



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO 449.423	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 1-7-76	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 592.481	1 de julio de 1.975	EE.UU. de A.

41 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01G//G01T	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION Procedimiento y aparato mejorados para el crecimiento de cristales de yoduro mercurico.
--

71 SOLICITANTE (SI) UNITED STATES ENERGY RESEARCH AND DEVELOPMENT ADMINISTRATION.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Washington, District of Columbia 20545, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES) Michel M.Schieber, Wayne F.Schnepple.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO

POOR
QUALITY

Esta invención se relaciona con la producción de cristales de yoduro mercuríco y, más particularmente, con un método y aparato mejorados para el crecimiento de dichos cristales, produciendo con ello unos cristales más grandes, más uniformes y de superior perfección, que tienen una aplicación particular en detectores de radiación.

Los cristales de yoduro mercuríco (HgI_2), ya han sido propuestos para utilizarse en detectores de radiación, operables a temperatura ambiente, de elevado número atómico. Las principales dificultades con HgI_2 , sin embargo, están asociadas con imperfecciones estructurales, etc., y recientemente se ha llevado una gran cantidad de trabajo para proporcionar una materia prima de pureza superior y/o técnicas para el crecimiento de los cristales. Dichos esfuerzos de la técnica anterior vienen ejemplificados por los artículos de *Journal of Crystal Growth*, 24/25, 205-211 (1974) por M. Schieber, et al; *Philips Tech. Rev.*, 28, 316-319, (1967) por H. Scholz; *Acta Electrónica*, 17, 69-73 (1974) por H. Scholz; *IEEE Transactions on Nuclear Science NS-22*, No. 1 (1975) por Z. H. Cho, et al; y *Crystal Growth Conference, Supplement to Physics and Chemistry of Solids*, Pergamon Press, 475-482 (1967) por Scholz, et al.

Mediante esta invención, se llevan a cabo la nucleación y crecimiento de cristales de yoduro mercuríco (HgI_2) útiles en detectores de radiaciones. En términos amplios, el método mejorado para el crecimiento de cristales de HgI_2 , constituye una combinación de técnicas de crecimiento con vapor, individuales, ya conocidas: (a) crecimiento mediante bajas supersaturaciones y/o subenfriamiento, ΔT ; (b) alargamiento del cristal de modo que la velocidad de alargamiento

del cristal de modo que la velocidad de alargamiento sea igual a la velocidad de crecimiento en el gradiente, con lo cual el cristal crece a una ΔT constante; y (c) oscilación de la temperatura de la fuente T_S entre $T_{S1} > T_C$ y $T_{S2} < T_C$ en donde T_C es la temperatura del cristal en crecimiento. Los cristales
5 crecidos mediante el método de crecimiento mejorado y combinado de esta invención, son más grandes, más uniformes y de una superior perfección que los cristales crecidos mediante cualquiera de las técnicas individuales tomadas por separado.
10 De este modo, el método y aparato de crecimiento de cristales de HgI_2 , mejorados, combinan en una sola operación o técnica tres principios del crecimiento con vapor que con anterioridad han sido utilizados por separado.

Por lo tanto, constituye un objeto de esta invención proporcionar un método y aparato mejorados para el
15 crecimiento de cristales de HgI_2 .

Otro objeto de la invención consiste en proporcionar un método y aparato para el crecimiento de cristales de HgI_2 más grandes, más uniformes y de superior perfección,
20 útiles en detectores de radiaciones.

Otro objeto de la invención consiste en proporcionar un método y aparato mejorados para el crecimiento de cristales de HgI_2 , que combina tres técnicas de crecimiento de cristales, anteriormente conocidas, obteniendo con ello un
25 cristal superior a los producidos anteriormente por las técnicas individuales.

Otro objeto de la invención consiste en proporcionar un método mejorado para el crecimiento de cristales de HgI_2 , que combina en una sola técnica individual aquellas técnicas compuestas de: crecimiento por bajas supersaturaciones o
30

subenfriamientos; crecimiento por alargamiento del cristal; y crecimiento por oscilación de temperatura.

