



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 252 660 8

(22) 01.07.83

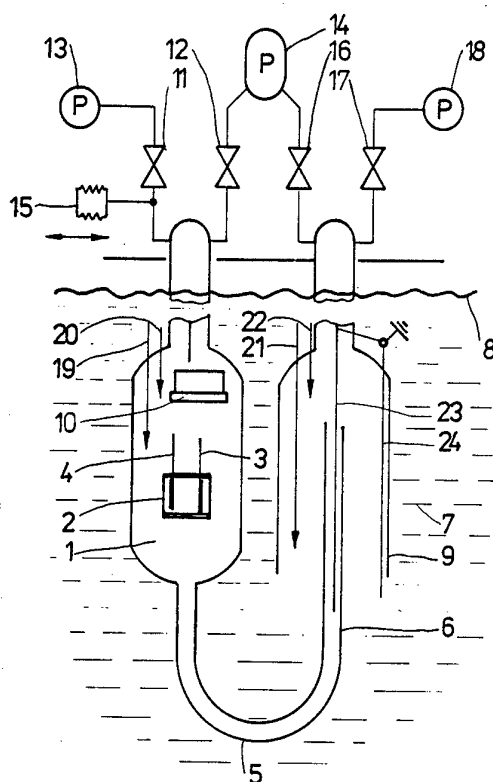
(44) 15.07.87

(71) VEB Carl Zeiss JENA, 6900 Jena, Carl-Zeiss-Straße 1, DD

(72) Francke, Rudolf, Dipl.-Phys.; Heyduk, Lutz, DD

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Übersättigungsbestimmung von Kristallzuchtlösungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtung zur Übersättigungsbestimmung bei der Züchtung von Kristallen aus der Lösung. Bei der Kristallzüchtung ist die Qualität und Gutausbeute zu erhöhen. Es ist Aufgabe der Erfindung, eine Möglichkeit zur frühzeitigen und schnellen Erkennung von wachstumskinetischen Änderungen der Kristallwachstumsrate auf Grund von Verunreinigungen anhand unverfälschter Übersättigungsmessungen zu schaffen. Erfindungsgemäß wird die Konzentrationsänderung der Kristallzuchtlösung durch definierte Berührung mit einem Testkeim in einer speziellen Tauchzelle gemessen und zur direkten Übersättigungsbestimmung verwendet. Figur



Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Übersättigungsbestimmung von Kristallzuchtlösungen mittels Konzentrationsmessung, **gekennzeichnet dadurch**, daß von einem kleinen elektrisch vollständig von der übrigen Kristallzuchtlösung getrennten Probevolumen unter in-situ-Bedingungen jeweils die Konzentration unmittelbar vor und während der Berührung mit einem Testkeim unter periodischen Strömungsschwankungen gemessen wird und daß die Übersättigung direkt aus der durch Berührung der Kristallzuchtlösung mit dem Testkeim gemessenen Konzentrationsänderung bestimmt wird.
2. Vorrichtung zur Übersättigungsbestimmung von Kristallzuchtlösungen mittels Konzentrationsmessung in einer Tauchzelle mit Meßelektroden, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der vorzugsweise im wesentlichen zylindrischen Tauchzelle ein Testkeim angeordnet ist, daß die Tauchzelle mit ihrer Öffnung zur Flüssigkeitszuführung und -entnahme an ihrem unteren Ende mit einem durch eine nach unten offene und in die Flüssigkeit tauchende Glocke abgedeckten Siphon in Verbindung steht, daß die Tauchzelle vorzugsweise an ihrem oberen Ende eine Öffnung besitzt, die mit einer Einrichtung zur periodischen Druckänderung sowie zur steuerbaren Druckänderung für die Füllstandshöhe der Flüssigkeit in der Tauchzelle gekoppelt ist, daß die Glocke für den Siphon ebenfalls vorzugsweise über eine Öffnung an ihrem oberen Ende mit einer Einrichtung zur steuerbaren Druckänderung für die Füllstandshöhe der Flüssigkeit in der Glocke verbunden ist und daß die Einrichtungen zur Druckänderung mit vorzugsweise spitzen Füllstandselektroden in der Tauchzelle und in der Glocke elektrisch in Verbindung stehen.
3. Vorrichtung gemäß Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einrichtung zur periodischen Druckänderung aus einem Faltenbalg besteht.
4. Vorrichtung gemäß Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einrichtungen zur steuerbaren Druckänderung für die Füllstandshöhe Magnetventile als Stellglieder enthalten.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur direkten Übersättigungsbestimmung von Kristallzuchtlösungen auf der Grundlage von Konzentrationsmessungen. Die Erfindung wird angewendet zur Überwachung und zur Beeinflussung von Kristallzüchtungen aus wäßrigen Lösungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist prinzipiell bekannt, den Kristallwachstumsprozeß von Kristallen aus Lösungen, insbesondere mittels Temperatursenkverfahren, ausgehend von der Übersättigung der Zuchtlösung zu beeinflussen. Dabei besteht aus Temperatur-, Zeit- und anderen Gründen das Problem einer unverfälschten Übersättigungsbestimmung der Lösung, um den Wachstumsprozeß des Zuchtkristalls erfolgreich, effektiv und mit hoher Qualität beeinflussen zu können.

