ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262 039

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 06 87
(21) PV 4755-87.E

(51) Int. Cl.[4]
C 30 B 29/12,
C 30 B 23/00

(40) Zveřejněno 15 07 88
(45) Vydáno 2.1.1990

(75)
Autor vynálezu

BARTA ČESTMÍR ing.,
PAVLÍČEK ZDENĚK ing. CSc.,
HEJL MILAN ing.,
BARTA ČESTMÍR ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy výchozí suroviny pro růst monokrystalů z plynné fáze

Čistota výchozí suroviny je jednou z hlavních podmínek pro růst vysoce kvalitních monokrystalů a současně ovlivnuje i řadu jejich fyzikálních vlastností. Navržený způsob přípravy je prováděn v soustavě dvou souosých ampulí propojených spojovacím členem, kde vlivem prostorově a časově proměnného teplotního gradientu dochází k jednotlivým resublimacím suroviny v po sobě následujících dílčích úsecích první ampule soustavy ampulí. Jednotlivé dílčí úseky jsou od sebe v průběhu dílčích sublimací hermeticky oddělovány zkondenzovanou výchozí surovinou. Po přesublimování suroviny do druhé ampule soustavy souosých ampulí a po jejím oddělení, lze tuto druhou ampuli využít přímo jako růstovou ampuli. Monokrystaly vypěstované z takto připravené výchozí suroviny vykazují reprodukovatelně lepší výsledky než při použití jiných způsobů sublimace.

262 039

Vynález se týká způsobu přípravy výchozí suroviny pro růst krystalů sublimací z plynné fáze, například halogenidů rtuti.

Špičkové aplikace ve vědě a technice si vyžadují stále dokonalejší a kvalitnější krystalické materiály. Hlavním požadavkem přitom je jejich dokonalá vnitřní struktura, bez nežádoucích defektů krystalové mřížky a nežádoucích nečistot. Aby mohl být tento náročný požadavek splněn, je nutno věnovat mimo jiné mimořádnou pozornost čistotě výchozí suroviny pro růst monokrystalů.

Jedním, technicky vysoce perspektivním monokrystalem, je kalomel - chlorid rtuťný Hg_2Cl_2, který vykazuje mimořádné optické a akustickooptické vlastnosti. Šíře aplikací v této oblasti je však limitována jeho kvalitou a je dána, mimo jiné, také čistotou výchozí suroviny. Například kalomel určený pro analytické účely může obsahovat až 1,02 hmotnostních procent netěkavých látek a nejvýše 0,01 hmotnostních procent chloridu rtuťnatého a síranů. Tato čistota je však pro výrobu vysoce kvalitních monokrystalů kalomelu nedostatečná.

Podobně je tomu i u monokrystalů jodidu rtuťnatého HgJ_2, které se jeví jako vysoce perspektivní detektory rtg a gama záření, avšak jejich praktické využití v širokém měřítku je negativně ovlivněno i nedostatečnou čistotou výchozí suroviny, respektive technologickým postupem její přípravy. Čistota výchozí suroviny má kromě toho rovněž vliv na rychlost růstu monokrystalu, na jeho morfologii, optickou propustnost, rozptyl světla při průchodu světelného paprsku a jiné základní funkční vlastnosti.

Například pro čištění kalomelové suroviny je známa vícekomorová, čtyř- až šestikomorová destilační kolona z pyrexového skla,

která je předem čištěná směsí kyseliny fluorovodíkové a chromové. Poté je do první komory v koloně vložena surovina - chlorid sodný Hg_2Cl_2 a při současném zahřívání je pak kolona evakuována a zatavena. V teplotním gradientu pece je surovina destilována postupně z prvé komory do druhé, ze druhé do třetí a tak dále, až nakonec zkondenzuje v poslední komoře. Mezi jednotlivými komorami je vždy úzká spojovací trubička, kterou je možno po oddestilování suroviny do následující komory zatavit. Z poslední komory je surovina vyjmuta a je připravena k naplnění do vlastní růstové ampule z křemenného skla.

V praxi se však ukazuje, že čistota takto připravené suroviny není pro technicky nejzajímavější aplikace dostatečná a rovněž celkové uspořádání kolony je zbytečně komplikované. Kromě toho je nutné přečištěnou surovinu vyjmout z kolony a před jejím vložením do růstové ampule je znovu kontaminována nečistotami z vnějšího ovzduší. Navíc dochází k difúzi nečistot všech cizích iontů ze stěn kolony vyrobené z pyrexového skla do kalomelu.

