



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.10.73 (P. 165917)

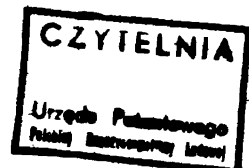
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 16.05.1977

MKP C22f 3/22
B01j 17/22

Int. Cl². C22F 3/00
B01J 17/22



Twórcy wynalazku: Mieczysław Sokołowski, Aleksandra Sokołowska,
Edward Roliński, Andrzej Michalski, Alicja Mazurek-
Rusek, Bożena Gokieli, Roman Nowak, Waldemar
Tunkis

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób i urządzenie do otrzymywania monokryształów wysokotopliwych tlenków metali

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób i urządzenie do otrzymywania monokryształów wysokotopliwych tlenków metali dla celów elektroniki.

Według znanych sposobów, wysokotopliwe tlenki metali, zarówno proste, jak np.: Al_2O_3 , jak i złożone, np.: $MgOAl_2O_3$ w postaci monokryształów otrzymuje się najczęściej w oparciu o metodę Verneila. W przypadku stosowania tej metody, przeznaczone do monokryształizacji wysokotopliwe tlenki przygotowuje się w postaci sproszkowanej substancji i fluidalnie doprowadza się w skierowany w dół płomień, najczęściej wodorowo-tlenowy. W płomieniu sproszkowana substancja ulega stopieniu i w postaci drobnych kropelek kierowana jest na znajdujące się poniżej, naprzeciwko palnika, podłoże, w postaci osi z piedestałem i zarodźcą, na którym osadzając się i ochładzając nawarstwia się do postaci monokryształu. Podłożu nadaje się ruch obrotowy, co nadaje otrzymanemu monokryształowi większą doskonałość strukturalną. W miarę wzrostu podłoże opuszcza się w dół, aby wierzch rosnącego kryształu stale znajdował się w tym samym obszarze płomienia.

Metoda ta pozwala z dużą wydajnością, z uwagi na rodzaj materiału, wyhodować monokryształ np.: Al_2O_3 , jak również kryształy podobnych tlenków, nie rozkładających się w procesie topnienia. Ale w wyhodowanym w ten sposób kryształ występuje szereg wad strukturalnych. Jedną z najistotniejszych

2

z nich są dyslokacje, które tworzą się w dość dużych koncentracjach.

Składają się na to następujące przyczyny: dyspersja sproszkowanego, trudnotopliwego tlenku metalu nie jest dość duża i jednakowa, w wyniku czego, ciekły tlenek znajdujący się na czole rosnącego kryształu ulega „bombardowaniu” większymi kropelkami, a dopływ materiału nie jest wystarczająco równomierny; gorący strumień gazów spalinowych z konieczności turbulentny wywołuje gradienty temperatury w kryształach; w rosnącym kryształach przy jego stygnięciu występują gradienty temperatury osiowe i radialne. Dwie ostatnie przyczyny można silnie zredukować przez stosowanie odpowiednich osłon ceramicznych i konstrukcji palnika. Przyczyna pierwsza jest ściśle związana z faktem stosowania proszku ciała stałego.

Nieemożność całkowitego usunięcia wymienionych przyczyn niedoskonałości kryształu sprawiła, że monokryształy wysokotopliwych tlenków metali i niemetalu o małej gęstości dyslokacji otrzymuje się obecnie coraz częściej metodą Czochralskiego. Metoda ta naraża na trudności w jej stosowaniu związane z tym, że stopione tlenki metali i niemetalu w temperaturze ich topnienia około $2000^{\circ}C$ są bardzo agresywne w stosunku do materiałów tyglowych, tak że ulegają one szybko niszczeniu przez erozję i korozję. Ponadto metoda ta uniemożliwia krystalizację kryształów o stałym składzie chemicznym w przypadku tlenków, które posiadają w fazie

cieklej inny skład niż w fazie stałej, jak to ma miejsce dla tlenków złożonych. W związku z tym bardzo trudno jest uzyskać kryształy złożone spełniające warunek zachowania określonego składu stechiometrycznego i jego jednolitości.