Aus der Definition der Übersättigung ergibt sich, daß für eine zeitlich momentane konstante Temperatur, die vorhandene gemessene Konzentration auf die bei dieser Temperatur vorliegende bekannte Sättigungskonzentration bezogen werden muß, indem man das Verhältnis der genannten Konzentrationen um minus eins vermindert, wenn die Konzentrationsangabe in Gew.-% vorliegt.

Nach den bekannten Verfahrenstechniken zur Bestimmung der Übersättigung ist mit einer an sich bekannten Tauchzelle die momentane Konzentration zu messen. Dazu sind vor dem Beginn der Züchtung folgende Eichungen an mehreren in Abhängigkeit von der Sättigungskonzentration angesetzten separaten Lösungsproben vorzunehmen.

1. Bestimmung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Sättigungstemperaturen in Abhängigkeit von der Sättigungskonzentration.
2. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei konstanten aber verschiedenen Sättigungstemperaturen mit entsprechend konstanter Sättigungskonzentration für kleine dem Übersättigungsbereich entsprechende Temperaturabweichungen.

Damit sind die Voraussetzungen zur Konzentrationsbestimmung unter Zuchtbedingungen mittels einer bekannten Tauchzelle gegeben.

Eine gesättigte Zuchtlösung wird in bekannter Weise dadurch übersättigt, indem man sie gemäß Punkt 2 mit einer kleinen Temperaturabweichung unterhalb der Sättigungstemperatur beaufschlagt.

Gemessen wird nach dem bekannten Verfahren unter Zuchtbedingungen die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Sättigungstemperatur und der durch die beaufschlagte Temperaturabweichung vorgegebene unbekannte Unterkühlung. Aus diesem Leitfähigkeitsmeßwert kann mit Hilfe der Eichungen unter Punkt 1 und Punkt 2 die unbekannte Unterkühlung der Zuchtlösung als Temperaturabweichung errechnet werden. Bezieht man die so gewonnene Temperaturabweichung auf die momentan vorliegende Temperatur in Grad Kelvin, so ist dieses Verhältnis in erster Näherung der zu bestimmenden Übersättigung proportional.

Die Nachteile dieses bekannten Verfahrensalgorithmus sind folgende:

1. Hoher Zeitaufwand für die Eichung unter Punkt 1 und 2 zur Herstellung der separaten Lösung bei konstanter Sättigungstemperatur. Er beträgt für eine Sättigungstemperatur mit einer erforderlichen relativen Genauigkeitsangabe der Sättigungskonzentration von $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ etwa fünf bis sieben Tage.
2. Verzichtet man auf die Eichung vor jeder Züchtung, um den Zeitaufwand in Punkt 1 zu umgehen, so können sich systematische Fehler in der Übersättigungsbestimmung dadurch ergeben, daß die Eichparameter unter den Punkten 1 und 2 für die Eichung sich von einer Züchtung zur anderen ändern. Der relative Fehler kann 1 % bis 3 % in der Übersättigungsbestimmung betragen. Die Leitfähigkeitsmessung von wäßrigen Lösungen ist auf Grund der Ionenbeweglichkeit gelöster Substanz Konzentrations- und temperaturabhängig.

