportem v parní fázi a zařízení k jeho provádění

1

Vynález se týká způsobu syntézy fosfidu gallia z fosforu a gallia transportem v parní fázi za užití transportních činidel. Předmětem vynálezu je také zařízení k provádění této syntézy.

Desud známý způsob syntézy pelykrystalického fosfidu gallia z prvků, připravovaného přes taveninu fosfidu gallia, je technologicky velmi obtížným problémem. Teplota tání fosfidu gallia je asi 1 800 K při disociačním tlaku asi 3 MPa, což jsou velmi náročné podmínky; také náklady na potřebné zařízení jsou značně vysoké (Preparation of UI-V Compounds, Vol.I., 194, Reinhold Publishing Co, New York /1962/). Snadnější je metoda na bázi krystalizace z nestechiometrické taveniny bohaté na gallium, ale i tento postup vyžaduje poměrně vysoké teploty asi 1 500 K, což je již na hranici běžných laboratorních i přepravních podmínek (Redet H., Hrubý A., Schneider M.: Méthode de synthèse et de croissance à partir de solutions de monocristaux homogènes de semiconducteurs, J.Cryst.Growth, 3, 4, 305/1968/).

Z ekonomického hlediska a s ohledem na žádanou úsporu energie se pro je ukázalo jako nutné, aby byl vyřešen pracovní postup, který nebude mít zmíněné vady a při němž teplota reakce bude nižší než 1 300 K.

Uvedené cíle jsou dosaženy tímto vynálezem, jehož předmětem je způsob syntézy fosfidu gallia z prvků, transportem v parní fázi, při němž se zamezí vzniku izolační vrstvy na povrchu gallia a při kterém se v hermeticky uzavřeném reakčním prostoru působí na roztavené gallium parami fosforu po dobu 12 hodin až 4 dnů při teplotě na galliu v rozmezí 1 000 až 1 150 K a na fosforu 440 až 470 K a při tlaku 1 až 100 MPa. Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se před počátkem syntézy do reakčního prostoru přidá jako transportní činidlo 0,1 až

10 mg jodidu nebo chloridu gallia nebo chloridu fosforitého nebo fosforečného počítáno na 1 cm³ reakčního prostoru.

Předmětem vynálezu je také zařízení k provádění tohoto způsobu syntézy, sestávající z hermeticky uzavřené vederevné topné trubice, popřípadě opatřené přídržnými prvky, a na obou koncích uzavřené zátkami. Podstatou vynálezu je konstrukční provedení, kde topná trubice je opatřena duralovým izolačním pláštěm, v němž je upraveno pozorovací uzavíratelné a tepelně izolované okénko.

Také podle tohoto řešení jsou výchozími látkami gallium a fosfor, které se v reakčním prostoru přemísťují pomocí vhodného transportního činidla, přičemž se po dobu 12 hodin až 4 dnů působí v hermeticky uzavřeném prostoru na roztavené gallium parami fosforu při teplotě v rozmezí 1 000 až 1150 K a při tlaku 1 až 100 mPa. Podstatou vynálezu je úprava pracovního postupu, při kterém se před počátkem syntézy přidá do reakčního prostoru 0,1 až 10 mg transportního činidla jako je chlorid gallia apod. počítáno na 1 cm³ reakčního prostoru.

Výhodou vynálezu je nižší energetická náročnost vzhledem k nižším provozním teplotám. Vynález je založen na poznatku, že po přidavku transportního činidla, jako je jodid nebo chlorid gallia, chlorid fosfitý nebo fosforečný do reakčního prostoru, vznikající fosfid gallia je transportován z teplejší strany reakčního prostoru, v níž je umístěno gallium a která je místem syntézy, na chladnější konec reakčního prostoru, přičemž fosfor se neustále odpařuje a přechází na teplejší stranu tak dlouho, až zásoby obou výchozích látek jsou spotřebovány a na chladnějším konci reakčního prostoru se vytvoří kompaktní polykrystalický stechiometrický fosfid gallia. Na výkresech je znázorněn příklad zařízení k provádění způsobu nízkoteplotní syntézy fosfidu gallia z výchozích prvků podle vynálezu. Na obr. 1 je znázorněn průřez zařízením umístěným v horizontální poloze a obr. 2 představuje diagram teplotního průběhu syntézy v závislosti na délce pece e.

Uvnitř válcovitého duralového pláště 1, opatřeného po straně pozorovacím uzavíratelným okénkem 12, které je tepelně izolováno, je horizontálně uložena křemenná topná trubice 2, opatřená na jednom nebo obou koncích vyjímatelnou keramickou zátkou 4. Křemenná topná trubice 2 je na svém vnějším povrchu opatřena vinutím z odporového kanthalového drátu 7 a je ve válcovitém duralovém plášti soustředně utěsněna pomocí těsnicích vložek 5 z keramické vlny.

