



ESPAÑA

19 ES 11 NUMERO 44944
21 22 FECHA DE PRESENTACION
7 JUL. 1976

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES 31 NUMERO 592.484		32 FECHA 1 de julio de 1.975	33 PAIS Norteamérica
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01G//G01T	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
54 TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para la purificación de materia prima de yoduro mercúrico.			
71 SOLICITANTE (S) 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.			
73 TITULAR (ES)			
74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO.			

Esta invención se relaciona con el crecimiento de cristales de yoduro mercuríco y, más particularmente, con un procedimiento para la purificación de yoduro mercuríco útil como material de fuente para el crecimiento de tales cristales.

5 Desde el hallazgo de los detectores semiconductores, se han dirigido los esfuerzos hacia el desarrollo de materiales detectores que tengan un número atómico suficientemente alto para resolver la baja eficacia fotoeléctrica que se deriva de los materiales detectores de bajo número atómico. Han sido in-
10 vestigados compuestos tales como CdTe y, más recientemente, HgI₂. Si bien el yoduro mercuríco (HgI₂) promete ser uno de los materiales detectores de radiaciones, operables a baja temperatura, de elevado número atómico y más potencialmente útiles, las imperfecciones estructurales debidas principalmente a las
15 concentraciones elevadas de impurezas, han conducido a problemas de bloqueo y desbloqueo de vehículos y de fabricación de detectores. Aunque se ha llevado a cabo esfuerzos sustanciales para lograr métodos de crecimiento de cristales de HgI₂, sin embargo se ha realizado poco esfuerzo, relativamente, hacia el
20 desarrollo de una materia prima de HgI₂ de elevada pureza, útil para el crecimiento de cristales de HgI₂ de calidad útil en detectores. La literatura técnica dirigida a la purificación de materia prima de HgI₂, viene ejemplificada por un artículo de S.P. Swierkowski, et al, Appl. Phys. Ltrs: 23, 281, 1973,
25 y por un artículo de M. Schieber, et al, Journal of Crystal Growth 24/25, 205-211, 1974. Como se indica en el artículo Journal of Crystal Growth, a la hora de establecer la calidad detectora de un determinado cristal, los experimentos realizados indican que la pureza es una necesidad más crítica que la
30 perfección física y que un elevado grado de purificación tanto

del disolvente como de las materias primas conducirían a la obtención de cristales detectores de alta calidad.

La presente invención está dirigida hacia un procedimiento para la purificación de HgI_2 utilizado como materia prima para el crecimiento de cristales de calidad detectora. En términos amplios, el procedimiento comprende una combinación de tres etapas compuestas de síntesis de HgI_2 a partir de Hg y I_2 , sublimación repetida y refino en zonas. Los resultados del análisis espectroquímico de HgI_2 , después de cada una de estas etapas, determina que el proceso global produce la purificación óptima de la materia prima. Por consiguiente, un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la producción de materia prima de HgI_2 de alta pureza.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para producir material de HgI_2 de alta pureza que puede utilizarse como material de fuente para el crecimiento de cristales de calidad detectora.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para la producción de materia prima de HgI_2 de elevada pureza, mediante una combinación de etapas que comprenden la síntesis de HgI_2 a partir de Hg e I_2 , sublimación repetida y refino por zonas.

Otros objetos de la invención serán fácilmente evidentes a partir de la siguiente descripción.

La invención está relacionada con un procedimiento para producir material de yoduro mercuríco (HgI_2) de alta pureza, útil para el crecimiento de cristales de calidad detectora. El proceso de purificación está compuesto básicamente de las siguientes tres etapas de purificación secuenciales: (a) síntesis de HgI_2 a partir de mercurio de alta pureza y yodo repuri-

ficado, (b) sublimación repetida y (c) refino por zonas.

Si bien cada una de las tres etapas de purificación han sido utilizadas individualmente, como se establece en el artículo Journal of Crystal Growth antes citado, para proporcionar material de fuente para el crecimiento de cristales de HgI₂, se ha encontrado que se obtiene la mayor pureza de materia prima de HgI₂, útil en el crecimiento de cristales de calidad detectora, mediante la secuencia combinada de estas tres etapas cuando se utilizan como anteriormente. Los ensayos, como más adelante se describe detalladamente, han ilustrado claramente que la secuencia aquí descrita de etapas de purificación, proporciona una mayor mejora en la pureza de las materias primas de HgI₂, proporcionando con ello una mayor eficacia de los detectores de radiación utilizando cristales de HgI₂ producidos a partir de las materias primas de pureza mejorada.