Jinou známou metodou čištění, zejména halogenidů rtuti, je způsob, kdy výchozí halogenid rtuťný je vpraven do první ampule soustavy dvou souosých ampulí propojených spojovacím členem. Nečistoty ze soustavy ampulí byly předem odstraněny chemickou a termickou cestou, po vyčerpání vzduchu a zahřátí se oba konce soustavy ampulí zataví a soustava se upevní do prostoru se třemi různými teplotními pásmy, která zajišťují proces sublimace vložené suroviny z první ampule do druhé ampule soustavy. Případně lze zajistit i několikeré opakování sublimace z jedné ampule do druhé. Po oddělení obou ampulí ze soustavy se z druhé ampule s halogenidem rtuťným vyčerpá vzduch a ampule se zataví. Tento způsob má zásadní nevýhodu v tom, že při více než jedné sublimaci je nutné čištěný

halogenid rtuti sublimovat znovu opačným směrem do původního výchozího prostoru první ampule, který je však již znečištěn netěkavými látkami - nečistotami po první sublimaci. Halogenid rtuti se tak zpětně znečišťuje a opakované sublimace tak ztrácejí svůj význam. V praxi se dále ukázalo, že evakuování ampule s halogenidem rtuťným, případně jinou zpracovanou surovinou, při teplotě v rozmezí od 20 °C do 150 °C není dostatečné, neboť chemicky a fyzikálně vázaná voda v prostoru ampule za těchto podmínek není spolehlivě a dokonale odstraněna.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy výchozí suroviny pro růst monokrystalů z plynné fáze podle vynálezu. Podstatou vynálezu je, že výchozí surovina je vložena do první ampule soustavy dvou souosých ampulí propojených spojovacím členem, která je při teplotě v rozmezí od 20 °C do 300 °C kontinuálně evakuována a po uzavření vstupního otvoru soustavy souosých ampulí probíhá postupná, vícenásobná resublimace výchozí suroviny z jednoho dílčího úseku do následujícího dílčího úseku první ampule soustavy ampulí ve směru ke spojovacímu členu, přičemž jednotlivé resublimace jsou časově a prostorově řízeny teplotním gradientem v rozmezí od 1 °C/cm do 100 °C/cm, přitom jednotlivé dílčí úseky první ampule jsou od sebe v průběhu sublimačního procesu hermeticky oddělovány zkondenzovanou výchozí surovinou, přičemž z posledního dílčího úseku první ampule je zpracovaná surovina přesublimována přes spojovací člen do druhé ampule soustavy ampulí, v níž je zahřívána při nižší teplotě, než je teplota sublimace výchozí suroviny, přičemž první ampule soustavy souosých ampulí je temperována při nižší teplotě, než je teplota druhé ampule soustavy a poté je surovina ve druhé ampuli uzavřena zatavením,

načež je tato druhá ampule mechanicky oddělena, případně odtavena. Případně lze ještě provést reevakuaci druhé ampule soustavy souosých ampulí před nebo po jejím oddělení.

Způsob přípravy výchozí suroviny pro růst monokrystalů podle vynálezu je výhodný v tom, že přečišťovaná surovina je trvale, od okamžiku kdy je vložena do soustavy ampulí a po jejich zatavení, uzavřena v prostoru ampule, aniž přišla do styku s vnějším prostředím před vlastním růstem monokrystalu. Přečišťovaná surovina je podrobena vícenásobné resublimaci, přitom jednotlivé etapy sublimace jsou od sebe odděleny vlastní zkondenzovanou tuhou fází. Druhá ampule soustavy po zatavení a oddělení slouží jako vlastní růstová ampule. Monokrystaly, například chloridu rtuťného, vypěstované z takto připravené suroviny mají vysokou optickou jakost, nevykazují Tyndallův efekt a neobsahují vnitřní nehomogenity. Jsou proto vhodné pro využití pro nejnáročnější aplikace, například pro výrobu akustooptických funkčních elementů a podobně.

Pro lepší pochopení způsobu přípravy výchozí suroviny podle vynálezu je uveden přiložený výkres, který vysvětluje postup jednotlivých dílčích resublimací v soustavě ampulí spojených spojovacím členem po vložení výchozí suroviny, zahřátí a současném evakuování a konečné zatavení vstupního otvoru soustavy souosých ampulí.

