



**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT**  
 BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① **CH 664 582 A5**

⑤ Int. Cl. 4: **C 30 B** 7/00  
**C 30 B** 35/00

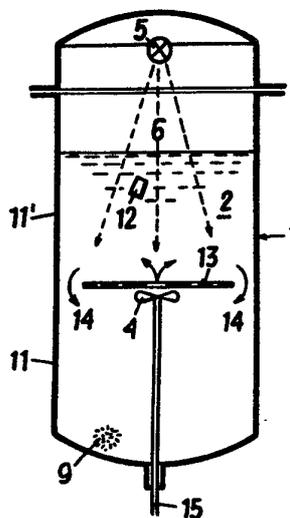
**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
 Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTCHRIFT** A5

|  |  |
|--|--|
| <p>⑳ Gesuchsnummer: 2561/84</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 24.05.1984</p> <p>③① Priorität(en): 31.05.1983 AT 1997/83</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.03.1988</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.03.1988</p> | <p>⑦③ Inhaber:<br/>                 AVL Gesellschaft für<br/>                 Verbrennungskraftmaschinen und Messtechnik<br/>                 mbH Prof. Dr. Dr. h.c. Hans List, Graz (AT)</p> <p>⑦② Erfinder:<br/>                 Krempl, Peter W., Graz (AT)<br/>                 Mang, Hermenegild, Graz (AT)<br/>                 Riegebauer, Sigrid, Graz (AT)<br/>                 Faschingleitner, Leopold, Mank (AT)</p> <p>⑦④ Vertreter:<br/>                 Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich</p> |
|--|--|

⑤④ **Verfahren zum Züchten von Kristallen, insbesondere Einkristallen, sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.**

⑤⑦ Zur Vermeidung des bei den bekannten Verfahren zum Züchten von Kristallen aus einer Zuchtlösung bei retrograde Löslichkeit auftretenden Auskristallisierens an den Behälterwänden wird in die Zuchtlösung eine von dieser absorbierbare Strahlung, z.B. IR-Strahlung oder Mikrowellenstrahlung, eingebracht. Das Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens erlauben es, die in einem Gefäss bzw. Behälter beinhaltenete Zuchtlösung zur Absenkung der Löslichkeit des Kristallmaterials im Lösungsmittel zu erwärmen und dabei die Wände des Gefässes gegenüber der darin enthaltenen Lösung kühler zu halten.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Züchten von Kristallen, insbesondere Einkristallen, in einer Zuchtlösung, wobei die Löslichkeit der Kristalle in der Zuchtlösung mit steigender Temperatur abnimmt (retrograde Löslichkeit), dadurch gekennzeichnet, dass in der Zuchtlösung eine von dieser absorbierbare Strahlung eingebracht wird, so dass die Zuchtlösung durch die Strahlungsabsorption erwärmt wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung insbesondere während des Einstrahlens zusätzlich gerührt und/oder umgepumpt wird, um im Gefäss eine gleichmässige Temperaturverteilung zu erhalten.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Lösung durch Regelung der eingestrahnten Energie konstant gehalten wird, wobei die Gefässwände mit der Wärmeabgabe nach aussen kühler als das Lösungsinere gehalten werden können.

4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein, gegebenenfalls räumlich abgetrennter, Bereich der Zuchtlösung durch Einstrahlung erwärmt und damit ein räumlicher Temperaturgradient bzw. ein Temperaturunterschied im Gefäss eingestellt wird, dass im Bereich niedrigerer Temperatur Kristallrohmaterial zur Sättigung der Zuchtlösung eingegeben wird, dass im Bereich höherer Temperatur Kristallkeime eingebracht werden und dass die Zuchtlösung zwischen den Bereichen niedrigerer und höherer Temperatur umgewälzt wird.

5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Strahlungsquelle bzw. der dieser nahegelegenen Oberflächen der Zuchtlösung und der gegenüberliegenden Gefässwand ein Temperaturgradient ausgebildet wird.