La primera etapa del proceso, la síntesis de HgI₂, se efectúa del siguiente modo: mercurio de 99,999 % de pureza y yodo, purificado por sublimación repetida hasta que deja de aparecer un residuo de color rojo, se funden conjuntamente en cantidades estequiométricas (200,59 g de mercurio y 253,808 g de yodo) en un tubo de reacción o ampolla de Pyrex o de cuarzo, evacuado (10^{-2} hasta 10^{-6} torr) (volumen del tubo, 400-500 ml) a una temperatura de 260°C durante 4 horas. La temperatura puede variar de 260 a 300°C y el tiempo desde media hora a 6 horas. Se añade un ligero exceso de yodo, que asciende a 1 % aproximadamente en peso (0,1 a 1,5 % en peso) para compensar las pérdidas por vaporización, que pueden ocurrir antes del sellado de los tubos cuando se evacuan con una bomba de vacío. Si bien se conoce el proceso de sublimación repetida de yodo, a continuación se describirá brevemente. El yodo se introduce en una ampo-

lla similar a la utilizada para la sublimación repetida de HgI_2 . Se obtienen los mejores resultados cuando se introduce el yodo en la ampolla en ausencia de aire, en una caja de manipulación con guantes. La ampolla se evacua a 10^{-2} a 10^{-6} torr y se introduce en el horno. La temperatura de la zona caliente es de 50 a 100°C aproximadamente y el T de 20 a 50°C. El número de ciclos de sublimación se determina por el hecho de que no permanezca en la ampolla ningún residuo de color rojo.

La mezcla de mercurio y yodo se introduce mejor en el tubo de reacción antes del sellado y la fusión se realiza en una caja de manipulación con guantes, bajo un flujo continuo de argón seco (velocidad de flujo: 0,5 a 2 litros/minuto). El término "caja de manipulación con guantes" utilizado en esta invención, se describe brevemente como una caja cerrada de polietileno que se opera desde el exterior con guantes. La caja se sella de la atmósfera y un vacío o un flujo continuo de un gas inerte controla la atmósfera deseada bajo las condiciones de trabajo. Después de la fusión de la mezcla, el tubo se enfría lentamente (2 a 6 horas) a temperatura ambiente (22°C) y se coloca entonces en un horno de gradiente, en donde la zona caliente se encuentra a unos 100°C (60 a 110°C) con el fin de sublimar el yodo en exceso. A pesar de que se conocen los hornos de gradiente, se describirá a continuación uno de los utilizados en esta invención, con una zona de temperatura uniforme en el centro y un gradiente de temperatura entre el centro y las zonas extremas del horno, en donde la zona fría tiene una temperatura de 25 a 40°C aproximadamente.

El material sintético formado según la etapa antes descrita, se somete entonces a la segunda etapa del proceso, sublimación repetida. En términos breves, el proceso de subli-

mación repetida se efectúa como sigue: El material se introduce en una ampolla de 200 a 500 ml, se evacua a un vacío de 10^{-2} a 10^{-6} , se sella, se coloca en una zona caliente de 100 a 140°C y en una zona fría de 60 a 80°C. Queda un residuo negro en la parte más caliente de la ampolla.

Si bien el material purificado queda en la parte más fría, el material purificado se extrae y reintroduce en una nueva ampolla y se repite de nuevo todo el procedimiento. El número de ciclos de sublimación repetida puede variar entre 6 y 30, determinándose esta variación de ciclos por la cantidad de residuo que queda después de cada proceso.

El material resublimado se introduce entonces en un tubo de Pyrex o de cuarzo de 12,7 mm de diámetro y 152,4 mm de longitud, por ejemplo, evacuado y relleno con media atmósfera de argón, y se somete a la tercera etapa del proceso, refinado en zonas. El argón puede variar de 0,1 a 0,9 atmósferas, o se puede utilizar, en lugar de argón, nitrógeno o helio.