Otros objetos de la invención podrán ser fácilmente evidentes a partir de la siguiente descripción y dibujos adjuntos.

La figura 1 ilustra esquemáticamente el aparato y método de la invención para el crecimiento de cristales de HgI_2 ; y

La figura 2 ilustra graficamente el espectro de americio 241 (^{241}Am) detectado con un cristal de HgI_2 crecido mediante el método mejorado de esta invención.

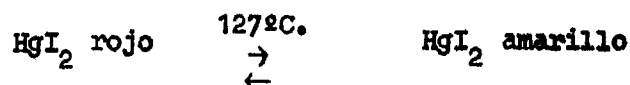
La presente invención está relacionada con un método y aparato mejorados que combinan tres técnicas individualmente conocidas para el crecimiento de cristales de yoduro mercúrico (HgI_2). Basicamente, la invención comprende la combinación de bajas supersaturaciones o subenfriamientos, alargamiento del cristal y oscilación de la temperatura. Más específicamente, la invención comprende colocar un material de fuente de polvo de HgI_2 en uno de los extremos de una ampolla que se extiende longitudinalmente. La ampolla se coloca en un horno extendido horizontalmente el cual está dividido en dos zonas de distinta temperatura, es decir una zona de fuente y una zona de cristal, con una transición relativamente corta entre ambas zonas. El cristal de HgI_2 se forma en el extremo de la ampolla opuesto al material de fuente a medida que el extremo de cristal se separa muy lentamente de la transición del horno (a la velocidad del crecimiento del cristal). La temperatura de la zona de cristal se mantiene constante en la gama de 100 a 130°C, mientras que la temperatura de la zona de fuente se varía entre dos temperaturas, la primera de

las cuales es del orden de 1°C por encima de la zona de cristal y la segunda un poco menor a la existente por debajo. Esta técnica establece ciclos alternados de crecimiento y ataque (reevaporación) que favorecen la nucleación de un solo núcleo. Las oscilaciones de temperatura en la zona de fuente son importantes durante las primeras etapas del proceso y pueden ser discontinuas cuando la semilla o germen dominante ha crecido a un tamaño de 1 mm.

Antes de describir los detalles del método y aparato mejorados para llevar a cabo la técnica que, como anteriormente se ha indicado, implica la combinación de tres métodos de crecimiento de cristal individuales, se describirán en primer lugar estos métodos o técnicas individuales, especialmente: (a) crecimiento a bajas supersaturaciones y/o subenfriamientos, ΔT ; (b) alargamiento del cristal de modo que la velocidad de alargamiento sea igual a la velocidad de crecimiento en el gradiente y el cristal crece así a una ΔT constante; y (c) oscilación de la temperatura de la fuente T_s entre $T_{s1} > T_C$ y $T_{s2} < T_C$ en donde T_C es la temperatura del cristal en crecimiento.

a. Bajas supersaturaciones o subenfriamientos: A partir del artículo en J. Crystal Growth, 24/25, 205-211 (1974), se sabe que HgI_2 puede crecerse estaticamente a partir de la fase vapor en grandes valores de subenfriamientos de ΔT de aproximadamente 40°C (por ejemplo, $T_s = 140$ y $T_c = 100$ °C).

Uno de los factores complicativos que se presentan durante el crecimiento de cristal de HgI_2 , es la transformación de fases de:



