



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 627

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 09 77
(21) PV 6089-77

(51) Int. Cl. B 01 D 9/00

(40) Zveřejněno 31 01 80
(45) Vydáno 30 04 83

(75)

Autor vynálezu FOJTÍK LADISLAV ing., PRAHA

(54)

Způsob přípravy krystalů a zařízení k jeho provádění

1

Vynález se týká způsobu a zařízení pro přípravu krystalů, například kysličníku zinečnatého nebo kysličníku kadmnatého v polykrystalickém agregátu syntézou z plynné fáze. Způsob řeší kinetiku odděleného přivádění příslušných výchozích složek v plynné fázi a jejich promíšení v prostoru pro reakci složek v plynné fázi, kde dochází k chemickému slučování a vzniku krystalů požadovaného složení, tvořících polykrystalický agregát. Způsob pro přípravu krystalů podle předmětu vynálezu umožňuje pomocí teploty v prostoru pro převádění výchozích složek do plynného stavu, pomocí teploty v prostoru pro reakci složek v plynné fázi, pomocí rychlosti přivádění kyslíku a par složek v plynné fázi, například par zinku, nebo kadmia, popřípadě ve směsi s dusíkem nebo inertním plynem, řídit chemické složení a fyzikálně krystalografické vlastnosti vzniklých krystalů.

Dále se vynález týká zařízení pro přípravu krystalů podle nárokovaného způsobu, které sestává nejméně z prostoru pro reakci složek v plynné fázi a alespoň jednoho prostoru pro převádění výchozích složek do plynného stavu s prostředky pro regulovatelné vyhřívání. Prostor pro reakci složek v plynné fázi je opatřen otvorem pro přívod plynu a otvorem pro odvod plynu, prostor pro převádění výchozích složek do plynného stavu má otvor pro přívod plynné složky, nádobu na výchozí surovinu. Vzájemné propojení prostoru pro reakci složek v plynné fázi s prostorem pro převádění výchozích složek do plynného stavu je uskutečněno otvorem anebo tryskou anebo jejich soustavou.

Způsob přípravy krystalů reakcí v plynné fázi je v současném stavu techniky známý. Je to v první řadě tak zvaná transportní reakce, která je využívána u epitaxních vrstev polovodičových sloučenin. Jedná se zde převážně o princip termického rozkladu těkané nestabilní sloučeniny a o vznik požadované krystalické pevné fáze.

Jsou známá zařízení pro nanášení tenkých vrstev v soustavě otevřené trubice s vynuceným tokem nosného plynu, inertního nebo reaktivního. Reagující látky jsou v proudu plynu zavedeny do reakčního pásma a pyrolyticky rozloženy na ohřáté podložce.

V jiném případě nosný plyn protéká odděleným pásmem s výchozím materiálem, který vytváří reakční složky. Tyto reakční složky přicházejí do reakční komory, kde se rozkládají. Soustava reakčního prostoru je používána jak pro vertikální, tak i horizontální tok plynu. Tento druh transportní reakce, kde nosný plyn nepřetržitě protéká, je tak zvaný typ dynamický. Statický způsob přípravy krystalu spočívá v difuzi přes plynnou fázi.

Dále jsou známy způsoby pro přípravu monokrystalů syntézou z plynné fáze. Prvním, kdo způsob použil byl R. Frerichs v roce 1946 (Naturwissenschaften 33/1946/181). V české literatuře způsob přípravy monokrystalů popisují například články: K. Huml: Čs. čas. fyz. A 11/1961/, 357. P. Höschl, Č. Koňak: Czech. J. Phys. B 13 /1963/, 364. Nevýhodou je malá výtěžnost a špatná reprodukovatelnost v kvalitě krystalů.

Všechny dosud známé způsoby přípravy krystalů syntézou z plynné fáze povětšinou sledují přípravu co možno největších monokrystalů a jsou jednoduše zaměřeny. Způsob pro přípravu krystalů podle předmětu vynálezu se od známých způsobů liší povahou reakce výchozích plynných složek, to je syntézou. Zařízení pro přípravu krystalů podle předmětu vynálezu je podobné zařízení využívající "způsob otevřené trubice", pokud se týče způsobu přivádění složek, rozdíl je v tom, že zařízení podle předmětu vynálezu umožňuje oddělené přivádění reagujících plynných složek a jejich smísení a chemické sloučení v prostoru pro reakci složek v plynné fázi. Způsob přípravy krystalů podle předmětu vynálezu je charakterizován tím, že teplota v prostoru pro reakci složek v plynné fázi se nastavuje v podstatě na dvě třetiny bodu sublimace příslušné sloučeniny, čímž se rovnováha tvorby polykrystalického agregátu posune ve prospěch růstu krystalů o velikosti řádově nad 1 mikrometr v okolí otvoru anebo trysky anebo jejich soustavy a na stěnách prostoru pro reakci složek v plynné fázi a v neprospěch nežádoucí tvorby submikroskopických částic strhávaných jako aerosol.