6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die von der Zuchtlösung absorbierbare Strahlung IR-Strahlung oder Mikrowellenstrahlung ist.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, mit der eine in einem Gefäss bzw. Behälter beinhaltete Zuchtlösung zur Absenkung der Löslichkeit des Kristallmaterials im Lösungsmittel erwärmt ist, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erwärmung der Zuchtlösung (2) zumindest eine Strahlungsquelle (5) vorgesehen ist, mit der in die Zuchtlösung (2) von dieser absorbierbare Strahlung (6) einstrahlbar ist.

8. Vorrichtung nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Strahlungsquelle (5), z.B. eine IR- oder Mikrowellenstrahlungsquelle ausserhalb des Gefässes (1) angeordnet ist, und dass zumindest ein strahlungsdurchlässiges Fenster (3) in der Wandung des Gefässes (1) angeordnet ist, durch welches die Strahlung in die Lösung (2) einstrahlbar ist.

9. Vorrichtung nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Strahlungsquelle (5), z.B. eine IR- oder Mikrowellenstrahlungsquelle im Innern des Gefässes (1) oberhalb des Niveaus der Zuchtlösung angeordnet ist.

10. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Gefäss (1) ein Rührer (4) und/oder eine Umwälzpumpe für die Zuchtlösung (2) vorgesehen ist.

11. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zuchtlösung (2) ein Sensorelement (7) zur Temperaturmessung angeordnet ist, das an einen Regelkreis (8) zur Steuerung bzw. zum Ein- und Ausschalten der Strahlungsquelle (5) zur Einstellung der Temperatur der Zuchtlösung (2) angeschlossen ist.

12. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Gefäss (1) in zwei mitein-

ander in Verbindung stehende Bereiche (11, 11') oder Behälter getrennt ist, von denen zumindest einer mit einer Strahlungsquelle (5) beheizt ist, in diesem Bereich (11) oder Behälter befindliche Zuchtlösung (2) auf höherer Temperatur als die Zuchtlösung im anderen Bereich (11) oder Behälter eingeregelt ist, und dieser Bereich (11') oder Behälter Kristallkeime (12) enthält, dass der andere, niedrigere Temperatur aufweisende Bereich (11) oder Behälter Kristallrohmaterial (9) enthält, und dass eine Einrichtung, z.B. eine Pumpe oder ein Rührer (4) oder dergl. zur Zirkulation der Zuchtlösung (2) zwischen den jeweiligen Bereichen (11, 11') oder Behältern vorgesehen ist.

13. Vorrichtung nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Bereiche (11, 11') oder Behälter thermostatisiert sind.

14. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass nur ein Bereich der Zuchtlösung (2) im Gefäss (1) von der Strahlungsquelle (5) beheizt ist und eine Einrichtung, z.B. einen Rührer (4), eine Pumpe oder dergl. zur Umwälzung der Zuchtlösung (2) zwischen diesem, gegebenenfalls Kristallkeime (12) enthaltenden, Bereich und dem Restbereich niedrigerer Temperatur, der gegebenenfalls Kristallrohmaterial (9) enthält, vorgesehen ist.

## BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Züchten von Kristallen, insbesondere Einkristallen, in einer Zuchtlösung, wobei die Löslichkeit der Kristalle in der Zuchtlösung mit steigender Temperatur abnimmt (retrograde Löslichkeit). Ferner betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, mit der eine in einem Gefäss bzw. Behälter beinhaltete Zuchtlösung zur Absenkung der Löslichkeit des Kristallmaterials im Lösungsmittel erwärmt ist.