Es existieren eine Vielzahl von Verfahren und Anordnungen zur direkten und indirekten Messung der Leitfähigkeit.

Die direkte Messung geschieht durch das Einbringen von Platin- oder Edelstahlelektroden in die zu messende Lösung (z. B. Siemens, Katalog MP 11 [1977]).

Die indirekte elektrodenlose Messung der Leitfähigkeit nutzt die induktiv und kapazitiv meßbare Ionenbeweglichkeit der gelösten Substanz in wäßriger Lösung.

Die induktive Messung erfolgt nach dem Trafoprinzip, wobei die zu messende Lösung sich in einem ringförmigen Rohrsystem befindet (z. B. GB-PS 1.085.557).

Die kapazitive Messung der Leitfähigkeit (z. B. DD-PS 52230) wird durch in die Lösung isoliert eingebrachte Elektroden vorgenommen.

Der Aufbau bekannter Meßzellen, der den Kontakt zwischen Meßlösung und Meßelektroden ohne größere Temperaturveränderung gewährleistet, existiert in zwei grundlegend verschiedenen Varianten, der Tauchzelle und der Durchflußzelle (DD-PS 39680). Beide Zelltypen sind während ihres gesamten Einsatzes ständig in Kontakt mit der zu messenden Lösung und besitzen einen Temperaturfühler zur Temperaturkontrolle.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Qualität und Gutausbeute bei der Kristallzüchtung, insbesondere bei mehrmaliger Nutzung von nachgesättigten Zuchtlösungen, zu erhöhen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, technologisch eine günstige Möglichkeit zu schaffen, mit der wachstumskinetische Änderungen der Kristallwachstumsrate auf Grund von Verunreinigungen rechtzeitig und schnell aus unverfälschten Übersättigungsbestimmungen erkannt werden, um gröbere Homogenitätsschwankungen (makroskopische Störungen) durch kurzfristige entsprechende Steuerung der Temperaturabsenkung verhindern zu können.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren zur Übersättigungsbestimmung von Kristallzuchtlösungen mittels Konzentrationsmessung erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß von einem kleinen elektrisch vollständig von der übrigen Kristallzuchtlösung getrennten Probevolumen unter in-situ-Bedingungen jeweils die Konzentration unmittelbar vor und während der Berührung mit einem Testkeim gemessen wird und daß die Übersättigung direkt aus der durch Berührung der Kristallzuchtlösung mit dem Testkeim gemessenen Konzentrationsänderung bestimmt wird.

Bei einer Vorrichtung zur Übersättigungsbestimmung von Kristallzuchtlösungen mittels Konzentrationsmessung in einer Tauchzelle mit Meßelektroden wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in der vorzugsweise im wesentlichen zylindrischen Tauchzelle ein Testkeim angeordnet ist, daß die Tauchzelle mit ihrer Öffnung zur Flüssigkeitszuführung und -entnahme an ihrem unteren Ende mit einem durch eine nach unten offene und in die Flüssigkeit tauchende Glocke abgedeckten Siphon in Verbindung steht, daß die Tauchzelle vorzugsweise an ihrem oberen Ende eine Öffnung besitzt, die mit einer Einrichtung zur periodischen Druckänderung sowie zur steuerbaren Druckänderung für die Füllstandshöhe der Flüssigkeit in der Tauchzelle gekoppelt ist, daß die Glocke für den Siphon ebenfalls vorzugsweise über eine Öffnung an ihrem oberen Ende mit einer Einrichtung zur steuerbaren Druckänderung für die Füllstandshöhe der Flüssigkeit in der Glocke verbunden ist und daß die Einrichtungen zur Druckänderung mit vorzugsweise spitzen Füllstandselektroden in der Tauchzelle und in der Glocke elektrisch in Verbindung stehen.

Es ist vorteilhaft, wenn die Einrichtung zur periodischen Druckänderung aus einem Faltenbalg besteht.

Außerdem ist von Vorteil, wenn die Einrichtungen zur steuerbaren Druckänderung für die Füllstandshöhe Magnetventile als Stellglieder enthalten.