Způsob přípravy krystalů podle předmětu vynálezu řeší nedostatky nebo vhodně doplňuje stávající způsoby tím, že do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se odděleně přivádějí reagující složky v plynném stavu, případně ve směsi s další plynnou složkou, která se buď reakce nezúčastní nebo zprostředkuje přechodné chemické reakce bez podílení se na složení připravených krystalů, přičemž teplota a tudíž i tenze par v prostoru či prostorech, kde se alespoň jedna složka uvádí do plynného stavu, se reguluje, a rychlostí přivádění každé z nich do prostoru pro reakci složek v plynné fázi a jeho teplotou se v něm dosahuje míchání složek a chemického slučování, při kterém připravené krystaly mají požadované složení

a vytvářejí polykrystalický agregát.

Cílem způsobu přípravy krystalů podle vynálezu je růst velkého množství drobných, dobře vyvinutých krystalů, vhodných pro přípravu například práškové scintilační látky, luminoforu a podobně.

Příkladné provedení zařízení pro přípravu krystalů podle předmětu vynálezu je schematicky znázorněno na obr. 1.

Obr. 2 znázorňuje příčný průřez prostoru pro reakci složek v plynné fázi, kde ústí trysky anebo soustavy trysek leží středově v ose válcovitého prostoru pro reakci složek v plynné fázi a zaujímá maximálně jeho dvě třetiny.

Obr. 3 znázorňuje příčný průřez prostoru pro reakci složek v plynné fázi, kde ústí trysky anebo soustavy trysek leží při jeho obvodu.

Způsob přípravy krystalů podle předmětu vynálezu spočívá v tom, že do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se odděleně přivádějí reagující složky v plynném stavu. Složky mohou být popřípadě ve směsi s další plynnou složkou, která se buď reakce nezúčastní, například dusík nebo argon či jiný inertní plyn anebo se složkou, která zprostředkuje přechodné chemické reakce bez podílení se na složení připravených krystalů, například vodíkem.

Teplota a tudíž i tenze par v prostoru či prostorech pro převádění výchozích složek do plynného stavu se reguluje v rozmezí od teploty tání do teploty varu výchozí složky, například zinku nebo kadmia a rychlostí přivádění kyslíku a par zinku nebo kadmia do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se v něm zajišťuje po smíchání složek zinku nebo kadmia s kyslíkem molový poměr kyslíku k zinku nebo kadmiu větší než jedna. Teplota prostoru pro reakci složek v plynné fázi se nastaví na teplotu větší nebo rovnou dvěma třetinám teploty bodu sublimace čistého kysličníku zinečnatého nebo kademnatého. Touto teplotou se dosahuje v prostoru pro reakci složek v plynné fázi míchání složek a chemického slučování, při kterém připravené krystaly mají požadované složení a vytvářejí polykrystalický agregát.

Způsob přípravy například čistého kysličníku zinečnatého nebo kysličníku kademnatého a podobně spočívá v tom, že do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se odděleně přivádějí kyslík a páry zinku nebo kadmia a podobně, případně ve směsi s dusíkem nebo jiným inertním plynem. Teplota v prostoru pro převádění zinku nebo kadmia a podobně do plynného stavu se reguluje v rozmezí od bodu varu zinku nebo kadmia a podobně. Rychlost přivádění kyslíku a par zinku nebo kadmia a podobně zajišťuje po smíchání složek v prostoru pro reakci složek v plynné fázi suprasechiometrické množství kyslíku, to je po smíchání složek zinku nebo kadmia s kyslíkem molový poměr kyslíku k zinku nebo kadmiu větší než jedna. Teplota v prostoru pro reakci složek v plynné fázi se nastaví v podstatě na dvě třetiny bodu sublimace nebo větší pro čistý kysličník zinečnatý nebo kademnatý a podobně, čímž se rovnováha tvorby polykrystalického agregátu posune ve prospěch růstu krystalů řádově nad 1 mikrometr v okolí trysky nebo jejich soustavy a na stěnách prostoru pro reakci složek

v plynné fázi a v neprospěch nežádoucí tvorby submikroskopických částic strhávaných jako aerosol.

