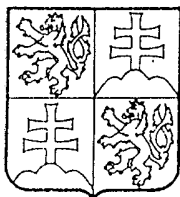


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 2138-89.K
(22) Přihlášeno 07 04 89

(40) Zveřejněno 13 12 89
(45) Vydáno 04 07 91

270 794

(11)

(13) B1

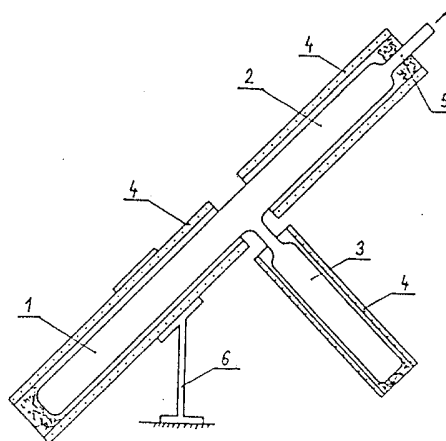
(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 19/02

(75) Autor vynálezu WACHTL ZDENĚK, OHRAZENICE

(54) Způsob čištění selenu od nečistot na koncentrační úrovni ppm a zařízení k provádění tohoto způsobu

(57) Čištění se provádí destilací za sníženého tlaku. Řešení vymezuje teplotní režimy a tlaky v jednotlivých komorách. Jsou odstraňovány nečistoty těkavější a méně těkavé než selen, obsažené v koncentračních úrovních ppm během jedné operace. Zařízení sestává ze tří komor, varné (1), kondenzační (2) a jímací (3) vytvořených skleněnými ampulemi a opatřených samostatným regulovatelným topením (4). Systém komor je pomocí držáku (6) upevněn otočně v určeném sklonu. Vyčištěný selen je vhodný pro použití v polovodičové technice, infračervené optice a optoelektronice.



Vynález se týká způsobu a zařízení k čištění selenu od nečistot na koncentrační úrovni ppm, zejména od kyslíku, kyslíkatých sloučenin selenu a selenidů kovů, na čistotu požadovanou pro použití v polovodičové technice, infračervené optice a optoelektronice. Nečistoty obsažené v selenu, zejména kyslíkaté nečistoty, způsobují při jeho aplikaci v materiálech pro infračervenou optiku a optoelektroniku zhoršení fyzikálních vlastností, projevující se zejména snížením propustnosti v oblasti 10,6 μm a v materiálech pro polovodičovou techniku způsobují změnu vodivosti.

Nejpoužívanější způsob k odstranění povrchových oxidů a vlhkosti ze selenu je žíhání selenu při teplotě 300 až 330 $^{\circ}\text{C}$ a tlaku 10^{-1} až 10^{-5} Pa, který popsal například J. A. Savage, P. J. Webber, A. M. Pitt: J. Mater. Sci 13, 859 (1978), A. Felta, D. Linke, B. Voigt: Z. Chem. 20, 81 (1980).

Žíhání za sníženého tlaku je účinné, pokud selen obsahuje nečistoty pouze na povrchu, neboť oxid selenu má podstatně vyšší tenzi páry než selen, lze jej tedy dobře oddělit. Metoda je podstatně méně účinná pro odstranění oxidů obsažených uvnitř materiálu.

Další způsob je zahřívání selenu v proudu vodíku při teplotě 300 $^{\circ}\text{C}$. Redukce oxidických příměsí je účinnější, ale nevýhodou je vnesení vodíku do materiálu. Vodík lze pak odstranit destilací selenu v atmosféře chloridu selenu, jak uvádí A. R. Hilton, D. J. Hayes, M. D. Rechten: J. Non-Crystal Solids 17, 319 (1975). Po odžíhání za sníženého tlaku může následovat destilace selenu za sníženého tlaku přímo nebo přes křemennou fritu do syntézní ampule. Teplota destilace se uvádí v rozmezí 500 až 700 $^{\circ}\text{C}$. Destilací za sníženého tlaku sice lze odstranit i příměšové částice obsažené uvnitř materiálu, avšak s nižší účinností, neboť při uvedených teplotách dochází ke strhávání nečistot s vyšší teplotou varu než selen do předdestilovaného selenu. K odstranění netěkavých příměsí je známá rovnovážná destilace v zařízeních s horizontálním nebo vertikálním uspořádáním v rozmezí tlaků 10^{-1} až 10^{-5} Pa při teplotách 300 až 700 $^{\circ}\text{C}$, kdy varný prostor od kondenzačního prostoru může být oddělen fritou.