La etapa de refinado en zonas del proceso de purificación, constituye un proceso de refinado en zona vertical en donde dos zonas estrechas (1 a 5), separadas una de la otra por 50,8 mm, se mueven descendientemente a una velocidad de 5,08 mm por hora. Son aceptables las velocidades de movimiento de 0,0254 a 50,8 mm/hora. El aparato de refinado en zona fundida se enfría a continuación como sigue: Dos dispositivos de sujeción permiten que una ampolla vertical permanezca en su sitio mientras a lo largo de la ampolla se pueden mover una o más bobinas de níquel-cromo de un diámetro aproximado de 19,05 a 25,4 mm y con un ancho de 2,54 a 5,08 mm, a velocidades variables de 0,0254 a 5,08 mm/hora. Cada bobina se calienta eléctricamente y viene seguida por un refrigerador de aire concéntrico

que estrecha el ancho de la zona fundida. En el ensayo realizado, la temperatura de la bobina no es controlada, sino que se encuentra en la proximidad de 700°C. Sin embargo, la zona fundida de HgI_2 , se encuentra solo a unos 259°C a, por ejemplo, 300°C (259°C es el punto de fusión de HgI_2). Por lo tanto, el lingote de HgI_2 permanece sólido mientras se funde el material por donde pasa la bobina caliente. El número total de pasadas de zonas varía de 30 a 100, determinándose el número por la cantidad de material negro que se segrega normalmente en el fondo de la ampolla. En cada caso, se obtiene una parte de fondo, del lingote fundido, de color oscuro, rica en impurezas. El refinado en zona vertical se prefiere a la horizontal por la siguiente razón: el yoduro mercúrico tiene una elevada presión de vapor y el refinado en zona horizontal causa la aparición de fases vapor y fundida que evitan la disolución de las impurezas en la fase líquida y que se mueva hacia los extremos de la ampolla.

En ciertos casos, el análisis espectroquímico no pudo detectar ciertas impurezas antes de la tercera etapa, refinado en zonas; pero después de incrementar el contenido de la impureza por el refinado en zonas, pudo detectarse la impureza específica. La eficacia de purificación de cada una de las tres etapas del proceso de purificación de materia prima del yoduro mercúrico de esta invención, se resume en los siguientes resultados semicuantitativos del análisis espectroquímico. La Tabla 1 proporciona los resultados de la comparación del contenido de impurezas del yodo y mercurio originales y del yoduro mercúrico sintético (HgI_2) preparado según esta invención. Las unidades de la Tabla 1 se indican en partes por millón (ppm).

TABLA I

Elemento	Yodo original	Yodo después de sublimación repetida n = 30	Residuo de color rojo después de la sublimación de yodo	Metal mercurio 99,9999% puro	HgI ₂ sintético
C	2	Traza	10	—	—
Ag	—	—	3	—	—
Si	—	—	5	1	1
Fe	10	5	50	—	1
Mg	—	—	5	1	—
Ca	—	—	50	—	—
Bi	—	—	—	—	—
Al	2	—	10	—	—
Na	1	—	10	—	—
Ni	5	—	10	—	—
Pb	—	—	—	—	—
Ba	—	—	—	—	—
B	—	Traza	50	—	5
Cr	1	5	100	—	—
Mn	1	—	30	—	—
Sn	—	—	20	—	—

5

La Tabla II muestra la eficacia del refino en zonas como etapa de purificación del proceso. El proceso de refino o fusión en zonas múltiples, produce una segregación de impurezas en el fondo del lingote, que se encuentra bastante por encima del que se podría detectar en el material de masa u original y en la parte superior del lingote. Los resultados ofrecidos en la Tabla II, se indican en ppm después de 92 pasadas de refino en zonas de materia prima original de HgI₂ producida por

10

Baker. El material de Baker se define aquí como materia prima de HgI₂ conocido como material "analizado espectrometricamente de Baker".

TABLA II

Elemento	Material original Baker	Zona refinada fondo	Zona refinada parte superior
Cu	4	1.000	1
Ag	1	50	1
Si	2	100	8
Fe	3	50	3
Mg	3	50	2
Ca	1	100	1
Bi	---	100	1
Al	---	100	1
Na	Traza	50	3
Ni	---	1	---
Pb	---	10	---
Ba	---	1	---
B	---	100	3
Cr	---	2	---
Mn	---	5	---
Sn	---	7	---

5

La combinación de las tres etapas de los métodos de purificación conocidos por la técnica anterior, ha resultado ser superior al empleo de cada una de ellas por separado, tal y como se puede apreciar por la Tabla III, donde son identificadas las impurezas detectadas y en donde B representa el material analizado según Baker, RS representa la sublimación

10

repetida, ZR representa el refino en zonas, N representa el número de ciclos o pasadas y SY representa yoduro mercuríco sintético preparado según la secuencia operacional de tres etapas de esta invención.