Por consiguiente, el mantenimiento de una $T_S > 127^\circ\text{C}$ producirá muchos núcleos amarillos. Incluso si los experimentos de crecimiento se llevan a cabo por debajo de 127°C es decir tanto T_S como T_C son inferiores a 127°C , existe todavía una velocidad apreciable de nucleación y crecimiento del HgI_2 amarillo metastable. Por lo tanto, los cristales crecidos en valores de $\Delta T \ll 40^\circ\text{C}$ disminuirán las posibilidades para crecer HgI_2 amarillo, el cual se transforma destructivamente a HgI_2 rojo cuando T_C se enfría hasta la temperatura ambiente. Una recomendación práctica consiste en crecer los cristales a un ΔT_s muy bajo de aproximadamente $0,5^\circ\text{C} < \Delta T < 5^\circ\text{C}$ y en consecuencia efectuar un crecimiento a velocidades de crecimiento muy bajas del orden de $100 \mu\text{m}/\text{día}$. Los cristales crecidos de un modo muy lento resultan tener una perfección mucho mayor y también una pureza mucho más grande. Esta última puede evaluarse a partir del hecho de que el HgI_2 denominado altamente puro, y originalmente considerado como libre de impurezas carbonadas, deja todavía un residuo negro a baja presión cuando todo el material ha sido evaporado y condensado como un solo cristal.

b. Alargamiento del cristal: A partir del citado artículo J. Crystal Growth, se sabe también que el alargamiento del cristal en crecimiento en un gradiente más superficial causa una igualización de las velocidades de alargamiento, evaporación y crecimiento; de este modo, el alargamiento permite el crecimiento de cristales únicos y grandes. Esto se puede conseguir o bien en un horno de dos zonas con las temperaturas respectivas de T_S y T_C , de modo que $\Delta T = T_S - T_C$, o bien en un horno de tres zonas con un

perfil de temperaturas en forma triángulas, en donde T_S y T_C se encuentran en los gradientes ascendentes y descendentes del horno con el mismo resultado de $\Delta T = T_S - T_C$. De nuevo, se ha demostrado que solamente los cristales alargados a valores de ΔT muy bajos, son unicamente cristalinos y de una calidad útil en detectores nucleares. Por lo tanto, el alargamiento único del cristal, sin supersaturación o subenfriamiento, no es suficiente para asegurar un crecimiento de cristales de buena calidad para detectores.

c. Oscilación de temperatura: Es conocido a partir de la teoría "capilar" de nucleación (véase "Condensation and Evaporation" por J. P. Hirth, et al, the Macmillan Company, New York, 1963) crítico (r^*) de núcleos facilmente formados, es inversamente proporcional a su presión de vapor (P). Por lo tanto, parece posible controlar el proceso de nucleación y promover la nucleación de solamente un núcleo simple, en el caso de que se reevaporen los núcleos formados. Mediante la oscilación de su temperatura entre el crecimiento y la reevaporación, los núcleos más pequeños y los más imperfectos, es decir aquellos que tienen energías mayores, se reevaporarán, mientras que los núcleos más grandes y más perfectos sobrevivirán al proceso de reevaporación.

El primero en aplicar estos principios al crecimiento con vapor de HgI_2 , fue H. Scholz de Philips Aachen (véase el artículo Acta Electrónica anteriormente citado), el cual los aplicó anteriormente al crecimiento de otros cristales tales como GaP, $\gamma-Fe_2O_3$, ó $NiFe_2O_4$ crecidos mediante transporte químico de vapor. Igualmente, otros han

5 utilizado el método de oscilación de temperatura para el crecimiento de CuS y CoS_2 , para la síntesis hidrotérmica de Se. Igualmente, ya se ha realizado la producción de cristales de fosfato, arsenato y vanadato de itrio a partir de fundente mediante superposición de fluctuaciones de temperatura sobre una curva lineal de enfriamiento. Scholz (véase el artículo Acta Electrónica) indica que solamente se pueden producir cristales únicos de HgI_2 mediante el método de oscilación de temperatura utilizando un horno vertical con un gradiente radial.

10

Sin embargo, experimentos realizados para verificar la presente invención, han producido cristales únicos de HgI_2 en un sistema horizontal según la invención, siendo todos los cristales así producidos de calidad para detector, si bien aquellos crecidos a un ΔT más pequeño resultaron de mejor calidad.