Wzrastające zapotrzebowanie na monokryształy prostych i złożonych tlenków metali i niemetalu, o dużej doskonałości strukturalnej, a szczególnie o małej gęstości dyslokacji rzędu 10^4 — 10^3 cm⁻² stwarza potrzebę znalezienia takiej metody i urządzenia do jej stosowania, która pozwoliłaby otrzymać zarówno kryształy proste, jak i złożone o małych gęstościach dyslokacji i jednolitym w całym kryształu składzie stechiometrycznym.

W wyniku przeprowadzonych badań okazało się, że jest możliwe otrzymanie monokryształu o wymaganej strukturze jeśli będzie się spalać koloid cieczy zawierającej związek chemiczny, który ulega utlenianiu na odpowiedni tlenek. A mianowicie, zgodnie z wynalazkiem, w tlenie wytwarza się koloid odpowiedniego ciekłego związku metalu, korzystnie alkoholu glinu, acetyloacetonianu glinu lub ich roztworów, korzystnie w benzenie, przez rozpylenie tej cieczy w strumieniu wytłaczanego zawirowanego tlenu. Aerosol ten, po opuszczeniu układu rozpylającego spala się, przy czym cząstki odpowiedniego związku o koloidalnym stopniu rozdrobnienia utleniają się z wytworzeniem tlenu, który topi się pod wpływem wysokiej temperatury panującej w płomieniu i w postaci aerozolu jest niesiony w strumieniu gazów spalinowych na znane podłoże z zarodźcą, gdzie następuje monokryształizacja. Do realizacji tego sposobu zostało wykonane urządzenie według wynalazku, wyposażone w skierowany do dołu palnik — rozpylacz ze znajdującą się w nim komorą zawirowania tlenu, w której znajduje się koniec lub są końce kanałów tlenowych, z ukierunkowanymi ich wylotami według położenia stycznego do obwodu komory. Objęta tą komorą współosiowa z nią dysza paliwowa wystaje poza krawędź wylotu tej komory i znajduje się w wirującym strumieniu wylatującego wzdłuż podłużnej osi palnika tlenu.

Pod palnikiem — rozpylaczem znajduje się zarodek krystalizacji, korzystnie w odległości 150 mm od palnika. Zarodek ten jest umiejscowiony na znanej podstawie przymocowanej do wspornika o postaci pionowo usytuowanej osi, która zaopatrzona jest w napęd jej ruchu obrotowego i postępowego poosiowego.

Sposób i urządzenie według wynalazku umożliwiają uzyskanie największego technicznie możliwego stopnia rozdrobnienia stopionego tlenu, w dużym stopniu monodispersyjnego. Sposób zapewnia również równomierność dostarczania materiału do krystalizacji niemożliwy do osiągnięcia przy stosowaniu proszku dostarczanego fluidalnie. Jednocześnie oczyszczenie odpowiednich związków wyjściowych, np.: alkoholanów glinu, można bardzo skutecznie i prosto przeprowadzić na drodze destylacji frakcjonowanej. Umożliwia to otrzymywanie monokryształu tlenu o maksymalnej czystości chemicznej.

A zatem sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie monokryształów wysokotopliwych

tlenków metali i niemetalu o większej doskonałości chemicznej i fizycznej niż monokryształy otrzymywane znanymi metodami.

Jednocześnie sposób według wynalazku zachowuje wszystkie zalety metody Verneila, przede wszystkim możliwość otrzymywania monokryształów złożonych tlenków, których skład chemiczny w fazie ciekłej jest inny niż w fazie stałej.

W palniku według wynalazku, spełniającym także rolę rozpylacza, występuje w nieznacznym tylko stopniu zjawisko osadzania się na nim produktów spalania, wytwarzanych w aerozolu tlenu, który jest produktem nielotnym w temperaturze pokojowej.

Natomiast w przypadku zastosowania do sposobu według wynalazku znanych palników, przeznaczonych do spalania cieczy lotnych z lotnymi produktami spalania, nastąpiłoby bardzo intensywne osadzanie się na ich wystających elementach, na drodze wypływu paliwa, tlenu jako produktu spalania, prowadzące do zmiany geometrycznych parametrów palnika i tym samym do zmiany warunków spalania, co w procesie monokryształizacji jest niedopuszczalne.