Bei der Zucht von Kristallen, insbesondere Einkristallen, deren Löslichkeit im Lösungsmittel mit Steigen der Temperatur absinkt, zeigt es sich, dass bei einer Heizung der Zuchtgefässe von aussen durch die notwendige Aufwärmung der Wände an diesen bei Überhitzungen kräftige Spontankeimbildung auftritt. Diese Bildung spontaner Keimlinge an der Wand wird durch Oberflächenfehler der Wand noch begünstigt (Risse, Kratzer, Ätzspuren). Dasselbe gilt sinngemäss natürlich auch für die Aussenwände eines eingetauchten Heizelementes.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, das Züchten von Kristallen aus einer Zuchtlösung bei retrograder Löslichkeit der Kristalle zu verbessern, da es bei den bekannten Zuchtverfahren schwierig ist, das Auskristallisieren an den Behälterwänden zu vermeiden, das bei Überhitzungen der beheizten Behälterwände spontan eintritt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, dass in die Zuchtlösung eine von dieser absorbierbare Strahlung, z.B. IR-Strahlung oder Mikrowellenstrahlung, eingebracht wird, so dass die Zuchtlösung durch die Strahlungsabsorption erwärmt wird.

Es wird somit die erforderliche Wärme direkt in die Zuchtlösung eingebracht, womit die Nachteile der bekannten Verfahren vermieden werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren erlaubt es, die Wände des Gefässes gegenüber der darin enthaltenen Lösung kühler zu halten. Selbstverständlich ist dazu wesentliche Voraussetzung, dass die Wände des Gefässes die eingestrahlte Strahlung nicht absorbieren. Der Vorteil von gegenüber dem

Inneren der Lösung kühleren Wänden ist selbstverständlich nur dann anzustreben, wenn Substanzen mit retrograder Löslichkeit kristallisiert werden sollen, weil ansonsten die Temperatur der Wände keine sonderliche Rolle spielt.

Zweckmässig kann es sein, dass die Lösung insbesondere während des Einstrahlens zusätzlich gerührt und/oder umgepumpt wird, um im Gefäss eine gleichmässige Temperaturverteilung zu erhalten. Wird die Lösung langsam gerührt und/oder umgepumpt, so kann sich ein unerwünschter Temperaturgradient durch die Strahlung nicht ausbilden und die Konzentrationsverteilung im Zuchtgefäss bzw. im eingestrahnten Bereich wird gleichmässig bzw. auf gewünschte Werte eingeregelt. Es ist von Vorteil, die Temperatur der Lösung durch Regelung der eingestrahnten Energie konstant zu halten, wobei die Gefässwände mit der Wärmeabgabe nach aussen kühler als das Lösungsinere gehalten werden kann.

Bei einer vorteilhaften Verfahrensführung ist vorgesehen, dass ein, gegebenenfalls räumlich abgetrennter, Bereich der Zuchtlösung durch Einstrahlung erwärmt wird und damit ein räumlicher Temperaturgradient bzw. ein Temperaturunterschied im Gefäss eingestellt wird, dass im Bereich niedrigerer Temperatur Kristallrohmaterial zur Sättigung der Zuchtlösung eingegeben wird, dass im Bereich höherer Temperatur Kristallkeime eingebracht werden und dass die Zuchtlösung zwischen den Bereichen niedrigerer und höherer Temperatur umgewälzt wird. Prinzipiell können sämtliche Strahlungsarten Verwendung finden, sofern sie in ausreichendem Mass in der Zuchtlösung absorbierbar und entsprechend energiereich sind.

Im Hinblick auf ein kontinuierliches Züchten ist es vorteilhaft, wenn zwischen der Strahlungsquelle bzw. der dieser nahegelegenen Oberflächen der Zuchtlösung und der gegenüberliegenden Gefässwand ein Temperaturgradient ausgebildet wird.

Eine Vorrichtung der eingangs genannten Art zur Durchführung des Verfahrens ist erfindungsgemäss dadurch gekennzeichnet, dass zur Erwärmung der Zuchtlösung zumindest eine Strahlungsquelle, z.B. eine IR- oder Mikrowellenstrahlungsquelle, vorgesehen ist, mit der in die Zuchtlösung von dieser absorbierbare Strahlung einstrahlbar ist. Damit ist in einfacher Weise die benötigte Wärmeenergie direkt in die Zuchtlösung einbringbar.

Als Strahlungsquellen kommen kommerzielle Lampen bzw. Strahler (IR-Lampen) hoher Leistung oder auch monochromatische Strahlungsquellen, deren Strahlung von der Zuchtlösung absorbiert wird, in Betracht. Auch Mikrowellenstrahler sind prinzipiell einsetzbar.

