



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204 950

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 12 79
(21) PV 9225-79

(51) Int. Cl.³ C 03 C 21/00

(40) Zveřejněno 31 07 80
(45) Vydáno 01 07 83

(75)

Autor vynálezu SRÁMEK JIRÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob odstraňování kyslíku z chalkogenních polovodiivých skel
a krystalických chalkogenidů

1

Vynález se týká způsobu odstraňování kyslíku z chalkogenních polovodiivých skel a krystalických chalkogenidů.

V současné době je věnována velká pozornost studiu vlastností chalkogenních polovodiivých skel typu $A^V B^VI$, například sirníku arsenitého, selenidu arsenitého, teluridu arsenitého apod. Ukázalo se, že tyto materiály mohou mít technickou aplikaci v optice, jako optické elementy (čočky, filtry, atd.), pracující až do infračervené oblasti (Vaško A., Wachtl Z., Proceedings XIth International Congress on Glass, Prague 1977, Omachi Y., Uchida N., J. Appl. Phys. 1972, č. 4, str. 1703).

Z tohoto důvodu je z hlediska technologie důležité zajistit čistotu a homogenitu připravených chalkogenních polovodiivých skel. Jedním z hlavních úkolů přípravy kvalitních materiálů je odstranění kyslíku, jehož přítomnost způsobuje parazitní absorpci světla v oblasti 480 až 1200 cm^{-1} , a snižuje tak rozsah použitelnosti materiálu. Bylo též zjištěno, že kromě optických vlastností ovlivňuje kyslík též vlastnosti elektrické (Edmond J.T., J. Non-Crystalline Solids 1, 39, 1968), takže jeho odstranění má význam i pro technologii amorfních polovodičů.

Chalkogenní polovodiivá skla se obvykle připravují tavením a pozdějším řízeným ochlazením směsi daného složení, z výchozích materiálů vysoké čistoty, v křemenných ampulích ve vakuu $133,3 \cdot 10^{-5}$ Pa. Během přípravy lze velmi těžko zabránit oxidaci vzhledem k tomu,

204 950

ke výchozí prvky, jmenovitě arsén, reagují již na pokojové teploty se vzdušným kyslíkem, takže při některých technologických operacích, jako je např. navařování plnění ampulí, natavování zábrusů, přenášení ampulí k vývěvě, atd. dochází k částečnému soxidování výchozích surovin. Výše uvedenou technologií se získá tedy materiál, který obsahuje určité množství kyslíku.

Jeden známý způsob odstraňování kyslíku z chalkogenních polovodiivých skel popsali Savage J.A., Nilesen S. ve Phys. Chem. Glasses 6, 1965, str. 90, kteří prováděli desoxidaci v systému germanium-selen destilací v parách vodíku.

Nevýhodou této metody je, že vodík reaguje se selenem na vzniku selenovodíku. Selenovodík, který zůstane rozpuštěn v chalkogenním polovodiivém skle, zhoršuje optické vlastnosti a je nutno jej odstranit.

Další nevýhodou je, že se změnilo složení skla, protože s výchozí směsí ubylo určité množství selenu, které zreagovalo s vodíkem. Kromě toho je zde i určité riziko výbuchu při práci s vodíkem.

Další známý způsob odstraňování kyslíku z chalkogenních polovodiivých skel je popsán ve francouzském patentu č. 1538287 (1968) Barr and Stroud, Ltd. Zde se provádí odkyslištění účinkem plynných produktů pyrolyzy parafinu. Nevýhodou je opět vznik selenovodíku. Kromě toho dochází ještě ke znečištění velmi jemně rozptýleným uhlíkem, který značně zhoršuje optické vlastnosti.

Další známý způsob odstraňování kyslíku z chalkogenních polovodiivých skel uvádějí Lešal B. a Srb J. v Collection Czech. Chem. Comm. 36, 1971, str. 3732. Tito autoři provádějí odstranění kyslíku se selenidu arsenitého dekompozicí močoviny.

Nevýhodou této metody je vznik mnoha druhů rozkladných produktů močoviny, kysličníku uhelnatého, amoniaku, dusíku a vodíku, které reagují s výchozím materiálem na vzniku selenovodíku, případně nitridů, takže je třeba jej zbavit těchto nečistot.

Další nevýhodou je, že při vzniku močoviny se vyvíjí velký tlak a hrozí nebezpečí výbuchu. K čištění chalkogennímu sklu je možno přidávat jen malé množství močoviny, takže v silně soxidovaném chalkogenním skle se všechny kyslík neodstraní.

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny způsobem podle vynálezu, jehož podstatou je, že tavenina chalkogenního polovodiivého skla a/nebo roztok chalkogenidu v tavenině budoucího krystalického chalkogenidu se vloží společně s kusovým uhlíkem do desoxidací části avíslé nebo šikmo umístěné dělené křemenné ampule, vyčerpané na vakuum $133,3 \cdot 10^{-3}$ Pa, zahřívá se při teplotě 973 až 1153 K po dobu 8 až 12 hodin, pak se od kusového uhlíku oddělí buď sublimací, destilací nebo překlopením ampule a prolitím její sušenou částí do pracovní části ampule, a nakonec se desoxidací část ampule s uhlíkem ve sušeném místě odtaví.