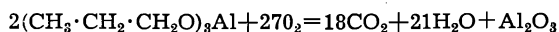
Okazało się jednak, że nawet gdy dysza paliwowa jest wprowadzona osiowo do strumienia tlenu i wystaje poza wszystkie elementy palnika, po dłuższym czasie palenia osadzają się produkty spalania na ścianach dyszy i elementach palnika znajdujących się w najbliższym otoczeniu dyszy, a położonych w tyle, za jej wylotem. Zjawisko to jest wynikiem występowania gradientów prędkości na granicy strumienia gazu i ścianki dyszy paliwa oraz na granicy strumienia tlenu i otaczającego powietrza. Gradienty te powodują tworzenie się takiego rozkładu ciśnień w obu warstwach przygranicznych, że następuje wolne przemieszczanie się składników warstwy w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu tlenu i gazów spalinowych i tym samym osadzanie się tlenu na elementach palnika. Zjawiska te wyeliminowano w urządzeniu według wynalazku w ten sposób, że wylot dyszy doprowadzającej paliwo umieszczony jest osiowo w strumieniu tlenu w taki sposób, że na drodze rozpylanego paliwa w tlenie nie znajduje się żaden szczegół elementów palnika.

Jednocześnie tlen wypływający z dyszy tlenowej, w której symetrycznie umieszczona jest dysza paliwa, wprowadzony jest dodatkowo w ruch wirowy tak, że rozkład gradientów prędkości powoduje w polu wytworzonych ciśnień w warstwach pogranicznych ruch obrotowy gazu wokół dyszy paliwa, a nie ruch postępowy w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu gazów spalinowych. Takie rozwiązanie konstrukcji palnika — rozpylacza pozwoliło na przedłużenie czasu stabilnego działania procesu spalania i tym samym krystalizacji nawet do kilkudziesięciu godzin.

Przykład. Do palnika — rozpylacza doprowadza się strumień tlenu o szybkości dopływu 3 — $8 \cdot 10^2$ l/h oraz 20% benzenowy roztwór alkoholu glinu o szybkości dopływu 5 — $8 \cdot 10^{-1}$ l/h.

Po zmieszaniu poddanego zawirowaniu tlenu z roztworem alkoholu glinu, na zasadzie rozpylania

cieczy w strumieniu gazu i spowodowaniu zapłonu tak otrzymanego aerozolu uzyskuje się spalanie według następującej reakcji:



Tlenek glinu o rozdrobnieniu koloidalnym topią się w płomieniu, którego temperatura wynosi co najmniej 2000°C niesiony jest w gazach spalinyowych, na znane podłoże z zarodźcą, gdzie następuje monokryształizacja. Równocześnie nadaje się podłożu znany ruch złożony, postępowy ku dołowi o prędkości 2—12 cm/godz i ruch obrotowy o prędkości 28—192 obroty/min.

Przykładowe rozwiązanie konstrukcyjne urządzenia według wynalazku jest bliżej wyjaśnione na przykładzie wykonania za pomocą rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie do realizacji sposobu według wynalazku, w przekroju podłużnym, a fig. 2 to samo urządzenie w przekroju poprzecznym.

W urządzeniu tym zastosowany jest palnik-rozpylacz 1, ustawiony wylotem w znanym kierunku do dołu. W palniku znajduje się okrągła komora zawirowania tlenu 2, która obejmuje współosiową z nią i wystającą na odległość 0,1—5 mm poza krawędź jej otworu dyszę paliwową 3.

Z obwodowej ściany tej komory wystawione są w nią wyloty kanałów tlenowych 4, których ukięrowanie odpowiada stycznej do obwodu komory. Pod wylotem palnika, w odległości około 150 mm, znajduje się na znanej podstawie 5 zarodź krystalizacji 6. Podstawa osadzona jest na obracającym i przemieszczanym wzdłuż osi wylotu palnika wsporniku 7. Zestaw ten i przestrzeń spalania 8 otoczone są ścianą 9 znanej rury z materiału termicznie izolującego, korzystnie z alundu.