Ein einfacher Aufbau der Vorrichtung ergibt sich, wenn die Strahlungsquelle ausserhalb des Gefässes angeordnet ist und dass zumindest ein strahlungsdurchlässiges Fenster in der Wandung des Gefässes angeordnet ist, durch welches die Strahlung in die Lösung einstrahlbar ist. Somit können ausserhalb des Gefässes angeordnete Strahlungsquellen zur Erwärmung der Zuchtlösung eingesetzt werden.

Es ist aber auch möglich, dass die Strahlungsquelle im Inneren des Gefässes oberhalb des Niveaus der Zuchtlösung angeordnet ist. Bevorzugterweise kann vorgesehen werden, dass in der Zuchtlösung ein Sensorelement zur Temperaturmessung angeordnet ist, das an einen Regelkreis zur Steuerung bzw. zum Ein- und Ausschalten der Strahlungsquelle zur Einstellung der Temperatur der Zuchtlösung angeschlossen ist. Damit kann die Temperatur bzw. der Temperaturanstieg optimal geregelt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemässen Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass das Gefäss in zwei miteinander in Verbindung stehenden Bereiche oder Behälter getrennt ist, von denen zumindest

einer mit einer Strahlungsquelle beheizt ist, in diesem Bereich oder Behälter befindliche Zuchtlösung auf höherer Temperatur als die Zuchtlösung im anderen Bereich oder Behälter eingeregelt ist, und dieser Bereich oder Behälter Kristallkeime enthält, dass der andere, niedrigere Temperatur aufweisende Bereich oder Behälter Kristallrohmaterial enthält, und dass eine Einrichtung, z.B. eine Pumpe oder ein Rührer od. dgl., zur Zirkulation der Zuchtlösung zwischen den jeweiligen Bereichen oder Behältern vorgesehen ist. Hiebei können die Bereiche oder Behälter thermostatisiert sein.

Bei einer speziellen Ausführungsform ist vorgesehen, dass nur ein Bereich der Zuchtlösung im Gefäss von der Strahlungsquelle beheizt ist und eine Einrichtung, z.B. einen Rührer, eine Pumpe od. dgl., zur Umwälzung der Zuchtlösung zwischen diesem, gegebenenfalls Kristallkeime enthaltenden, Bereich und dem Restbereich niedrigerer Temperatur, der gegebenenfalls Kristallrohmaterial enthält, vorgesehen ist.

Wesentlich für die Erfindung ist es ferner, dass die verwendeten Fenster nicht oder fast nicht die eingestrahlte Strahlung absorbieren, die Lösung selbst jedoch die Strahlung absorbiert. Der Absorptionskoeffizient der Strahlung in der Lösung sollte jedoch, insbesondere wenn die Lösung nicht gerührt wird und durch die Strahlung ein Temperaturgradient quer durch die Lösung aufgebaut wird, nicht so gross sein, dass die Strahlung bereits nach wenigen mm Lösung vollständig absorbiert ist. Das würde nämlich den Aufbau eines Temperaturgradienten quer durch die Lösung erschweren: Die Temperatur der Lösung unmittelbar an den Wänden wäre sehr hoch, die Wände wären natürlich kühler, weil sie nicht absorbieren, aber das Innere der Lösung wäre wiederum kühler.

Wenn die Lösung gerührt wird, dann kann der Absorptionskoeffizient etwas grösser sein, als im Fall ohne Rührung, denn dann wird die Wärme, die in der äussersten Schicht der Lösung durch Absorption erzeugt wird, durch die Rührung in der Lösung verteilt, wobei wiederum die Wände kühler bleiben.

Verwendbare Lösungsmittel sind z.B. konzentrierte wässrige Säuren, vorzugsweise Phosphorsäure und Arsensäure, mit Säurekonzentrationen über 10 Mol/l. In diesen Lösungen ist die IR-Absorption und die Mikrowellen-Absorption durch den Wassergehalt noch beträchtlich, die IR-Absorption gegenüber reinem Wasser jedoch kaum vermindert, da die Säuren ihrerseits eine beträchtliche IR-Absorption aufweisen.