Prostor pro reakci složek v plynné fázi 1 je opatřen prostředky pro regulovatelné vyhřívání 4, otvorem pro přívod kyslíku 5 a otvorem pro odvod plynu 6. K prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1 přiléhá prostor pro převádění výchozích složek do plynného stavu 2. V oblasti vzájemného propojení prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1 a prostoru pro převádění výchozích složek do plynného stavu 2 je otvor nebo tryska anebo jejich soustava 3. Tryska 3 je s výhodou obdélníkového průřezu. Prostor pro převádění výchozí složky do plynného stavu 2 je opatřen otvorem 7 pro přívod plynné složky, která se buď reakce nezúčastní, například argonu anebo zprostředkuje chemické reakce bez podílení se na složení připravených krystalů. V prostoru pro převádění výchozích složek do plynného stavu 2 je vložena nádoba s výchozí surovinou 8, kolem něho jsou umístěny prostředky pro regulovatelné vyhřívání 9.

Zařízení pro přípravu krystalů podle předmětu vynálezu je s výhodou válcovitého tvaru. Ústí trysky anebo soustavy trysek 3 leží v jednom uspořádání ve středové ose válcového prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1 nebo kolem ní a zaujímají maximálně dvě třetiny příčného průřezu prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1. V jiném uspořádání leží tryska nebo soustava trysek 3 při obvodu válcovitého prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1 a zaujímají rovněž maximálně dvě třetiny příčného průřezu pro reakci složek v plynné fázi 1. Ústí trysky anebo soustavy trysek 3 přesahuje do prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1.

Prostor pro reakci složek v plynné fázi 1 je rovnoměrně protékán kyslíkem, přiváděným otvorem pro přívod kyslíku 5. Prostor pro převádění výchozích složek do plynného stavu 2 je protékán proudem argonu, přiváděným otvorem pro přívod plynné složky 7. Prostor pro reakci složek v plynné fázi 1 je vyhřát na teplotu například 1000 °C. Prostor pro převádění výchozích složek do plynného stavu 2 je vyhřátý například na teplotu 780 °C. Páry, například páry zinku anebo kadmia a podobně jsou strhávány proudem argonu a unášeny ústím otvoru, trysky anebo soustavy trysek 3 do prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1, kde dochází ke slučování s kyslíkem a k růstu polykrystalického agregátu. Rychlost průtoku argonu je zvolena tak, aby v co nejmenší míře docházelo ke zpětné difúzi kyslíku z prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1 do prostoru pro převádění výchozích složek do plynného stavu 2. Přebytečné plyny odcházejí otvorem pro odvod plynu 6.

Způsob i zařízení pro přípravu krystalů podle předmětu vynálezu byl prakticky ověřován v uspořádání obdobném na obr. 1. V křemenné trubici o průměru 50 mm byla soustředně umístěna další trubice o průměru 30 mm, na jednom konci vytvarovaná do obdélníkového otvoru 25 x 2 mm. Tento konec zasahoval 10 mm daleko do prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1 vytvořeném v první trubici o průměru 50 mm. Prostor pro reakci složek v plynné fázi 1 byl opatřen prostředkem pro regulovatelné vyhřívání 4 v konkrétním případě nasunutým odporovým topným vinutím s válcovým kovovým reflektorem o délce 80 mm. Obdobný prostředek