Tlen wprowadzany tangencjalnie do komory zawirowania tlenu 2 uzyskuje ruch wirowy i w tym stanie wypływa przez otwór tej komory. Koloid cieczy wprowadzany jest do dyszy paliwowej 3 pod ciśnieniem większym od ciśnienia atmosferycznego. Tlen i ciecz ulegając zmieszaniu, na zasadzie rozpylania cieczy w strumieniu gazu, wypływają z palnika w postaci aerozolu.

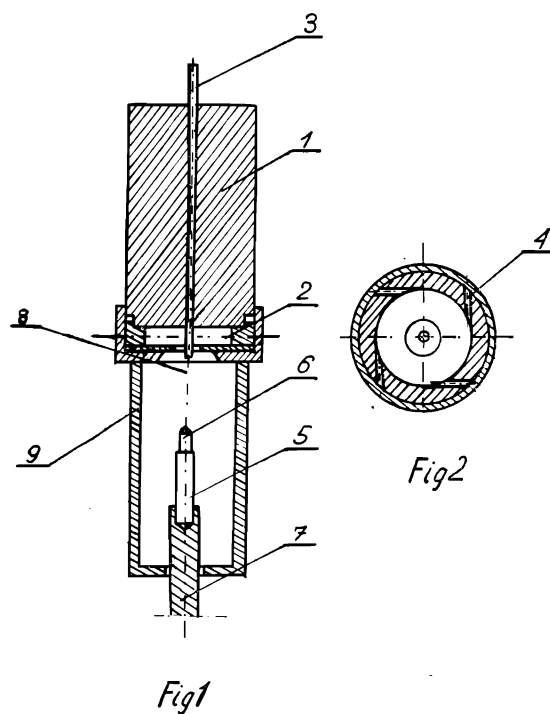
W komorze spalania urządzenia przebiega silnie egzotermiczna reakcja spalania rozpylonej cieczy w tlenie i powstawanie aerozolu ciekłego tlenku metalu w gazach spalinowych.

Silnie rozdrobnione kropelki stopionego tlenku padają na zarodź krystalizacji 6, gdzie stygnąc kondensują w monokryształ. Dla polepszenia warunków krystalizacji oś wraz z zarodźcą i tworzącym się monokryształem wykonuje stale znany ruch obrotowy, korzystnie 1 — obrót na minutę, i ruch postępowy w dół o prędkości dostosowanej do prędkości dopływu materiału przeznaczonego do krystalizacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania monokryształów wysokotopliwych tlenków metali przez topienie rozdrobnionego materiału wyjściowego w płomieniu, na przykład wytwarzanym za pomocą tlenu i osadzania go na zarodźcu ogrzewanej tymże płomieniem, **znamienny tym**, że jako materiał wyjściowy stosuje się łatwo utleniający się związek chemiczny metalu w postaci ciekłej, korzystnie alkoholan glinu, albo acetyloacetonian glinu, lub jego roztwór w rozpuszczalniku palnym korzystnie benzenie, który to ciekły materiał wyjściowy rozpyla się w tlenie za pomocą palnika-rozpylacza spalając go na tlenek i tak otrzymywany wyrzucany z palnika aerozol stopionego tlenku metalu kieruje się na podłoże z zarodźcą krystalizacji.

2. Urządzenie do otrzymywania monokryształów wysokotopliwych tlenków metali wyposażone w palnik-rozpylacz skierowany na znajdującą się pod nim zarodź krystalizacji umieszczoną na obracanej i przemieszczanej do dołu podstawie, **znamienny tym**, że palnik (1) zaopatrzony jest w okrągłą komorę zawirowania tlenu (2), w której znajduje się koniec lub są końce kanałów tlenowych (4) z ukięrowanymi ich wylotami według położenia stycznej do obwodu komory, a objęta tą komorą współosiowa z nią dysza paliwowa (3) wystaje poza krawędź wylotu tej komory znajdując się w wirującym strumieniu wylatującego wzdłuż podłużnej osi palnika tlenu.



LDA — Zakład 2 — Typo, zam. 3154/76 — 120 egz.

Cena zł 10.—