Nevýhodou dosavadního stavu je, že žádný z uvedených způsobů neodstraňuje všechny nečistoty, a je nutno použít kombinace těchto postupů. Mimo to účinnost těchto způsobů není pro účely uplatnění v polovodičové technice, infračervené optice a optoelektronice postačující.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob čištění selenu od nečistot na koncentrační úrovni ppm, zejména od kyslíku, kyslíkatých sloučenin selenu a selenidů kovů, destilací selenu za sníženého tlaku podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se destilace provádí v zařízení, sestávajícím ze vzájemně propojených komor, varné, kondenzační a jímací tak, že po naplnění varné komory selenem určeným k čištění se systém komor evakuuje na tlak $6 \cdot 10^{-1}$ až $15 \cdot 10^{-5}$ Pa a současně se ohřívá kondenzační a jímací komora na teplotu vyšší, než je teplota varu nečistot těkavějších než selen a nižší, než je teplota varu selenu. Teplota ve varné komoře se postupně zvyšuje na teplotu tání selenu a dále na teplotu varu selenu při aktuálním tlaku. Po dosažení teploty varu selenu se zvýší teplota v jímací komoře na teplotu o 20 až 50 $^{\circ}\text{C}$ vyšší, než je teplota varu selenu, a po oddestilování nečistot těkavějších než selen, po 15 až 20 min., se sníží teplota v jímací a kondenzační komoře pod teplotu varu selenu. Tento stav se udržuje do konce destilace selenu.

Zařízení se skládá ze tří komor, varné, kondenzační a jímací, vytvořených skleněnými ampulami a opatřených samostatným odporovým topením a regulací teploty. Varná a kondenzační komora mají společnou podélnou osu a jsou vzájemně propojeny. Na spodní části kondenzační komory je napojena jímací komora, jejíž osa se protíná s osou varné a kondenzační komory a svírají úhel $90 \pm 45^{\circ}$. V horní části kondenzační komory je hrdlo určené pro plnění selenu do varné komory a pro připojení na vakuové čerpací zařízení, opatřené vymrazovacím zařízením. Systém komor je upevněn otočně v držáku pod určitým sklonem vůči vodorovné rovině tak, že hladina selenu ve varné komoře je níže než nátok do jímací komory.

Selen vyčištěný způsobem podle vynálezu je použitelný v kombinaci s prvky o čistotě 6 N a více, například s arsenem, antimonem a germaniem pro přípravu výchozí suroviny pro uplatnění v polovodičové technice, infračervené optice a optoelektronice. Surovina je dále dotována podle účelu užití na binární (As_2Se_3 , As_2Se_2 , Sb_2Se_3 , GeSe , GeSe_2), ternární ($\text{As}_{15}\text{Se}_{55}\text{Ge}_{30}$, $\text{Sb}_{15}\text{Se}_{60}\text{Ge}_{55}$) a kvarterní ($\text{As}_{13}\text{Se}_{27}\text{Te}_{30}\text{Ge}_{30}$) sloučeniny. Další výhodou uvedeného způsobu je oddělení nečistot těkavějších než selen i méně těkavých než selen během jednoho procesu a v jednom zařízení.

Na výkresu je schematicky znázorněno příkladné provedení zařízení k čištění selenu způsobem podle vynálezu.

Zařízení se skládá z varné komory 1, kondenzační komory 2 a jímací komory 3. Každá z těchto komor je opatřena samostatným odporovým topením 4 s regulací teploty. Komory jsou tvořeny ampulemi z křemenného skla, přičemž varná komora 1 a kondenzační komora 2 mají společnou podélnou osu a jsou vzájemně propojeny. Na spodní části kondenzační komory je napojena jímací komora 3, jejíž osa se protíná s osou varné a kondenzační komory a svírájí úhel 90° . Horní část kondenzační komory 2 je opatřena hrdlem 5, určeným pro vložení vsázky selenu určeného k čištění a pro připojení na vakuové čerpací zařízení, opatřeného vymrazovacím zařízením s kapalným dusíkem. Systém komor je upevněn otočně v držáku umožňujícím při nasypávání selenu nastavení jímací komory nad varnou komoru, aby nedošlo při plnění k vniknutí selenu určeného k čištění do jímací komory. Při čistícím procesu svírá podélná osa varné a kondenzační komory s vodorovnou rovinou úhel 50° .