Auskristallisiert werden können z.B. Stoffe, wie Galliumphosphat oder quarzisotype Arsenate.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnung beispielsweise näher erläutert. Es zeigen die

Fig. 1 bis 3 drei verschiedene Anordnungen von Strahlungsquellen für ein Zuchtlösung enthaltendes Gefäss.

Fig. 1 zeigt ein Gefäss 1, in dessen Innerem sich Kristallzuchtlösung 2 befindet. Durch ein Fenster 3 in der Gefässwand wird Strahlung 6 einer Strahlungsquelle 5 in die Zuchtlösung 2 eingestrahlt, welche Strahlung 6 von der Lösung 2 absorbiert wird, wodurch die Lösung 2 erwärmt wird. Ein Rührer 4 sorgt für die Zirkulation der Lösung 2, die entsprechend den Pfeilen 10 erfolgt. Die Temperatur der vorzugsweise von einem Wärmestrahler als Strahlungsquelle 5 beheizten Lösung 2 wird mit einem Regelkreis 8 für die Strahlungsquelle eingeregelt, der einen in der Lösung angeordneten Temperatursensor 7 besitzt. Das Fenster 3 kann vorzugsweise auch oberhalb der Lösung angeordnet werden, so dass der direkte Kontakt zwischen Kristallisa-

tionslösung und eventuell überhitztem Fenster vermieden wird (Fig. 3).

In den beheizten Bereich der Zuchtlösung 2 werden Kristallkeime 12 eingebracht, während im unteren Bereich des Gefässes, in den nicht eingestrahlt wird und der daher etwas niedrigere Temperatur aufweist, Kristallrohmaterial 9 eingegeben wird. Durch die Umwälzung der Zuchtlösung wird gesättigte Lösung zu den Kristallkeimen 12 gebracht und dort im wärmeren Bereich der Lösung wird Kristallsubstanz abgeschieden.

Auch ohne Rührer 4 ist es möglich, ein Wachstum der Kristallkeime 12 herbeizuführen. Die Einstrahlung allein würde bereits bewirken, dass die Lösung 2 im Bereich der Kristallkeime 12 übersättigt wird und Kristallmaterial abscheidet. Durch den Rührer 4 wird der Wirkungsgrad jedoch verbessert, da Lösung, die bei niedrigerer Temperatur gesättigt wurde, in ein Gebiet höherer Temperatur geführt wird, in dem sie übersättigt ist. Sowohl die Kristallisation durch Übersättigungserzeugung durch Temperaturänderung als auch die Zufuhr von frischer, bei etwas anderer als der Kristallisationstemperatur gesättigter Lösung sind bekannt.

Mit einer derartigen Anordnung kann das bei der Zucht von Kristallen aus Lösungen auftretende Problem gelöst werden, nämlich dass die Temperaturen der Heizelementoberflächen bzw. der Gefässwände in den Teilen des Zuchtgefässes, die die Keimlinge enthalten, im Falle einer mit steigender Temperatur fallenden Löslichkeit (retrograde Löslichkeit) heisser als die Keimlinge selbst sind. Es wird erfindungsgemäss vermieden, dass die Wand des Gefässes 1 als Keimbildungsfläche wirkt, weil dort die Übersättigung gross werden würde. Im vorliegenden Fall einer retrograden Löslichkeit wird Kristallisationslösung 2 in der Umgebung der Kristallkeime 12 durch eine ausserhalb der Lösung 2 liegende Strahlungsquelle 5 aus dem Lösungsvolumen selbst heraus aufgeheizt, während die Wände als Wärmebrücken

zur Umgebung etwas niedrigere Temperatur haben und daher nicht als Keimbildungszentren wirken.

Mit der Strahlungsheizungsquelle 5 ist eine trägheitslose, schnelle Heizung der Lösung 2 und eine genaue Regelung der Temperatur möglich.