Na výkrese jsou uvedeny čtyři fáze postupné resublimace vložené výchozí suroviny v závislosti na průběhu teplotního gradientu v jednotlivých dílčích úsecích a_n první ampule ze soustavy ampulí. Před vložením suroviny do ampule je vhodné celý její vnitřní objem vyčistit kyselinou dusičnou a kyselinou fluorovodíkovou. Pak se ampule propláchne redestilovanou vodou a žíháním se zbaví vlhkosti a vázané vody. Po vložení výchozí suroviny je vnitřní prostor ampule

za současného zahřívání evakuován. Po zatavení evakuované ampule na jejím levém konci je výchozí surovina z prvního úseku v časově a prostorově řízeném teplotním gradientu pozvolna resublimována do druhého úseku tak, že se odpařuje z pravého konce prvého úseku postupně k jeho levému konci a kondenzuje ve druhém úseku, rovněž nejprve na jeho pravém konci až jej postupně vyplní směrem doleva celý. Obdobně se resublimace opakuje ze druhého úseku do třetího a tak dále. Zkondenzovaný blok suroviny přitom vždy přirozeně hermeticky odděluje levou - "nečistou" - část ampule od prvé - "čisté" - části. Pracovní teploty jsou voleny v rozmezí od 300 °C do 500 °C a teplotní gradienty v rozmezí od 1 °C/cm až do 100 °C/cm a rychlost posuvu teplotního gradientu podél ampule je volena v rozmezí 1 mm/hod až 41 mm/hod. Geometrické rozměry soustavy ampulí nejsou rozhodující, délka první ampule soustavy je volena podle množství vložené suroviny a průměru ampule. Z posledního dílčího úseku první ampule soustavy ampulí přesublimuje nakonec surovina přes spojovací člen do druhé ampule soustavy. Zde může být surovina alternativně znovu zahřívána při nižší teplotě než je teplota sublimace suroviny, přičemž první ampule soustavy je temperována níže, než je teplota druhé ampule soustavy, čímž se surovina zbaví případných nečistot, které jsou těkavější než vlastní surovina. Poté se spojovací člen zataví a druhá ampule se surovinou se mechanicky oddělí a slouží jako vlastní růstová ampule.

V praxi byla s výhodou odzkoušena dodatečná reevakuace druhé ampule soustavy na konci celého popsaného postupu, jejímž účelem bylo zbavit vnitřní prostor růstové ampule případných vedlejších plynných produktů. Reevakuaci je zvlášť vhodné provést tak, aby se ve vnitřním prostoru neporušilo dané vakuum a surovina se tak

nedostala do styku s vnějším ovzduším.

Způsob přípravy výchozí suroviny se plně osvědčil u halogenidů rtuti i u jiných sublimujících látek jako je sulfid kademnatý nebo telurid kademnatý. Konkrétní výsledky jsou uvedeny v následujících příkladech.

Příklad 1

Do vyčištěné a vyžíhané křemenné soustavy ampulí bylo vloženo 300 g práškového chloridu rtuťného Hg_2Cl_2 čistoty 99,5 %. Soustava ampulí byla složena z první ampule délky 400 mm, druhé ampule délky 250 mm a spojovací člen měl délku 50 mm a vnitřní průměr 3 mm, vnější průměr ampulí 30 mm. Soustava ampulí byla připojena na vývěvu a současně zahřívána při teplotě 150 °C po dobu 2,5 hodiny a při teplotě 250 °C po dobu jedné hodiny. Po zatavení evakuované soustavy ampulí na jejím levém vstupním konci byla surovina resublimací soustředěna do prvního úseku ampule a odsud postupně do všech pěti dílčích úseků první ampule soustavy až nakonec spojovacím členem do druhé ampule soustavy. Ve všech etapách byla zvolena pracovní teplota v rozmezí od 300 °C do 500 °C, v úseku druhé ampule soustavy byla surovina nakonec zahřívána při teplotě 200 °C po dobu jedné hodiny, přičemž v úseku první ampule soustavy byla udržována teplota 170 °C. Takže přesublimovaný chlorid rtuťný se zbavil případných látek těkavějších než vlastní surovina. Nakonec byla soustava ampulí reevakuována, spojovací člen byl zataven a druhá ampule oddělena a použita pro vlastní růst monokrystalu. Získaný monokrystal byl vysoké kvality, bez Tyndallova efektu a vnitřních nehomogenit. Obash nečistot, jako hliníku, hořčíku, mědi, železa a vápníku byl menší než 10^{-7} molekulárních procent. Sloučeniny arzénu, cínu, manganu, olova, sodíku, stříbra a zinku nebylo již možno spektrometricky zjistit.