Příklad

Funkce zařízení je objasněna na konkrétním příkladu čištění selenu obchodní jakosti o čistotě 5 N, v množství 1 000 g.

Po naplnění selenu určeného k čištění do varné komory 1 se systém komor evakuuje na počáteční tlak $6 \cdot 10^{-1}$ Pa. Současně se ohřívá kondenzační a jímací komora 2, 3 na teplotu vyšší, než je teplota varu nečistot těkavějších než selen a nižší, než je teplota varu selenu. Teplota ve varné komoře 1 se zvyšuje na teplotu tání selenu a dále na teplotu varu selenu při aktuálním tlaku. V této fázi dochází k roztavení selenu a k úniku nečistot, zejména kyslíkatých sloučenin selenu absorbovaných na povrchu. Po roztavení selenu se odpařují příměsi těkavější než selen, obsažené v tavenině, odcházejí z kondenzační komory 2 hrdlem 5 a kondenzují ve vymrazovacím zařízení vakuového čerpacího systému. Po dosažení teploty varu selenu se zvýší teplota v jímací komoře 3 na teplotu o 30°C vyšší, než je teplota varu selenu. V této fázi odcházejí zbývající nečistoty těkavější než selen s blízkou teplotou varu selenu, současně se odpařuje selen, kondenzuje v kondenzační komoře 2, stéká do jímací komory 3, kde se znovu odpařuje a cirkuluje mezi kondenzační a jímací komorou. Po 20 min, což je doba potřebná k odpaření zbývajících těkavějších nečistot při vsázce v množství 1 000 g, se sníží teplota jímací komory 3 pod teplotu varu selenu, takže zkondenzovaný selen zůstává v jímací komoře 3 v kapalném stavu. Tyto teploty se udržují do ukončení destilace selenu. Nečistoty s vyšší teplotou varu než selen zůstávají jako zbytek ve varné komoře 1. Destilace je řízena tak, že je oddestilováno 80 až 100 g selenu za hod.

Takto vyčištěný selen byl použit k syntéze s arsenem o čistotě 6 N na selenid arsenitý As_2Se_3 , což je základní surovina k přípravě chalkogenidových skel.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění selenu od nečistot na koncentrační úrovni ppm, zejména od kyslíku, kyslíkatých sloučenin selenu a selenidů kovů, destilací za sníženého tlaku vyznačený tím, že se destilace provádí v zařízení, skládající se ze vzájemně propojených komor varné, kondenzační a jímací, přičemž po naplnění varné komory selenem určeným k vyčištění se systém komor evakuuje na tlak $6 \cdot 10^{-1}$ až $15 \cdot 10^{-5}$ Pa, současně se ohřívá kondenzační a jímací komora na teplotu vyšší, než je teplota varu nečistot těkavějších než selen a nižší, než je teplota varu selenu, pak se teplota ve varné komoře postupně zvyšuje na teplotu tání selenu a dále na teplotu varu selenu při aktuálním tlaku a po dosažení teploty varu selenu se teplota v jímací komoře zvýší na teplotu o 20 až 50 °C vyšší, po 15 až 20 min se sníží teplota kondenzační a jímací komory pod teplotu varu selenu a tento stav se udržuje do konce destilace selenu.
2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1, vyznačené tím, že se skládá z varné komory (1), kondenzační komory (2) a jímací komory (3), které jsou vytvořeny skleněnými ampulemi a opatřeny samostatným odporovým topením (4) s regulací teploty, přičemž varná komora a kondenzační komora mají společnou podélnou osu a jsou vzájemně propojeny a na spodní části kondenzační komory je napojena jímací komora, jejíž osa se protíná s osou varné a kondenzační komory a svírají úhel $90 \pm 45^\circ$, horní část kondenzační komory je opatřena hrdlem (5) pro plnění selenu a pro připojení na vakuové čerpací zařízení opatřené vymrazovacím zařízením a systém komor je upevněn otočně v držáku (6) se sklonem vůči vodorovné rovině tak, že hladina selenu ve varné komoře je níže než nátok do jímací komory (4).

1 výkres

CS 270794 B1