Mit der Erfindung wird die Kristallzuchtlösung in der vom Prinzip bekannten Tauchzelle für Leitfähigkeitsmessungen von Flüssigkeiten für separate Reaktionsabläufe mit einem Testkeim bei definierten periodisch sich ändernden Strömungsgeschwindigkeiten unter insitu-Bedingungen auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Es wird eine Vorrichtung realisiert, die es gestattet, eine zum Gesamtvolumen der Flüssigkeit kleine Probe wahlweise aus dem Flüssigkeitsreservoir zu entnehmen, sie bei gleicher Temperatur leitfähigkeitsmäßig von ihr zu trennen, die Leitfähigkeit vor und während des beabsichtigten Reaktionsverlaufes in kurzer Zeit bei den genannten definierten periodischen Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit zu untersuchen und nach Ablauf des Versuches die entnommene Probe wieder in das Flüssigkeitsreservoir zurückzuführen. Dazu ist die Tauchzelle mit dem Testkeim, wie oben beschrieben, mit einem durch eine Glocke, die in das Flüssigkeitsreservoir taucht, abgedeckten Siphon verbunden, wobei sowohl die Tauchzelle als auch die Glocke mit jeweils einer Einrichtung zur Druckänderung in Verbindung stehen. Mit diesen Einrichtungen wird in der Tauchzelle die definierte periodische Änderung der Strömungsgeschwindigkeit hervorgerufen und außerdem wahlweise der Flüssigkeitspegel in der Tauchzelle sowie im Siphon insbesondere zur Probenentnahme und -rückführung verändert. Die Druckänderungen werden zweckmäßigerweise durch Magnetventile gesteuert, zur periodisch sich ändernden Strömungsgeschwindigkeit dient ein an sich bekannter Faltenbalg.

Die Flüssigkeitsniveausteuern in der Tauchzelle und in der Glocke erfolgt über Füllstandselektroden, die elektrisch mit den Einrichtungen zur Druckänderung in Verbindung stehen.

In der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird die Konzentration der Probe der Kristallzuchtlösung für sich unmittelbar vor und bei Berührung mit einem Testkeim unter definierten Anströmungsbedingungen gemessen. Die ermittelte Konzentrationsänderung nach dem unmittelbaren Kontakt zwischen Probelösung und Testkeim ist dann ein direktes von der Reinheit und Stöchiometrie kaum beeinflusstes Maß für die Übersättigung bei quasi-konstanter Temperatur, die durch kleine Meßzeit (ca. 2 Minuten) realisiert wird.

Aus der gemessenen relativen Leitfähigkeitsänderung und einer aus dem Probenvolumen, der Testkeimoberfläche und deren Bewegung zueinander bestimmenden Zeitkonstante ergibt sich die Übersättigungsbestimmung aus dem Produkt beider Größen.

Die genannten Eichungen des bekannten Verfahrens zur Bestimmung der Übersättigung aus der Leitfähigkeitsmessung entfallen und damit auch die sich daraus ergebenden Nachteile und Fehler.

Für das vorgeschlagene Verfahren bezieht sich die Eichung lediglich auf die einmalige Messung der bereits charakterisierten Zeitkonstante.

Dies geschieht durch Messen der relativen Leitfähigkeitsänderung bei verschiedenen Temperaturen der Zuchtlösung (oder einer separaten Lösung) für definiert vorgegebene Unterkühlung. Letztere wird durch entsprechende Temperaturerhöhung der Zuchtlösung aus dem Verschwinden der relativen Leitfähigkeitsänderung ermittelt.

Damit wird durch Anwendung der Erfindung die aufgabengemäße unverfälschte Übersättigungsbestimmung gegen einen Testkeim für die Kristallzüchtung aus wäßrigen Lösungen ermöglicht, auf Grund der die Kristallzüchtung im Wachstumsprozeß sehr kurzfristig innerhalb weniger Minuten steuernd beeinflusst werden kann.

Für diesen Untersuchungsprozeß ergibt sich für die Konzentrationsmessung folgender Prozeßablauf:

1. Entnahme der Probe bei leerer Tauchzelle und gefüllter Glocke über dem Siphon aus dem Flüssigkeitsreservoir zur Kristallzüchtung.
2. Trennen der Probe in der gefüllten Tauchzelle von dem Flüssigkeitsreservoir durch Leeren der Glocke.
3. Leitfähigkeitsmessung in der Tauchzelle unter sich periodisch ändernder Füllhöhe vor Berührung und während der Berührung mit dem Testkeim in der Tauchzelle.
4. Leeren der Tauchzelle und der Glocke mittels Druckerhöhung in der Tauchzelle — Rückführung der untersuchten Flüssigkeit in das Flüssigkeitsreservoir der Kristallzüchtung.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels zu Überwachung einer Kristallzuchtlösung näher erläutert werden.