15

El método de crecimiento combinado, mejorado, de la presente invención, se puede resumir, como se ilustra en la figura 1, como un horno horizontal de dos zonas, indicado generalmente por 10, en el cual se transporta vapor de HgI_2 (en un tubo o ampolla cerrada 11) desde una región de sublimación en caliente 12 a una región de condensación en frío 13 de la ampolla 11, la cual está evacuada y puede estar construida de cuarzo o Pyrex, por ejemplo, con un diámetro de 50 mm y una longitud de 400 mm. El horno 10, por ejemplo, puede tener una cámara interior o caja de calentamiento 14 de 0,6 m de longitud y de 12,70 mm de diámetro, y está montado en una mesa de translación de lento movimiento, indicada generalmente por 15. El horno 10 comprende una zona de fuente 16 y una zona de cristal 17, estando calentadas las zonas por

20

25

30

bobinas de calentamiento eléctrico 18 y 19, respectivamente. La zona de fuente 16 está controlada por un controlador de oscilación de temperatura 20, mientras que la zona cristalina 17 está controlada por un controlador de temperatura 21, debiéndose entender que a las bobinas de calentamiento 18 y 19 está conectado un suministro de energía eléctrica adecuado (no mostrado). (Observación: El perfil de temperatura del horno 10 está trazado inmediatamente por encima del dibujo del horno en la parte superior de la figura 1).

La mesa de translación 15 está montada sobre un mecanismo accionador de translación de velocidad variable 22, del tipo de husillo, por ejemplo, accionado por aparatos no mostrados, con lo cual la rotación del mecanismo accionador 22 mueve a la tabla 15, de modo que el horno 10 se mueve con respecto a la ampolla 11 la cual es mantenida por una varilla 23 conectada a un soporte fijo 24. El horno 10 está construido de modo tal que las zonas 16 y 17 puedan mantenerse independientemente por los controladores respectivos 20 y 21 a una temperatura uniforme y separada con solo una región de transición evidentemente corta (12,7 mm) entre las dos zonas. Se han utilizado diversas temperaturas en las zonas, pero normalmente varían en la gama de 100 a 130°C. La diferencia de temperatura, ΔT , entre las zonas 16 y 17 que normalmente puede ser tan grande como de 40°C, debe ser del orden de 1°C o similar para los cristales de calidad detectora producidos en el horno 10 según el método combinado mejorado de esta invención. El material de fuente de HgI_2 25 (y el cristal 26) está contenido en la ampolla evacuada 11. La ampolla 11, colocada dentro de la cámara 14 del horno 10, se mantiene en su sitio mediante la varilla 23 con relación al horno en movi-

miento. La velocidad de movimiento del horno debe aparearse con la velocidad de evaporación del material de fuente 25 y con la velocidad de crecimiento del cristal 26; de este modo, la posición de la interfase vapor-sólido del cristal en crecimiento 26, se mantiene en su sitio en la misma posición en el horno 10. Esto, a continuación, permite que el cristal 26 crezca, por ejemplo, a una temperatura fija (102°C) y a un ΔT (4°C). Por ejemplo, con una velocidad de evaporación lineal del material de fuente de 1 mm/día a 3 mm/día, la velocidad de movimiento del horno y la velocidad de crecimiento del cristal deberán mantenerse en velocidades similares de 1-3 mm/día.

Además del alargamiento, el método y horno de crecimiento mejorados, aplica también la oscilación de la temperatura de la fuente, la cual es importante principalmente durante las primeras etapas al objeto de crecer y reevaporar (atacar) periódicamente cualquier semilla nucleada que se forme en la zona de cristal 17. Un ΔT s típico para la reevaporación y crecimiento, es del orden de 1 a 10°C. Por el método de esta invención, se dejan sobrevivir, por cada crecimiento eventual, de 1 a 5 semillas dominantes. Tamaños típicos de cristales crecidos por este método son los de 6,35 x 6,35 x 3,18 mm, aunque la gama de tamaños puede variar desde 6,35 x 3,18 x 0,79 mm a 12,7 x 12,7 x 6,35 mm, satisfaciendo todavía las necesidades de los cristales que han de utilizarse en detectores.

