



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 7. VII. 1964 (P 105 117)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. IV. 1966

Kl. 12n 11/00

MKP C 01 g 11/00

UKD 661.848

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Bożena Gierdalska, mgr Witold Piga

Właściciel patentu: Przemysłowy Instytut Elektroniki, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania tellurku kadmu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tellurku kadmu w postaci drobnokrystalicznego proszku stosowanego do produkcji elementów półprzewodnikowych czułych na promieniowanie podczerwone.

Znane są sposoby otrzymywania drobnokrystalicznych chalkogenków to jest siarczków, selenków lub tellurków metali takich jak na przykład kadm, cynk, ołów itp.

Jeden z tych sposobów polega na wytrącaniu chalkogenków z roztworu soli odpowiednich metali działaniem gazowego chalkogenowodoru. Inny znany sposób polega na strącaniu chalkogenków z roztworów odpowiednich soli działaniem chalkogenu amonu lub potasu. Potrzebny w tym celu chalkogenu amonu lub potasu otrzymuje się przez redukcję sproszkowanego chalkogenu (siarki, selenu, telluru) pyłem glinowym w środowisku wody amoniakalnej, lub cynkiem w roztworze wodorotlenku potasu.

Związki uzyskane tymi sposobami zanieczyszczone są ubocznymi produktami dysocjacji i utleniania chalkogenowodoru bądź też chalkogenu amonu a także produktami utleniania i hydrolizy wytrąconego chalkogenu i dlatego nie pozwalają otrzymać fotooporników o dobrych właściwościach, gdyż na skutek powstawania produktów ubocznych otrzymany produkt główny nie wykazuje składu ilościowego odpowiadającego teoretycznemu.

2

Dotyczy to zwłaszcza sposobów otrzymywania selenków oraz tellurków, których skład znacznie odbiega od teoretycznego.

Znany jest również sposób otrzymywania tellurku kadmu na drodze bezpośredniej syntezy, przez stapianie oczyszczonego kadmu i telluru wziętych w odpowiednich proporcjach, jednakże tym sposobem uzyskuje się tellurek kadmu w postaci twardej polikrystalicznej, masy, którą następnie należy rozdrobnić co najczęściej jest związane z wprowadzaniem zanieczyszczeń zmieniających niekorzystnie własności fotooporników wytwarzanych przy użyciu takiego materiału.

Trudności wyżej wymienione usuwa sposób według wynalazku. Pozwala on na otrzymanie drobnokrystalicznego sproszkowanego tellurku kadmu o dużej czystości i składzie ilościowym bardzo zbliżonym do teoretycznego. Sposób ten polega na redukcji tellurynu kadmu wodorem w temperaturze zawartej w przedziale 550—650°C.

W celu uzyskania, tellurynu kadmu, sproszkowany tellur utlenia się do dwutlenku telluru (TeO_2) działaniem kwasu azotowego o stężeniu około 40%. Ponieważ zanieczyszczenia zawarte w tellurze pozostają w roztworze a nie przechodzą do tworzącego się dwutlenku telluru, można stosować tellur nieoczyszczony, co jest zaletą sposobu.

Otrzymany osad dwutlenku telluru odsącza się, przemywa i suszy, a następnie rozpuszcza się

w roztworze wodorotlenku potasu lub sodu, w wyniku czego otrzymuje się roztwór tellurynu potasu lub sodu. Z otrzymanego w ten sposób roztworu tellurynu sodu lub potasu przez wkraplanie roztworu soli kadmu, strąca się telluryn kadmu, który w postaci osadu opada na dno naczynia. Sól kadmu przed wkropleniem należy oczyścić z metali ciężkich jednym ze znanych sposobów stosowanych na przykład w technologii otrzymywania półproduktów do celów syntezy luminoforów.

Osad tellurynu kadmu odsącza się, przemywa, suszy a następnie przesiewa się przez gęstą gazę.

Uzyskany w ten sposób sproszkowany telluryn kadmu poddaje się redukcji gazem redukującym w podwyższonej temperaturze. Przy użyciu do redukcji wodoru najlepsze rezultaty uzyskuje się w przedziale temperatur 550—650°C.

Otrzymany w wyniku redukcji tellurek kadmu daje się łatwo roznosić i przesiewać przez gazę o drobnych oczkach. Otrzymany produkt jest szczególnie przydatny do wytwarzania fotooporników czułych na podczerwień.

Przykład. Do naczynia zawierającego 500 gramów sproszkowanego telluru wlewa się 7,5 litra kwasu azotowego o stężeniu 40%. Zawartość naczynia podgrzewa się i jednocześnie miesza, wskutek czego tellur utlenia się do dwutlenku telluru, który tworzy biały osad na dnie naczynia. Po zakończeniu reakcji utleniania zawartość naczynia studzi się i rozcieńcza zimną wodą destylowaną. Osad dwutlenku telluru TeO_2 odsącza się, przemywa się wodą destylowaną i suszy w temperaturze 150°C. Otrzymany w ten sposób dwutlenek telluru rozpuszcza się na gorąco w dwumolarnym roztworze wodorotlenku potasu w proporcji: na 100 gramów dwutlenku telluru 625 mililitrów roztworu wodorotlenku potasu. Otrzymuje się w ten sposób jednomolarny roztwór tellurynu potasu. Do tego roztworu wkrapla się w toku mieszania równoważną ilość jednomolarnego roztworu siarczynu kadmu CdSO_4 , uprzednio oczyszczonego od metali

ciężkich. Wytrąca się osad tellurynu kadmu, który odsącza się i przemywa gorącą wodą destylowaną w celu usunięcia jonów SO_4^{2-} . Przemity osad suszy się w temperaturze 150°C, rozciera się na proszek i przesiewa przez gazę o wymiarach oczek 100 × 100 mikronów.

Otrzymany w ten sposób telluryn kadmu poddaje się redukcji w porcjach po 100 gramów. Każdą porcję umieszcza się w rurze kwarcowej o wymiarach: około 50 × 500 milimetrów i wsuwa się do pieca rurowego ogrzanego do tempertury 600°C. Przez piec przepuszcza się azot w ciągu 10 minut z prędkością przepływu około 2 litry azotu na minutę. Zamyka się dopływ azotu i przepuszcza się wodór w ciągu 30 minut z prędkością przepływu około 2 litry wodoru na minutę. Zamyka się dopływ wodoru, wyłącza piec i przepuszcza się ponownie azot w ciągu 10 minut z szybkością przepływu około 2 litry azotu na minutę. Zamyka się dopływ azotu i wyjmuje się z pieca rurę z otrzymanym tellurkiem kadmu, który przesiewa się przez gazę o wymiarach oczek 100 × 100 mikronów.

Średnia wydajność procesu otrzymywania tellurku kadmu wynosi około 50%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tellurku kadmu w postaci drobnokrystalicznego proszku o wysokiej czystości, zwłaszcza do produkcji elementów półprzewodnikowych czułych na promieniowanie podczerwone, **znamienny tym**, że telluryn kadmu redukuje się wodorem w temperaturze 550—650°C.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że redukcji poddaje się telluryn kadmu uzyskiwany przez utlenianie telluru kwasem azotowym do dwutlenku telluru i przez następne przeprowadzenie tego związku znanym sposobem w sól kadmową.