In einer Tauchzelle 1 ist eine Meßkammer 2 mit zwei Meßelektroden 3, 4 angeordnet. Die Tauchzelle 1 ist an ihrem unteren Ende über ein Verbindungsrohr 5 mit einem Siphon 6 verbunden, der mit einer nach unten offenen und in ein zu kontrollierendes Flüssigkeitsreservoir 7 mit der Füllhöhe 8 tauchende Glocke 9 abgedeckt ist. In der Tauchzelle 1 befindet sich ferner ein Testkeim 120 zur Übersättigungsbestimmung der Kristallzuchtlösung vom Flüssigkeitsreservoir 7. Über Öffnungen am oberen Ende steht die Tauchzelle 1 über Magnetventile 11, 12 mit Druckerzeugern 13, 14 in Verbindung. Darüberhinaus ist an die Tauchzelle 1 ein Faltenbalg 15 zur periodischen Druckänderung in der Tauchzelle 1 angeschlossen.

Über Öffnungen am oberen Ende steht die Glocke 9 über Magnetventile 16, 17 mit dem Druckerzeuger 14 sowie mit einem weiteren Druckerzeuger 18 in Verbindung. Die Druckerzeuger 13 und 18 können identisch sein. In der Tauchzelle 1 sowie in der Glocke 9 sind außerdem Füllstandselektroden 19, 20, 21, 22, 23, 24 zur Ermittlung der Flüssigkeitsfüllhöhen in der Tauchzelle 1 und in der Glocke 9 angeordnet.

Erfindungsgemäß gelangt die Kristallzuchtlösung des Flüssigkeitsreservoirs 7 über den Siphon 6 in die Tauchzelle 1 und wird dort in Gegenwart des Testkeimes 10 in der Meßkammer 2 auf ihre elektrische Leitfähigkeit (z. B. mit einer Wheatston'schen Brücke) untersucht. Zur Probenentnahme der Kristallzuchtlösung aus dem Flüssigkeitsreservoir wird der Druck in der Tauchzelle 1 und in der Glocke 9 über die Magnetventile 11, 12, 16, 17 entsprechend gesteuert. Diese Steuerung erfolgt manuell oder automatisch über die Füllstandselektroden 19, 20, 21, 22, 23, 24 aus Platin, wobei die beiden letztgenannten die an Masse angeschlossenen Gegenelektroden bilden.

Nach Einfüllen der Kristallzuchtlösung in die Tauchzelle 1 wird die eingefüllte Kristallzuchtlösung durch ebenfalls druckgesteuertes Entleeren der Glocke über die Magnetventile 11, 12, 16, 17 vom Flüssigkeitsreservoir 7 getrennt.

Zur Realisierung einer definierten Anströmgeschwindigkeit des Testkeimes 10 durch die zu untersuchende Kristallzuchtlösung in der Tauchzelle 1 wird der Druck in der Tauchzelle 1 durch den Faltenbalg 15 periodisch verändert, so daß der Testkeim 10 durch entsprechende Niveauschwankungen der Kristallzuchtlösung in der Tauchzelle 1 auf Grund der Füllstandsanzeige der Füllstandselektrode 20 definiert angeströmt wird. Die Leitfähigkeitsmessung der Kristallzuchtlösung erfolgt vor und während der Berührung der Kristallzuchtlösung mit dem Testkeim 10, der zu diesem Zweck zwischen den Pegelniveaus der Füllstandselektroden 19, 20 angeordnet ist. Nach den erfolgten Leitfähigkeitsmessungen wird die untersuchte Kristallzuchtlösung durch Druckerhöhung in der Tauchzelle 1 in das Flüssigkeitsreservoir zurückgeführt. Aus den durch Berührung der Kristallzuchtlösung mit dem Testkeim gemessenen Konzentrationsänderungen wird direkt die Übersättigung bestimmt.