Inicialmente, las ampollas 11 de cuarzo o vidrio Pyrex, son limpiadas químicamente, enjuagadas con alcohol y sometidas a cocción en un horno antes de cargarse con la materia prima 25 de HgI_2 purificado (10 a 40 g). Las ampollas

cargadas que contienen normalmente 30 g de HgI_2 , se evacuan entonces a una presión de 10^{-5} torr o menos y se sellan, tal como con un soplete. La gama de evacuación de las ampollas puede oscilar satisfactoriamente desde 10^{-2} a 10^{-6} torr. En este momento, la región de cristal 13 de la ampolla se calienta también totalmente mediante el soplete para evacuar cualquier polvo de HgI_2 , etc. La ampolla 11 se carga entonces en la cámara de calentamiento 14 del horno 10 y se soporta en la misma mediante la varilla 23 como anteriormente se ha descrito.

Empleando la técnica de ciclación u oscilación de temperatura, se consigue también un mejor control sobre el número de pequeños cristales de semilla producidos por nucleación espontánea durante la fase de crecimiento. Normalmente, durante el crecimiento inicial, se nuclea un exceso de semillas y frecuentemente son de la fase β metastable amarilla, incluso aunque puedan mantenerse temperaturas de semilla considerablemente por debajo de la temperatura de transición de fases $\alpha - \beta$, de etapa sólida, de 127°C . Invirtiendo el signo de ΔT para provocar el ataque del cristal y eligiendo unas condiciones de ciclación adecuadas, las semillas amarillas y las semillas rojas más pequeñas pueden separarse selectivamente, permaneciendo todavía una semilla roja dominante para el crecimiento eventual en uno o varios cristales más grandes. El ciclo de reevaporación puede interrumpirse cuando una semilla (o unas cuantas semillas) dominantes de elevada perfección deseadas, han crecido a un tamaño milimétrico. Los periodos de oscilación típicos para el horno de 50 mm, anteriormente descrito, son de 1 a 30 minutos, si bien en uno de los hornos horizontales más grandes de 100 mm, utili-

zados en la verificación de esta invención, se pueden emplear con igual éxito periodos de 90 minutos.

5 Incluso con un crecimiento relativamente rápido (10^3 a 10^5 $\mu\text{m}/\text{día}$) y un ΔT_s de 5 a 10°C , los cristales obtenidos mediante este método tienen calidades detectoras de buen rendimiento. Sin embargo, para una velocidad de crecimiento mucho más lenta (10^2 a 10^3 $\mu\text{m}/\text{día}$) y un ΔT_s inferior ($0,5$ a 5°C), las propiedades detectoras se mejoran en grado notable.

10 La figura 2 ilustra claramente el avance proporcionado por esta invención en donde se muestra un espectro de ^{241}Am detectado con un cristal de HgI_2 crecido mediante el método de crecimiento mejorado.

15 Por lo tanto, se ha demostrado que la presente invención proporciona un método y aparato que combina, en una sola técnica, tres principios del crecimiento de vapor, produciendo cristales más perfectos, más puros y de mejor resolución nuclear que los producidos utilizando los tres principios por separado.

20 Como anteriormente se ha indicado, el método de crecimiento mejorado de cristales de esta invención, produce cristales que tienen una aplicación particular como detectores de rayos X y/o nucleares.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1. - Procedimiento y aparato mejorados para el crecimiento de cristales de yoduro mercúrico, caracterizándose el procedimiento porque comprende las etapas de: crecer los cristales a bajas supersaturaciones y subenfriamientos (ΔT); alargar los cristales de modo que la velocidad de alargamiento sea igual a la velocidad de crecimiento en un gradiente de temperatura y de modo que el cristal crezca a una ΔT constante; oscilar la temperatura de la fuente (T_s) entre $T_{s1} > T_c$ y $T_{s2} < T_c$ en donde T_c es la temperatura del cristal en crecimiento.