pro regulovatelné vyhřívání 2 o délce 50 mm byl vytvořen v místě, kde byla v druhé trubici umístěna nádoba na výchozí surovinu 8, v našem případě kovový zinek. Mezerou mezi oběma soustřednými trubicemi byl přiváděn přes regulační ventil a průtokoměr kyslík, do vnitřní trubice byl přiváděn dusík nebo argon. Po průchodu prostorem pro reakci složek v plynné fázi 1 byl nosný plyn, to je dusík nebo argon, spolu s nadbytečným kyslíkem vypouštěn otvorem pro odvod plynu 6, v našem případě výstupním ventilem, který zajišťoval v aparatuře přetlak asi 200 mm vodního sloupce. Při pokusu, který uvádím jako příklad, byl přes vsázku 5 g kovového zinku o čistotě 99,999 % v prostoru pro převádění výchozích složek do plynného stavu 2 vyhřátém na teplotu asi 900 °C veden proud argonu rychlostí 1 litr za minutu, který strhával páry zinku do prostoru pro reakci složek v plynné fázi 3, kde byla udržována teplota 1000 °C. Kyslík byl přiváděn rychlostí 60 ml za minutu. Po 15 minutách celá vsázka kovového zinku zreagovala a v prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1 se vytvořily shluky jehličkovitých krystalů kysličníku zinečnatého o rozměrech 10 x 30 až 30 x 100 μ m, menší množství tenkých "foliových" destiček a whiskarů o rozměrech až 2,5 x 500 μ m. Výtěžek reakce byl asi 4,5 g kysličníku zinečnatého. Určitá část velmi drobných krystalků kysličníku zinečnatého se usadila mimo prostor pro reakci složek v plynné fázi 1, nebo byla stržena proudem plynu. Získané krystaly bylo možné snadno oddělit a vytřídit na síti a byly vhodné pro přípravu polykrystalických vrstev, například nanášením sedimentací ze suspenze. Jejich luminiscenční vlastnosti ukázaly zanedbatelný obsah nežádoucích cizích příměsí a nadstechiometrického zinku.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy krystalů, například kysličníku zinečnatého nebo kysličníku kademnatého v polykrystalickém agregátu, vyznačující se tím, že do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se odděleně přivádějí kyslík a páry zinku nebo kadmia, popřípadě ve směsi s dusíkem nebo inertním plynem, přičemž teplota v prostoru pro převádění zinku nebo kadmia do plynného stavu se reguluje v rozmezí od teploty tání do teploty varu zinku nebo kadmia a rychlostí přivádění kyslíku a par zinku nebo kadmia do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se v něm zajišťuje po smíchání složek zinku nebo kadmia s kyslíkem molový poměr kyslíku k zinku nebo kadmiu větší než jedna a teplota prostoru pro reakci složek v plynné fázi se nastaví na teplotu větší nebo rovnou dvěma třetinám teploty bodu sublimace čistého kysličníku zinečnatého nebo kademnatého.

2. Zařízení pro přípravu krystalů podle způsobu v bodu 1, vyznačující se tím, že se-
stává nejméně z prostoru pro reakci složek v plynné fázi (1) a alespoň jednoho prostoru pro převádění výchozích složek do plynného stavu (2) s prostředky pro regulovatelné vyhřívání (4, 9), prostor pro reakci složek v plynné fázi (1) je opatřen otvorem pro přívod plynu (5) a otvorem pro odvod plynu (6) prostor pro převádění výchozích složek do plynného stavu (2)

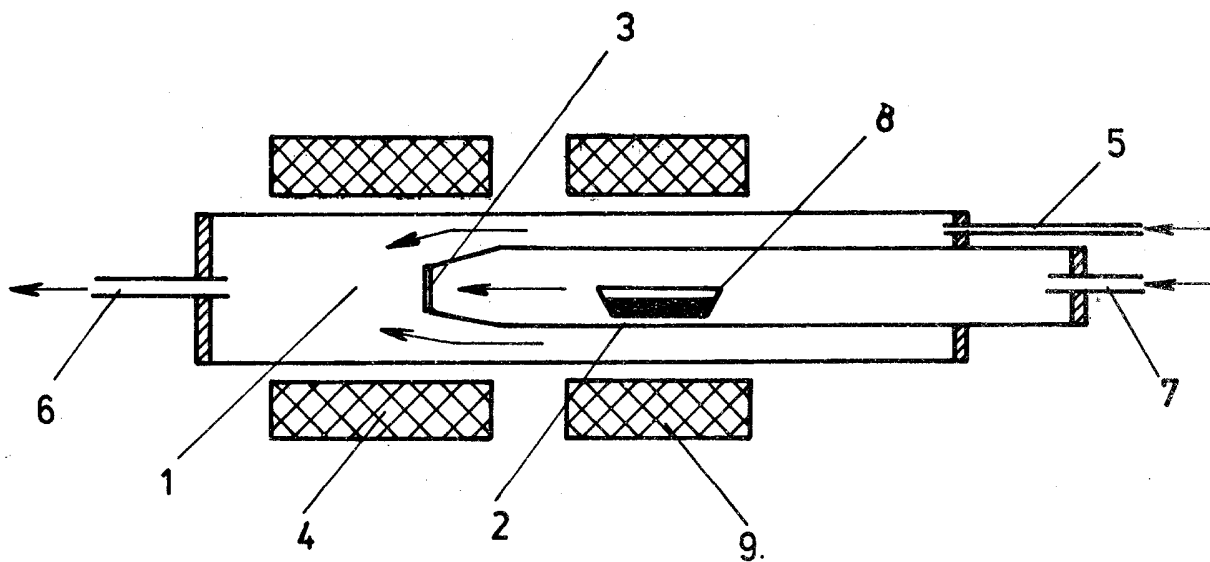
má otvor pro přívod plynné složky (7), nádobu na výchozí surovinu (8), přičemž vzájemné propojení prostoru pro reakci složek v plynné fázi (1) s prostorem pro převádění výchozích složek do plynného stavu (2) je uskutečněno otvorem anebo tryskou anebo jejich soustavou (3).