Příklad 2

Do soustavy ampulí bylo vloženo 300 g práškového bromidu rtuťného čistoty 99,1 %. Délka první ampule byla 500 mm, délka druhé ampule 250 mm, délka spojovacího členu 50 mm, jeho vnitřní průměr 3 mm, vnější průměr ampulí 25 mm. Po připojení na vývěvu byla soustava ampulí zahřívána 2,5 hodiny při teplotě 125 °C a 1 hodinu při teplotě 200 °C. Další postup obdobný jako v příkladě 1 při pracovní teplotě v rozmezí od 250 °C do 400 °C. Přesublimovaná surovina byla ve druhé ampuli soustavy nakonec zahřívána při teplotě 160 °C po dobu jedné hodiny, teplota v první ampuli byla udržována na 120 °C. Poté byl spojovací člen zataven a druhá ampule oddělena od soustavy souosých ampulí. Nakonec byla druhá ampule reevakuována a znovu uzavřena zatavením, aniž došlo k porušení stávajícího vakua. Získaný monokrystal byl vysoké kvality.

Příklad 3

Do soustavy ampulí bylo vloženo 300 g práškového jodidu rtuťného čistoty 99,3 %. Délka první i druhé ampule byla 200 mm, spojovací člen stejný jako v předchozích příkladech, vnější průměr ampulí byl 15 mm. Po připojení na vývěvu byla soustava ampulí vyhřívána 2,5 hodiny na teplotě 80 °C a jednu hodinu na teplotě 130 °C. Další postup obdobný jako u příkladu 1 při pracovní teplotě v rozmezí od 200 °C do 250 °C. Nakonec byla surovina ve druhé ampuli zahřívána při teplotě 135 °C po dobu jedné hodiny, přitom v první ampuli byla udržována teplota 100 °C. Získaný monokrystal byl vysoké kvality.