TABLA III

Elemento	B, RS(N = 30)		B, RS(N = 30), ZR(N = 50)		SY	SY, RS(N = 30)		SY, RS(N = 30), ZR(N = 92)	
	Fondo	Parte su- perior	Fondo	Parte su- perior		Fondo	Parte su- perior	Fondo	Parte su- perior
Cu	4	-	1	-	-	-	5	5	-
Ag	1	-	1	-	-	-	Traza	Traza	-
Si	2	7	2	3	1	1	2	7	2
Fe	3	1	5	-	1	-	3	5	-
Mg	3	1	-	-	-	-	1	1	1
Ca	1	-	-	-	-	-	1	Traza	-
Bi	-	-	1	-	-	-	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	Traza	-	-
Na	Traza	-	1	Traza	-	-	2	1	-
Pb	-	-	2	-	-	-	5	-	-
B	-	-	-	Traza	5	Traza	5	4	-
Sn	-	-	2	-	-	-	5	-	-

repetida, ZR representa el refinado en zonas, N representa el número de ciclos o pasadas y SY representa yoduro mercuríco sintético preparado según la secuencia operacional de tres etapas de esta invención.

TABLA III

Elemento	B	B, RS(N = 30)	B, RS(N = 30), ZR(N = 50)			SY	SY, RS
			Fondo	Parte superior	Centro		
Cu	4	-	1	-	-	-	-
Ag	1	-	1	-	-	-	-
Si	2	7	2	2	3	1	1
Fe	3	1	5	-	-	1	-
Mg	3	1	-	-	-	-	-
Ca	1	-	-	-	-	-	-
Bi	-	-	1	-	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-
Na	Traza	-	1	-	Traza	-	-
Pb	-	-	2	-	-	-	-
B	-	-	-	Traza	Traza	5	Traza
Sn	-	-	2	-	-	-	-

SY	SY, RS(N = 30)	SY, RS(N = 30), ZR(N = 92)		
		Fondo	Parte su- perior	Centro
-	-	5	5	-
-	-	Traza	Traza	-
1	1	2	7	2
1	-	3	5	-
-	-	1	1	1
-	-	1	Traza	-
-	-	-	-	-
-	-	Traza	-	-
-	-	2	1	-
-	-	5	-	-
5	Traza	5	4	-
-	-	5	-	-

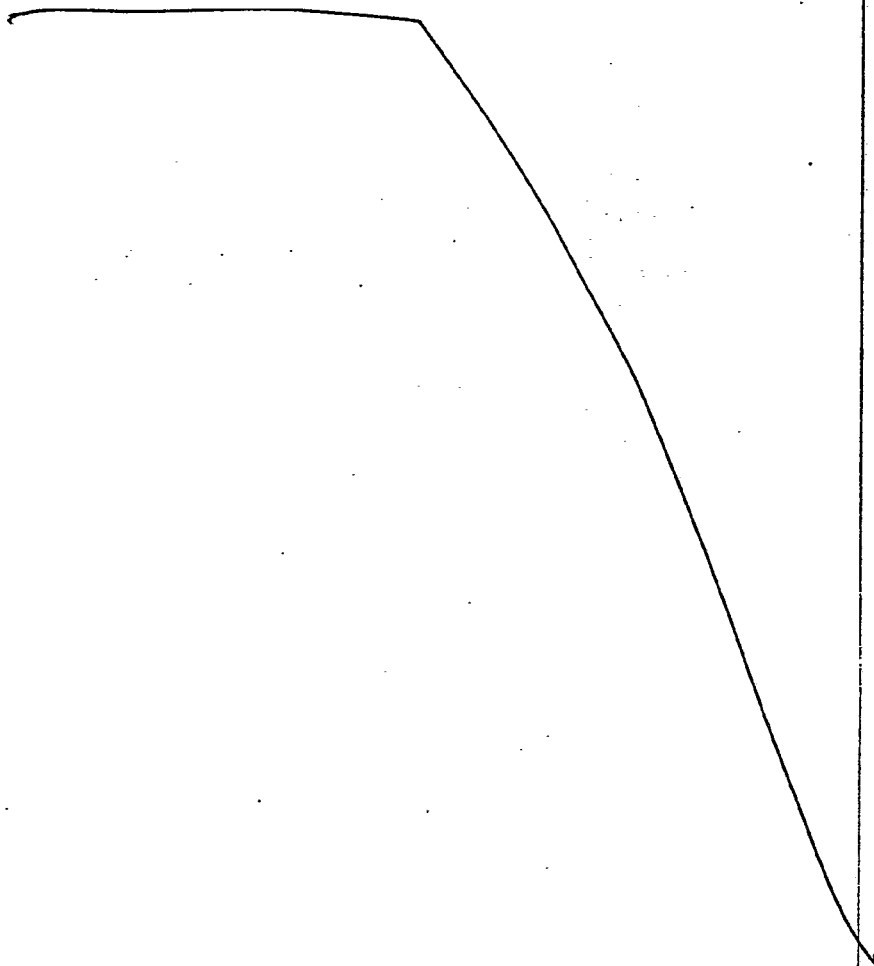
Si bien una revisión rápida de la columna de sublimación repetida (RS) indica que el material no contiene impurezas en una cantidad que sea detectable por el análisis espectroquímico, la Tabla III muestra que, después de la sublimación repetida, tanto el material de Baker (B) como el sintético (SY) HgI_2 , si se someten a la etapa de purificación adicional de refinado en zonas, el material es desprovisto de impurezas que pueden ser detectadas en el fondo en la parte superior del lingote. Las impurezas cuyo coeficiente de segregación (K) es inferior a 1, se segregan en la parte de fondo del lingote, mientras que las impurezas en donde K es superior a 1 se segregan en la parte superior del lingote.