3. Zařízení pro přípravu krystalů podle bodu 2, vyznačující se tím, že prostor pro reakci složek v plynné fázi (1) a prostor pro převádění výchozích složek do plynného stavu (2) jsou válcovitého tvaru.

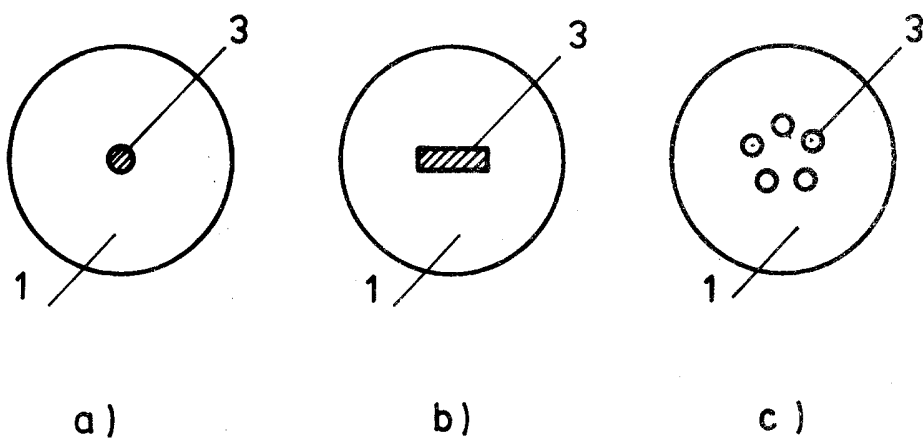
4. Zařízení pro přípravu krystalů podle bodů 2 a 3, vyznačující se tím, že ústí trysky anebo soustavy trysek (3) leží ve středové ose prostoru pro reakci složek v plynné fázi (1) nebo kolem ní a zaujímají maximálně dvě třetiny příčného průřezu prostoru pro reakci složek v plynné fázi (1).

5. Zařízení pro přípravu krystalů podle bodů 2 a 3, vyznačující se tím, že ústí trysky anebo soustavy trysek (3) leží při obvodu prostoru pro reakci složek v plynné fázi (1) a zaujímají maximálně dvě třetiny příčného průřezu prostoru pro reakci složek v plynné fázi (1).

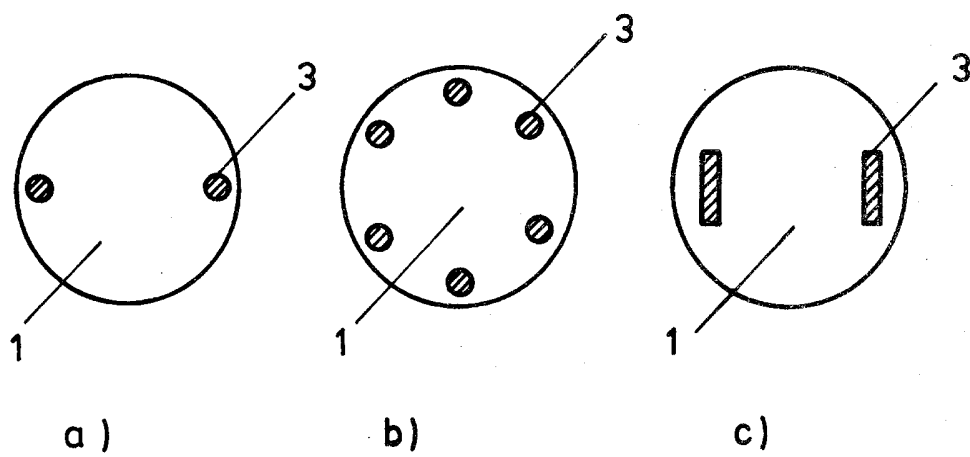
6. Zařízení pro přípravu krystalů podle bodů 2 až 5, vyznačující se tím, že ústí trysky anebo soustavy trysek (3) přesahuje do prostoru pro reakci složek v plynné fázi (1).



OBR. 1



OBR. 2



OBR. 3