



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 10 16 (P. 233462)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 08 16

Opis patentowy opublikowano: 1987 01 31

Int. Cl.¹

C01B 19/04

Twórca wynalazku: Witold Piga

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania kryształów tellurku cynku

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kryształów tellurku cynku stosowanego w przemyśle elektronicznym, zwłaszcza do wytwarzania okien przepuszczalnych dla promieniowania podczerwonego, elektrooptycznych modulatorów promieniowania laserów emitujących w podczerwieni, światłoczułych warstw widikonów i struktur elektroluminescencyjnych.

Znany sposób wytwarzania tellurku cynku z ciekłego stopu opisany w Journal of Crystal Growth, 20 283—291 (1973) polega na prowadzeniu krystalizacji tellurku cynku ze stopu o wyjściowym składzie stechiometrycznym znajdującego się w tyglu pod bardzo wysokim ciśnieniem gazu obojętnego. Wadą tego sposobu jest destechiometryzacja stopu wyjściowego w czasie procesu krystalizacji. Stop zostaje tu wzbogacony w niekontrolowany nadmiar telluru na skutek silnie selektywnej dyfuzji składników stopu do atmosfery gazu obojętnego.

Znany jest sposób polegający na wprowadzaniu w powyżej opisanym sposobie hermetyzacji cieczowej przez zastosowanie warstwy ciekłego B_2O_3 dla zmniejszenia emisji par ciekłego stopu. Sposób ten — jak opisano w Journal of Electrochemical Society of America 117, 2, 41C—47C (1970) — stwarza szereg trudności technicznych związanych z dużą rozpuszczalnością B_2O_3 w ciekłym tellurku cynku.

Wadą sposobu krystalizacji z ciekłego stopu

2

o wyjściowym składzie stechiometrycznym jest konieczność prowadzenia dwu cykli technologicznych, jednego dla syntezy związku, a drugiego dla procesu krystalizacji. W sposobie tym używa się więc wstępnie zsyntezowanego tellurku cynku, który na ogół jest silnie zanieczyszczony.

Znany sposób wytwarzania tellurku cynku opisany w Biuletynie WAT 22, 9, 61—64 (1973) i w Journal of Crystal Growth 28 29—35 (1975), polega na użyciu składników dających z założenia stop niestechiometryczny. Składnikiem nadmiarowym jest tu tellur, który obniża temperaturę topnienia związku. Sposób umożliwia zrealizowanie syntezy związku z czystych pierwiastków i krystalizację tellurku cynku z uzyskanego stopu w jednym cyklu technologicznym. Wadą tego sposobu jest sukcesywny wzrost koncentracji składnika nadmiarowego w czasie postępującej krystalizacji. Powstają tu zaburzenia frontu krystalizacji na skutek występowania zjawiska przesycenia stężeniowego, które narzucają bardzo powolne prowadzenie krystalizacji. Następuje również przy tym sposobie negatywne zjawisko tzw. krystalizacji pasażynicznej.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania kryształów tellurku cynku z ciekłego stopu eliminującego wady powyżej opisanych sposobów.

Zostało to rozwiązane, według wynalazku, w ten sposób, że stop otrzymany z telluru i cynku, uży-

tych w stosunku wagowym od $\frac{70,5}{29,5}$ do $\frac{74,5}{25,5}$,
 albo z tellurku cynku i telluru użytych w stosun-
 ku wagowym od $\frac{87,2}{12,8}$ do $\frac{75,1}{24,9}$ przez ich stopie-

nie w odpompowanej od powietrza i zatopionej
 ampule zaopatrzonej w pojemnik, ochładza się do
 temperatury jego krystalizacji. Natomiast przez
 cały okres krystalizacji stopu część ampuly z po-
 jemnikiem, w której gromadzą się pary tellurku,
 podgrzewa się do temperatury w granicach od
 1163 K do 1233 K w ten sposób, że pary nadmia-
 ru telluru kondensują się w pojemniku.