15 2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de crecimiento de los cristales a bajas supersaturaciones y subenfriamientos (ΔT), se efectúa, con un ΔT de 0,5 a 10°C aproximadamente.

3. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de alargamiento de los cristales, se efectúa en un horno de dos zonas en donde $\Delta T = T_s - T_c$.

20 4. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de alargamiento de los cristales se efectúa en un horno de tres zonas en donde T_s y T_c se encuentran en los gradientes ascendente y descendente del horno con $\Delta T = T_s - T_c$.

25 5. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de oscilación de la temperatura de la fuente (T_s), se efectúa en un horno vertical.

6. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de oscilación de la tempera-

5 tura de la fuente (T_S) se efectua en un horno horizontal; la temperatura T_C se mantiene constante dentro de una gama de 100 a 130°C aproximadamente; y la temperatura T_S oscila desde aproximadamente 1°C por encima a 1°C por debajo de la temperatura T_C .

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas adicionales de con- tener el yoduro mercuríco purificado a cristalizar colocando polvo de yoduro mercuríco purificado en una ampolla limpia; evacuar la ampolla; sellar la ampolla de modo que retenga el polvo en la ampolla evacuada; y asegurar de forma fija la ampolla en un horno movable de dos zonas de modo que el hor- no sea movable con respecto a la ampolla.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el polvo de yoduro mercuríco contenido se encuentra en una cantidad de aproximadamente 30 g; la ampolla se evacua a 10^{-5} torr aproximadamente; y el sellado de la ampolla se efectua por calentamiento con un soplete.

20 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de oscilación de la temperatura de la fuente (T_S) se efectua durante periodos de tiempo com- prendidos entre 1 y 90 minutos, causando repetidos crecimien- tos y reevaporaciones de las semillas cristalinas, promovien- do con ello solo el crecimiento de semillas cristalinas do-
25 minantes.

10.- Aparato mejorado para la realización del procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, carac- terizado porque comprende un horno que se extiende horizon- talmente, estando dividido dicho horno en dos zonas de tempe-

5 ratura distinta y teniendo una cámara central que se extiende a través de dichas zonas; medios controladores de la temperatura para controlar independientemente la temperatura de cada una de las citadas dos zonas de temperatura, de modo que una de las zonas se mantenga constante mientras que la otra se varia en temperatura, estando montado dicho horno sobre un mecanismo de accionamiento por translación, de velocidad variable; una ampolla evacuada conteniendo materia prima de partida de HgI_2 , montada en dicha cámara central del horno y asegurada de forma fija de modo que las dos zonas de temperatura del horno sean movibles con respecto al mismo, con lo cual la activación del mecanismo accionados de translación de velocidad variable mueve a dicho horno con respecto a la ampolla de modo que la temperatura de la ampolla se varia de acuerdo con la temperatura de la zona de temperatura del horno dentro de la cual está localizada, causando con ello una disminución o aumento en la temperatura de la materia prima de partida de HgI_2 , causando el crecimiento o reevaporación de los cristales formados en dicha ampolla.

11.- Aparato según la reivindicación 10, caracterizado porque la ampolla está contruida de un material elegido del grupo consistente en cuarzo y Pyrex.

12.- Procedimiento y aparato mejorados para el crecimiento de cristales de yoduro mercurico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

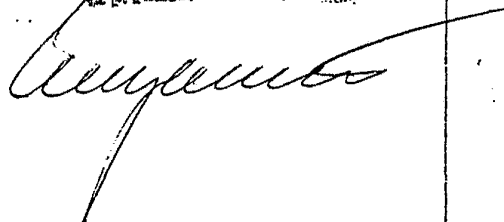
Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a:
máquina por una sola cara.

Madrid, 14 NOV. 1976

UNITED STATES ENERGY RESEARCH AND
DEVELOPMENT ADMINISTRATION.