De éste modo, puede demostrarse la combinación y secuencia operacional del proceso de purificación en tres etapas de ésta invención; especialmente, la síntesis, sublimación repetida y refinado en zonas, producen una materia prima de yoduro mercurio de alta pureza que resulta particularmente eficaz como material efluente para el crecimiento de cristales de calidad detectora, bien por el crecimiento con vapor o bien por crecimiento en solución. De este modo, y mediante el empleo del proceso de esta invención para la preparación de materias primas de yoduro mercurio de alta pureza, se ha progresado sustancialmente en las capacidades de crecimiento de cristales de espectrometros semiconductores en estado sólido, nucleares, de rayos X e infrarrojos, de alta pureza.

A pesar de que el proceso de purificación en tres etapas aquí descrito ha sido aplicado solamente a una materia prima de yoduro mercurio, el mismo puede ser utilizado para la purificación de otro material efluente, tal como germanio (Ge) (para detectores intrínsecos de germanio de alta pureza)

cadmio-telurio (Cd-Te) y otros cristales para detectores espectrométricos.

5 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 para la purificación de materia prima de yoduro mercúrico, utilizada en el crecimiento de cristales de alta calidad, caracterizado porque comprende las etapas secuenciales de:

síntesis de yoduro mercúrico a partir de mercurio y yodo; sublimación repetida del material sintético de yoduro mercúrico; y refinado en zonas del material resublimado de éste modo.


10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de síntesis del yoduro mercúrico, a partir de mercurio y yodo, se efectúa fundiendo el mercurio y el yodo en cantidades estequiométricas en un tubo de reacción evacuado, a una temperatura de 270 a 300°C y durante un tiempo de 1 a 6 horas.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque comprende la etapa adicional de añadir 1 % en peso aproximadamente de yodo a las cantidades estequiométricas de mercurio y yodo, para compensar la pérdida por vaporización durante el sellado de la mezcla de mercurio y yodo en el tubo de reacción.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la etapa de fusión del mercurio y yodo se efectúa bajo un flujo continuo de argón seco.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque comprende la etapa adicional de enfriar el tubo lentamente a temperatura ambiente.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de sublimación repetida del material sintético de yoduro mercúrico, se efectúa colocando un



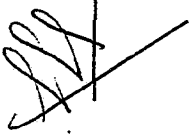
5 tubo que contiene el material sintético de yoduro mercurico en un horno de gradiente que tiene una temperatura de 25 a 50°C aproximadamente en la zona fria del mismo hasta unos 100°C en la zona caliente del mismo, y sometiendo el material a 6-30 ciclos a través del horno de gradiente.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de refinado en zonas del material así resublimado, constituye un procedimiento de refinado en zona vertical.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el procedimiento de refinado en zona vertical se efectúa reteniendo el material resublimado en un tubo evacuado relleno con media atmósfera aproximadamente de argón y sometiendo el material así retenido a 30-100 pasadas de fusión que hace que las impurezas del material sean segregadas a las
15 porciones de fondo y superior del material.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la pasada de fusión del material se efectúa situando el tubo en un aparato en donde dos zonas estrechas,
20 separadas una de la otra por 50,8 mm, se mueven descendientemente a una velocidad de 0,08 mm/hora.

10.- Procedimiento para la purificación de materia prima de yoduro mercurico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 7 JUL. 1976

Madrid,

UNITED STATES ENERGY RESEARCH
AND DEVELOPMENT ADMINISTRATION.

5

J. GOMEZ ACEBO Y MODELA
p. p. Firmador L. Goeta Fernández