Es ist zweckmässig, im Gefäss 1 einen Temperaturgradienten auszubilden, wobei im Bereich niedriger Temperatur Kristallrohmaterial 9 (Pulver) zur Sättigung der Lösung und im Bereich höherer Temperatur Kristallkeime 12 untergebracht sind. Diese unterschiedlichen Temperaturbereiche können durch Einstrahlen in nur einen bestimmten Bereich der Zuchtlösung 2 hergestellt werden (z.B. wie Fig. 1 zeigt), oder es können zwei, gegebenenfalls getrennt angeordnete Behälter, vorzugsweise thermostatische Gefässe, vorgesehen werden, die unterschiedliche Temperatur besitzen und zwischen denen die Lösung 2 umgewälzt wird. Fig. 2 und 3 zeigen eine derartige Variante, bei der das Zuchtgefäss in zwei miteinander in Verbindung stehende Bereiche bzw. Behälter 11, 11', die übereinander angeordnet sind, getrennt ist. Gleichzeitig ist die Strahlungsquelle 5 innerhalb des Gefässes 1 bzw. innerhalb des oberen Behälters 11' oberhalb der Zuchtlösung 2 angeordnet und erwärmt diese Lösung (Fig. 2). In Fig. 3 ist die Strahlungsquelle 5 ausserhalb des Gefässes 1 angeordnet. Eine Trennwand 13 unterteilt das Gefäss 1 in die Bereiche bzw. Behälter 11 und 11' und ein Rührer 4 bzw. eine Pumpe od. dgl. mit Antriebswelle 15 sorgt für eine Zirkulation der Lösung in Richtung der Pfeile 14 durch die Bereiche bzw. Behälter 11, 11'. Entsprechende Regeleinrichtungen wie in Fig. 1 können die Temperatur in den getrennten Bereichen 11, 11' regeln. Gesättigte kühlere Lösung 2 wird vom Rührer 4 vom Kristallrohmaterial 9 zu dem Kristallkeim 12 transportiert und scheidet Kristallmasse an diesem ab.

Die Anzahl der Strahlungsquellen 5 und deren Stärke sowie die Anzahl der Fenster 3 bzw. deren Grösse wird nach Bedarf gewählt.

FIG. 1

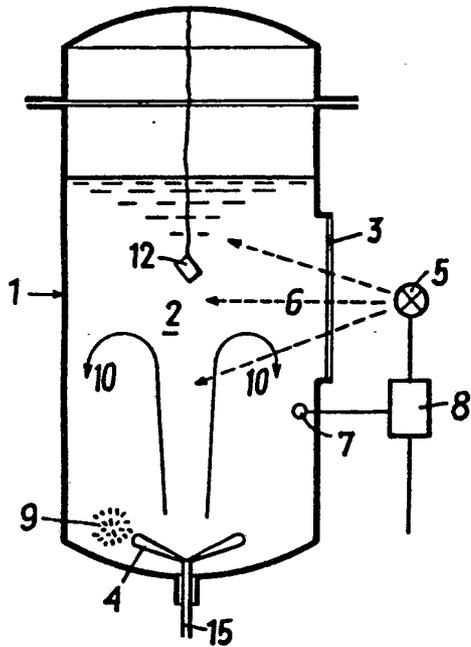


FIG. 2

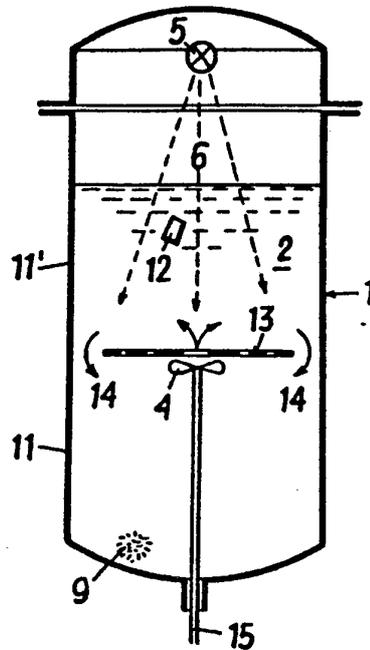


FIG. 3