5

L. GÓMEZ FERRER
c/ E. Elizalde L. G. 10000



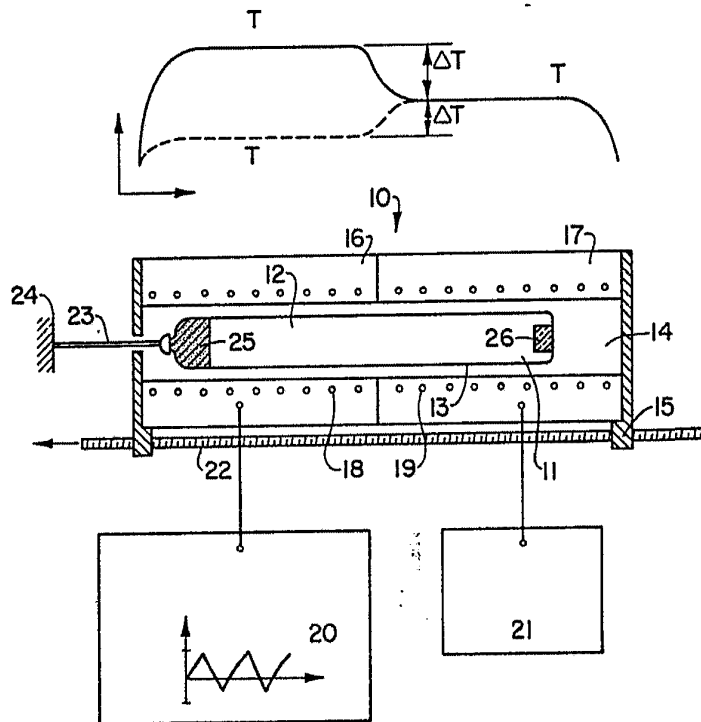
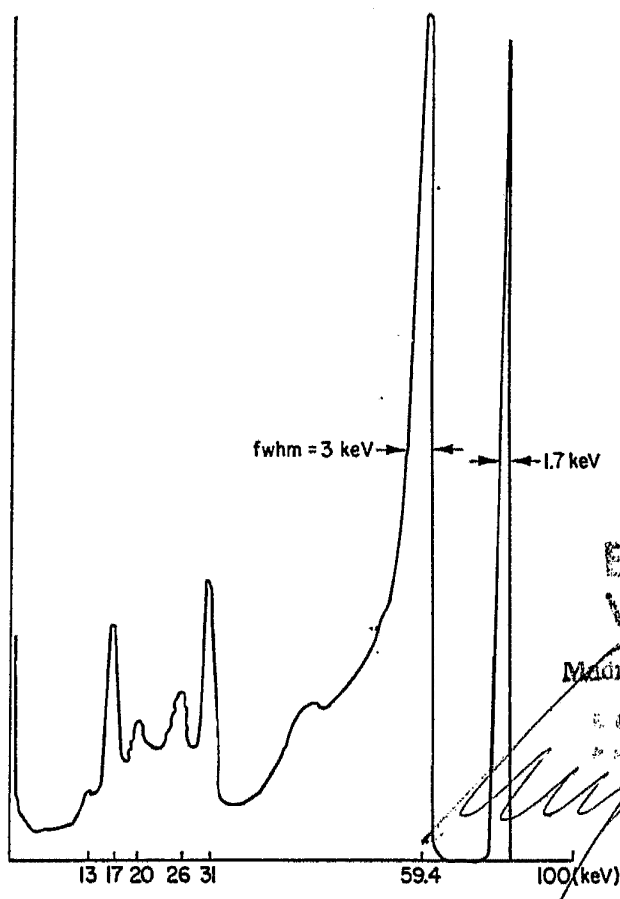


FIG. 2



ESCALA
 VARIABLE
 15 NOV 1976
 Madrid

GOMEZ ACEBO Y MONER
 p. Francisco L. Gasta Fernández