Sposób według wynalazku zapewnia utrzymywa-
 nie się przez cały okres krystalizacji stałego składu
 stopu wyjściowego. Umożliwia to prowadzenie kry-
 stalizacji z prędkością prawie dwukrotnie większą
 bez występowania zjawiska przesycenia stężenio-
 wego i związanych z nim zaburzeń ciągłości fron-
 tu krystalizacji. W sposobie według wynalazku nie
 występuje też przemieszczanie się i deformacja
 frontu krystalizacji, powodujące zjawisko krystalizacji
 pasożytniczej.

Sposobem tym uzyskuje się kryształy tellurku
 cynku o wysokich parametrach technicznych.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony na przy-
 kładzie wykonania z powołaniem się na rysunek,
 który przedstawia ogólny uproszczony schemat
 urządzenia do wytwarzania kryształów tellurku
 cynku sposobem według wynalazku.

Tellur i cynk o czystości 6N, naważone w sto-
 sunku wagowym $\frac{72,5}{27,5}$ umieszcza się w ampule

kwarcowej 1 wyposażonej w wewnętrzny pojem-
 nik 2. Do zaczepów na ściankach ampuly przy-
 twierdza się dwie giętke termopary 3 i 4. Termo-
 para 3 wskazuje temperaturę na poziomie ostrza
 ampuly 1, a termopara 4 służy do regulacji tem-
 peratury strefy pojemnika 2. Ampulę 1 odpompo-
 wuje się od powietrza, zatapia i instaluje w piecu
 5 o dwu strefach grzejnych dolnej b i górnej a.
 W dolnej strefie b pieca 5 znajduje się termopara
 regulacyjna 6. Wewnątrz pieca 5 ampulę 1 spręga
 się mechanizmem pociągowym 7.

Następnie ustala się temperaturę dolnej strefy b
 pieca 5 około 10 K powyżej temperatury krzepnię-
 cia wsadu w ampule 1, zaś temperaturę strefy a
 w rejonie pojemnika 2 ustala się na poziomie
 1343 K, przy której nie następuje transfer nadmia-
 rowego telluru. Po okresie homogenizacji stopu
 uruchamia się przesuw ampuly 1, co powoduje ob-
 niżenie temperatury wokół jej ostrza. Przy tem-
 peraturze ostrza ampuly 1 w granicach 1448 K, na-
 stępuje wydzielanie się fazy krystalicznej ze stopu.
 W tym momencie obniża się temperaturę strefy a
 w rejonie pojemnika 2 do wartości 1208 K, którą
 utrzymuje się przez cały czas procesu krystalizacji.
 Postępująca krystalizacja powoduje wzrost kon-
 centracji telluru w całym stopie i prężności jego
 par nad stopem do wartości przewyższającej rów-
 nowagową prężności par czystego telluru w tem-
 peraturze strefy pojemnika 2 wynoszącej 1208 K.
 W wyniku tego następuje kondensacja par telluru
 w pojemniku 2 i sukcesywny jego transfer ze sto-
 pu do pojemnika w miarę postępującej krystaliza-
 cji, co powoduje utrzymanie stałego składu stopu
 wyjściowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kryształów tellurku cynku
 z ciekłego stopu, znamienny tym, że stop otrzy-
 many z telluru i cynku użytych w stosunku wa-
 gowym od $\frac{70,5}{29,5}$ do $\frac{74,5}{25,5}$, albo z tellurku cynku

i telluru użytych w stosunku wagowym od $\frac{87,2}{12,8}$
 do $\frac{75,1}{24,9}$ przez ich stopienie w odpompowanej od
 powietrza i zatopionej ampule zaopatrzonej w po-
 jemnik, ochładza się do temperatury krystalizacji
 stopu, zaś część ampuly z pojemnikiem, w której
 gromadzą się pary telluru podgrzewa się do tem-
 peratury w granicach od 1163 K do 1233 K przez
 cały czas krystalizacji stopu w ten sposób, że pary
 nadmiaru telluru kondensują się w pojemniku
 ampuly.