Tento způsob odstraňování kyslíku je založen na desoxidaci kysličníků, obsažených v tavenině chalkogenního polovodiivého skla a nebo krystalického chalkogenidu, kusovým uhlíkem.

Výhodou tohoto způsobu odstraňování kyslíku je, že po skončení desoxidace je možno pokračovat v přípravě vysoce čistého skla přímo v zatavené pracovní polovině křemenné ampule.

Další výhodou je, že uhlík nevytváří vedlejší produkty základních prvků chalkogenních polovodivých skel a krystalických chalkogenidů, takže zůstává zachována stechiometrie. Oproti dříve uvedeným metodám odpadá při přípravě chalkogenních polovodivých skel a krystalických chalkogenidů odstraňování produktů rozkladu desoxidačního činidla s výchozím materiálem a dodatečná úprava stanovené stechiometrie.

Další výhodou tohoto způsobu odstraňování kyslíku je vysoká účinnost a bezpečnost práce.

Následující příklady slouží pouze k objasnění podstaty předmětu vynálezu, aniž by jej jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad 1

V tomto i v následujících příkladech byla desoxidace prováděna ve svisle nebo šikmo umístěné křemenné ampuli, která byla zúžením rozdělena na dvě části, a to spodní desoxidační a horní pracovní.

15 g předem syntetizovaného teluridu arsenitého bylo spolu se 2 g kusového uhlíku zataveno v desoxidační části dělené křemenné ampule ve vakuu $133,3 \cdot 10^{-5}$ Pa. Tavenina byla zahřívána při teplotě 973 K po dobu 12 hodin. Obsah ampule byl občas promíchán. Po skončení desoxidace byla tavenina přelita do pracovní části ampule překlopením pece s ampulí. Kusový uhlík neprošel zúženou částí a oddělil se od taveniny. Desoxidační část ampule s kusovým uhlíkem byla pak od pracovní části odtavena. Pracovní část ampule s teluridem arsenitým, zbaveným kyslíku, byla pak znovu zahřáta a řízeným ochlazením byl její obsah převeden na vysoce čisté sklo.

Příklad 2

12 g selenidu arsenitého a přibližně 2 g kusového uhlíku bylo zataveno v desoxidační části dělené křemenné ampule ve vakuu $133,3 \cdot 10^{-5}$ Pa. Tavenina byla zahřívána při teplotě 1073 K po dobu 8 hodin, za občasného míchání. Po skončení desoxidace byl selenid arsenitý předestilován do pracovní části ampule bez kusového uhlíku. Desoxidační část ampule s kusovým uhlíkem byla pak v místě zúžení odtavena. Pracovní část byla pak znovu zahřívána a její obsah byl řízeným ochlazením převeden na vysoce čisté sklo.

Příklad 3

6 g kadmia a tomu odpovídající množství selenu a chloridu chromitého ve stechiometrických poměrech 4:4:2 a 2 g kusového uhlíku bylo zataveno v desoxidační polovině dělené křemenné ampule ve vakuu $133,3 \cdot 10^{-5}$ Pa. Směs byla pozvolna zahřívána na teplotu 1153 K, přičemž proběhla její syntéza a vznikl roztok selenidu chromitokademnatého v tavenině chloridu kademnatého. Tento roztok budoucího krystalického chalkogenidu byl na teplotě 1153 K držen po dobu 8 hodin. Obsah ampule byl občas promíchán. Po skončení desoxidace byla tavenina přelita do pracovní části ampule a desoxidační část ampule s kusovým uhlíkem byla ve zúženém místě odtavena. V pracovní části ampule byly pak již známým způsobem připraveny krystaly vysoce čistého selenidu chromitokademnatého.

Výše uvedenou metodu odstraňování kyslíku lze též použít pro jiné polovodivé materiály, v nichž uhlík může zredukovat kysličníky, které jsou v těchto materiálech obsaženy.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Způsob odstraňování kyslíku z chalkogenních polovodivých skel a krystalických chalkogenuidů, vyznačující se tím, že tavenina chalkogenního polovodivého skla a/nebo roztok chalkogenidu v tavenině budoucího krystalického chalkogenidu se vloží společně s kusovým uhlíkem do desoxidační části svisle nebo šikmo umístěné dělené křemenné ampule, vyčerpané na vakuum $133,3 \cdot 10^{-5}$ Pa, zahřívá se při teplotě 973 až 1153 K po dobu 8 až 12 hodin, pak se od kusového uhlíku oddělí buď sublimací, předestilováním, nebo překlopením dělené křemenné ampule a prolitím její sušenou částí do pracovní části, a nakonec se desoxidační část ampule s uhlíkem ve sušeném místě odtaví.