

Descriere:

Invenția se referă la tehnologia de creștere a cristalelor prin resublimare, care pot fi aplicate în optoelectronică.

Se cunoaște un procedeu de creștere a cristalelor compușilor A^2B^6 prin resublimare. Sursa compusului supus resublimării, în formă de pulbere presată, se situează într-un creuzet de cuarț la o anumită distanță de partea îngustată a creuzetului, care are formă conică cu unghiul la vârf obtuz. Creuzetul cu șarja materialului supus resublimării se introduce într-o țevă de cuarț. Distanța dintre pereții exteriori ai creuzetului și ai țevii trebuie să fie cât mai redusă. Pentru a atinge acest scop creuzetul și țeava se șlefuesc împreună în prealabil [1]. Sursa se situează în regiunea cu temperatura mai ridicată. Vaporii compusului difuzează în regiunea vârfului conic la temperaturi mai coborâte, unde se condensează și are loc creșterea cristalului. În procesul de creștere a cristalului acești vapori, de asemenea, ermetizează creuzetul [2,3].

Acest procedeu are și dezavantaje. La răcire în frecvente cazuri creuzetul se distruge din cauza forțelor la interfața cristal-creuzet, forțe condiționate de coeficienții diferiți de dilatarea termică a cristalului și creuzetului. Aceeași cauză provoacă și distrugerea țevii exterioare, ceea ce duce în consecință la deermetizarea sistemului și oxidarea cristalului obținut. Pentru evitarea acestei situații sistemul de creștere se situează într-o țevă exterioară de protecție. Deci, pentru obținerea garantată a rezultatului dorit este necesară utilizarea a trei țevi de cuarț, ceea ce complică și ridică prețul de cost al cristalului obținut. Procesul de șlefuire împreună a creuzetului și țevii, vidarea continuă, de asemenea, sunt dezavantaje ale acestui procedeu.

Se cunoaște un procedeu de creștere a cristalelor din topitură în câmp termic cu gradient care constă în răcirea capătului mai îngust al fiolei executat în formă conică cu vârful în formă de capilar închis, care are influență de orientare asupra cristalului obținut. Însă acest procedeu nu poate fi utilizat cu succes la creșterea cristalelor din fază gazoasă a compușilor A^2B^6 prin resublimare din cauză că impuritățile volatile, precum și elementele suprastoichiometrice a compușilor A^2B^6 creează presiuni ridicate în sisteme închise, ceea ce reprimă evaporarea și transferul de masă al compusului inițial, micșorând substanțial viteza de creștere a cristalului. De asemenea, acest procedeu nu permite purificarea cristalelor obținute de elementele volatile, suprastoichiometrice, precum și de alte impurități.

Cel mai apropiat, conform esenței tehnice și eficacității obținute ale celui mai apropiat analog, este procedeu de creștere a cristalelor din fază gazoasă într-un sistem deschis, ce include încălzirea materialului inițial în regiunea de evaporare, condensarea vaporilor în regiunea mai rece a sistemului, creșterea cristalului la capătul de formă conică al fiolei, care are la vârf un capilar deschis suflat de un flux de gaz de antrenare [4].

Acest procedeu are anumite dezavantaje: necesită consumul gazului de antrenare, necesită dispozitive pentru folosirea gazelor (contoare, supape, reductoare, filtre, țevi etc.), ceea ce ridică prețul de cost al cristalelor obținute; produce depurificarea cristalelor obținute ca urmare a pătrunderii impurităților din mediul gazos în cristal în timpul procesului de creștere; posedă o productivitate redusă a procesului de creștere din cauza prezenței gazului de antrenare, care de obicei se află la presiuni mai ridicate decât presiunea atmosferică.

Problema tehnică a invenției constă în intensificarea procesului transferului de masă, majorarea cantitativă a produsului final, simplificarea tehnologiei și sporirea purității cristalelor obținute prin resublimare.

Esența invenției constă în aceea că la procedeu de obținere a cristalelor din fază gazoasă, care include încălzirea materialului inițial în regiunea de sublimare, creșterea cristalelor în capătul îngust al fiolei și condensarea impurităților volatile, la capătul mai îngust al fiolei executat în formă de capilar deschis se stabilește o temperatură egală cu temperatura de evaporare a cristalului, fiola de creștere se situează într-un sistem vidat, iar condensarea impurităților volatile se realizează în partea rece a sistemului la temperatura camerei.

Rezultatul tehnic al invenției constă în sporirea coeficientului transferului de masă și ridicarea vitezei de creștere a cristalelor în urma acesteia, ridicarea gradului de purificare a cristalelor obținute de impurități volatile și nevolatile.

Rezultatul tehnic se obține datorită faptului că procedura de creștere se realizează în vid; purificarea se produce ca rezultat al condensării impurităților volatile pe pereții mai reci ai sistemului la temperatura camerei, impuritățile nevolatile rămân în regiunea inițială de evaporare.

Se dau în continuare exemple de creștere a cristalelor din fază de vapori.