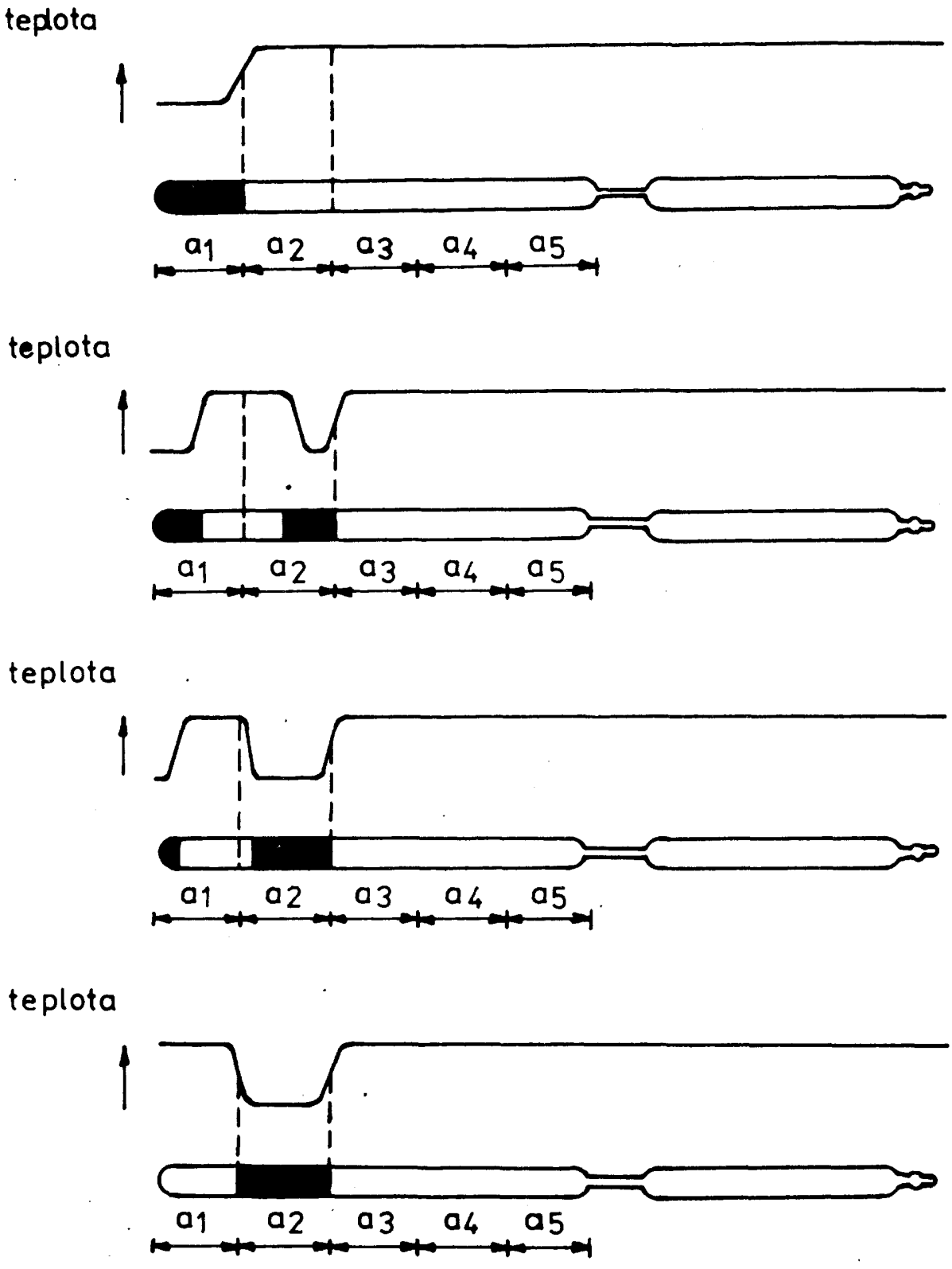
Příklad 4

Do soustavy ampulí bylo vloženo 300 g práškového jodidu rtuťnatého čistoty 99 %. Délka první ampule byla 100 mm, délka druhé ampule 50 mm, vnější průměr ampulí 10 mm, spojovací člen stejný jako v předchozích příkladech. Po připojení na vývěvu byla soustava ampulí vyhřívána 2,5 hodiny na teplotě 75 °C a jednu hodinu při teplotě 100 °C. Další postup obdobný jako u příkladu 1 při pracovní teplotě v rozmezí 150 °C až 200 °C. Nakonec byla přesublimovaná surovina zahřívána ve druhé ampuli soustavy při teplotě 100 °C po dobu jedné hodiny a první ampule byla udržována na teplotě 75 °C. Získaný monokrystal byl vysoké kvality.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy výchozí suroviny pro růst monokrystalů z plynné fáze, vyznačující se tím, že výchozí surovina je vložena do první ampule soustavy dvou souosých ampulí propojených spojovacím členem, která je při teplotě v rozmezí od 20 °C do 300 °C kontinuálně evakuována, a po uzavření vstupního otvoru soustavy souosých ampulí probíhá postupná vícenásobná resublimace výchozí suroviny z jednoho dílčího úseku do sousedního dílčího úseku první ampule soustavy dvou souosých ampulí ve směru ke spojovacímu členu, přičemž jednotlivé resublimace jsou časově a prostorově řízeny teplotním gradientem v rozmezí od 1 °C/cm do 100 °C/cm, přitom jednotlivé dílčí úseky první ampule soustavy souosých ampulí jsou od sebe v průběhu sublimačního procesu hermeticky oddělovány zkondenzovanou výchozí surovinou, přičemž z posledního dílčího úseku první ampule je zpracovaná surovina přesublimována přes spojovací člen do druhé ampule soustavy dvou souosých ampulí, v níž je zahřívána při nižší teplotě než je teplota sublimace výchozí suroviny, přičemž první ampule soustavy je temperována při nižší teplotě než je teplota druhé ampule soustavy a poté je surovina ve druhé ampuli uzavřena zatavením, načež je druhá ampule soustavy dvou souosých ampulí mechanicky oddělena, případně odtavena.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že po přesublimování zpracované suroviny do druhé ampule soustavy dvou souosých ampulí se provede popřípadě reevakuace druhé ampule před nebo po jejím oddělení.

1 výkres



Vytiskly Moravské tiskařské závody,
střed. 11 100, tř.Lidových milicí 3, Olomouc Cena: 2,40 Kčs