V keramické topné trubici 2 je uložena křemenná ampule 3, sousose posuvitelná pomocí křemenné vodící tyčky 6, procházející keramickou zátkou 4 tepelné trubice 2.

V křemenné ampuli je u dna umístěna jednak křemenná lodička 9 pro gallium 10 a jednak elementární fosfor 8, v horní části ampule je ukládán fosfid gallia 11.

Regulační termočlánek 13 upevněný poblíž elementárního fosforu a regulační termočlánek 14 upevněný v blízkosti gallia jsou součástí prvků regulace teploty. Měrný termočlánek 15 je součástí měření teploty.

V křemenné ampuli 3 probíhají během vlastní syntézy následující jevy: a/ syntéza fosfidu gallia z gallia a fosforu, při které vznikající fosfid gallia zůstává na povrchu roztaveného gallia; b/ přenos vznikajícího fosfidu gallia vlivem transportního činidla na poněkud chladnější místo v křemenné ampuli 3, tedy do místa mezi fosforem a galliem. Tímto jevem se povrch gallia neustále obnovuje, a proto je schopen další reakce s fosforem.

Průběh celého procesu závisí výhradně na rychlosti vlastní syntézy, vzhledem k tomu, že transportní rychlost je větší. Syntéza a transport fosfidu gallia 11 pokračuje pak až do

vyčerpání jednotlivých výchozích složek. Podle množství vsázky a objemu ampule proces trvá 12 hodin až 4 dny. Ukončení syntézy lze snadno zjistit pozorovacím uzavíratelným okénkem 12, umožňujícím sledování průběhu syntézy. Teplotní režim, zejména příčný teplotní gradient v peci nemůže být při tom narušen, protože pozorovací okénko je teplotně uzavíratelné, po ukončení syntézy křemenná ampule 3 se otevře, například rozdrčením, a fosfid gallia 11 se vyjme.

Příklad 1

Do křemenné ampule 3 se vloží křemenná lodička 9 obsahující gallium 10 a mimoto se do ní naváží stechiometrické množství fosferu a 3 mg jodidu gallia, počítáno na 1 cm³ objemu ampule. V křemenné ampuli 3 se bez zahřívání sníží tlak na 0,1 mPa. Po ustavení stálé hodnoty vakua se ampule 3 zastaví a vpraví do pece pro syntézu fosfidu gallia. Na straně gallia 10 v teplejší části pece II se nastaví teplota 1 120 K a na straně fosferu 8 470 K v chladnější části pece I. Na hladině roztaveného a zahřátého gallia 10 vznikne tak vrstva fosfidu gallia, který se vlivem přítomného jodidu gallia transportuje do poněkud chladnější části křemenné ampule 3, na místo označené 11. Podle průběhu syntézy sledované v pozorovacím uzavíratelném okénku 12 se během tří dnů syntéza ukončí, teplota se sníží, ampule 3 se vysune a získaný fosfid gallia se vyjme.

Příklad 2

Do křemenné ampule 3 se vloží lodička 9 obsahující gallium 10 a do ampule se nabáží odpovídající stechiometrické množství fosferu 8 a 4 mg chloridu gallia, počítáno na 1 cm³ objemu ampule. V křemenné ampuli 3 se bez zahřívání tlak sníží na 0,1 mPa. Po ustálení hodnoty vakua se křemenná ampule 3 zastaví a umístí do pece pro syntézu fosfidu gallia. Na straně gallia 10 se nastaví teplota 1 080 K a na straně fosferu 8 teplota 460 K. Na hladině roztaveného a zahřátého gallia vznikne vrstva fosfidu gallia, která se vlivem přítomného chloridu gallia transportuje na poněkud chladnější místo 11 v křemenné ampuli 3. Dle průběhu syntézy sledované v pozorovacím uzavíratelném okénku 12 se během čtyř dnů syntéza ukončí, teplota sníží, ampule 3 vysune, rozbije a hotový fosfid gallia se vyjme.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob nízkoteplotní syntézy fosfidu gallia z výchozích prvků, transportem v parní fázi se samezením vzniku izolační vrstvy na povrchu gallia, při kterém se v hermeticky uzavřeném reakčním prostoru působí na roztavené gallium parami fosferu po dobu 12 hodin až 4 dnů při teplotě na galliu v rozmezí 1 000 až 1 150 K a na fosferu 440 až 470 K a při tlaku 1 až 100 mPa, vyznačující se tím, že se před počátkem syntézy do reakčního prostoru přidá jako transportní činidlo 0,1 až 10 mg jodidu nebo chloridu gallia, nebo chloridu fosferitého nebo fosforečného počítáno na 1 cm³ reakčního prostoru.
2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1, sestávající z hermeticky uzavřené vedovné tepné trubice, popřípadě opatřené přídržnými prvky a na obou koncích opatřené zátkami, vyznačující se tím, že tepná trubice (2) s duralovým izolačním pláštěm (1) je opatřena uzavíratelným pozorovacím a tepelně izolovalým okénkem (12).

OBR 2