Exemplul 1. Se cresc cristale de telurură de cadmiu în fiole. Telurura de cadmiu se introduce în fiolele de creștere a cristalelor cu dimensiunile următoare: diametrul interior $D=1,25$ cm; lungimea $L=15,5$ cm; lungimea capilarului $l=24$ cm; diametrul capilarului $d=0,1$ cm; lungimea fiolei de protecție $L=50$ cm. Fiola de probă se situează în fiola de protecție, care se vedează la nivelul de 10^{-4} Tor. Fiolele de creștere se încarcă cu telurură de cadmiu preventiv sintetizată din elemente cu puritate înaltă (cu conținutul materialului de bază de 99,999%). Fiola de control (după cel mai apropiat analog) și fiola de încercare sunt situate în condiții termice identice într-un reactor cu flux de hidrogen (consumul hidrogenului este la nivelul de 360 cm³/min, presiunea în reactor se menține puțin mai înaltă față de presiunea atmosferică cu scopul evitării pătrunderii aerului atmosferic). Temperatura regiunii de evaporare se stabilește la nivelul de $T_2=1299$ K, a regiunii de creștere a cristalului $T_1=1288$ K. Capătul rece al fiolei de protecție se menține la temperatura camerei. În fiole se încarcă câte 22,52 g de telurură de cadmiu. Gradientul de temperatură de-a lungul capilarului este de 40 K/cm. Fiolele se mențin în condițiile termice descrise 21,5 ore. În fiola de comparare se obține un cristal al telururii de cadmiu cu masa de 1,12 g. Masa cristalului telururii de cadmiu obținută în fiola de încercare este de 12,275 g. Masa substanțelor volatile de care se purifică cristalul obținut este de 0,0028 g (0,01%). Deci viteza de creștere a cristalelor după procedeu propus este de 12,275:1,12=10,96 ori mai mare decât după procedeu din cel mai apropiat analog. În plus, se simplifică tehnologia, se asigură purificarea substanței supuse resublimării de impurități volatile și nevolatile, care, după realizarea procesului de creștere până la sfârșit, rămân în zona sursei. Creșterea telururii de cadmiu în capilar se începe la temperatura de 943K (la adâncimea de 8,7 cm), adică la temperatura de evaporare a telururii de cadmiu. Deci, lungimea capilarului trebuie aleasă în așa fel, ca temperatura la vârful lui să fie egală cu temperatura de evaporare a substanței sublimată.

Exemplul 2. Se obțin cristale ale telururii de zinc. În calitate de material inițial se utilizează telurura de zinc de marca TY 6-59-01-529-78 preliminar supusă curățării prin resublimare în vid. Au fost folosite fiole cu următoarele dimensiuni: diametrul $D=1,1$ cm; lungimea $L=16,5$ cm; lungimea capilarului $l=18$ cm; diametrul capilarului $d=0,11$ cm; lungimea fiolei de protecție pentru fiola de probă $L=54,5$ cm. Fiola pregătită după cel mai apropiat analog și cea de încercare se situează în condiții termice identice cu temperatura în regiunea de evaporare $T_2=1374$ K și cu temperatura în regiunea de creștere a cristalului $T_1=1359$ K într-un reactor

sufolat cu hidrogen (consumul hidrogenului - $360 \text{ cm}^3/\text{min}$) la presiune puțin mai înaltă față de cea atmosferică. Gradientul de temperatură în regiunea capilarului este de 57 K/cm . Capătul rece al fiolei de protecție are temperatura camerei. În fiolele de creștere a cristalelor se încarcă câte 25 g de telurură de zinc. Fiola de protecție se videază la nivelul de 10^{-4} Tor . Durata de creștere a cristalelor este de 44 ore . Se obțin cristale de ZnTe cu blocuri. Masa cristalului în fiola de comparație (după cel mai apropiat analog) este egală cu $1,83 \text{ g}$. Masa cristalului în fiola de încercare executată după procedeul propus în invenție este de $22,5473 \text{ g}$. Masa substanțelor volatile din fiola de protecție este de $1,163 \text{ g}$ (8%). Deci, viteza de creștere a cristalelor după procedeul propus este de $22,5479:1,85=12,32$ mai mare decât după cel mai apropiat analog. Depunerea cristalului de ZnTe în capilar începe în regiunea cu temperatura de 973 K - temperatura de evaporare a telururii de zinc. Deci, lungimea capilarului trebuie să fie aleasă în așa fel, încât la capătul lui temperatura să fie egală cu temperatura de evaporare a telururii de zinc.

Exemplul 3. Se cresc cristale ale seleniurii de zinc. Ca material inițial se utilizează seleniura de zinc aplicată pentru confecționarea ecranelor luminescente. Dimensiunile fiolelor de creștere a cristalelor sunt: diametrul $D=1,1 \text{ cm}$; lungimea $L=11 \text{ cm}$; lungimea capilarului $l=19 \text{ cm}$; diametrul capilarului $d=0,1 \text{ cm}$; lungimea fiolei de protecție $L=58,5 \text{ cm}$. Fiolele se situează într-un reactor suflat cu hidrogen (consumul $360 \text{ cm}^3/\text{min}$) în condiții termice identice: temperatura regiunii de evaporare $T_2=1397 \text{ K}$; temperatura regiunii de creștere a cristalelor $T_1=1383 \text{ K}$; gradientul de temperatură pe capilar - 56 K/cm . În fiole se încarcă câte 13 g de seleniură de zinc. Durata procesului de creștere este de 81 ore . Se obțin probe policristaline. Masa cristalului în fiola de comparație (după cel mai apropiat analog) este de $0,149 \text{ g}$. Masa cristalului după procedeul propus este de $1,947 \text{ g}$. Masa substanțelor volatile din fiola de protecție este de $0,0532 \text{ g}$ (8%). Deci, viteza transferului de masă după procedeul propus este de $1,947:0,149=13,01$ mai mare decât după cel mai apropiat analog. Creșterea cristalelor seleniurii de zinc în capilar se începe la temperatura de 1053 K , adică la temperatura de evaporare a seleniurii de zinc. Deci, lungimea capilarului trebuie să fie aleasă în așa fel, încât la capătul lui temperatura să fie egală cu temperatura de evaporare a compusului sublimat.

Aplicarea procedeului propus în invenția dată în comparație cu alte procedee asigură următoarele avantaje:

- permite intensificarea proceselor de creștere a cristalelor prin resublimare mai mult de 10 ori ;
- simplifică tehnologia;
- contribuie la sporirea purității cristalelor obținute.