



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

244 065

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 02 85
(21) PV 1117-85

(51) Int. Cl.⁴

H 01 J 37/26,

H 01 J 37/28

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 01 06 88

(75)
Autor vynálezu

AUTRATA RUDOLF ing. CSc., BRNO

(54)

Monokrystalická deska pro detekci elektronového
zařízení, nebo pro záznam elektronového obrazu

Monokrystalická deska je tvořena z monokrystalického materiálu yttritohlinitého granátu, aktivovaného trojmocným cérem, terbiem či chromem, nebo yttritohlinitého perovskitu, aktivovaného trojmocným cérem či terbiem, nebo fluoridu vápenatého, aktivovaného dvojmocným europiem. Jeho podstatou je, že deska je opatřena z jedné strany vrstvou vodivých kysličníků o tloušťce 10 - 1 000 nm, například kysličníku cínitého či kysličníku inditého, nebo jejich směsí a o hodnotě elektrického odporu 20 Ω až k Ω na čtverec. Monokrystalická deska je využitelná jako scincilátor, nebo jako stínítko pro záznam obrazu, například u elektronových mikroskopů.

Vynález se týká monokrystalické desky pro detekci elektronového záření, tvořící například scintilátor, nebo pro záznam elektronového obrazu, tvořící například desku stínítka.

Pro detekci elektronového záření v elektronových mikroskopech se s výhodou používají monokrystalické materiály na bázi ytritohlinitých sloučenin. V elektronově optických zařízeních se tyto materiály, rozšířené o fluorid vápenatý, používají jako stínítka pro záznam elektronového obrazu. Jejich světelná emise pokrývá modrou, žlutou a červenou barvu. Ve všech případech elektronové aplikace musejí být tyto monokrystaly elektricky částečně vodivé, nebo alespoň musejí mít elektricky vodivý povrch. Důvodem je možnost odvedení elektrického statického náboje, který se na nich tvoří při dopadu signálních elektronů. Tento požadavek může být splněn povrchovým elektrickým zvodivěním monokrystalu prostřednictvím mechanicky, tepelně, chemicky a vakuově odolné tenké vrstvy, nezabraňující průchodu elektronů k vlastní hmotě monokrystalu.

Všechny uvedené monokrystalické scintilátory a stínítka jsou ve svém hmotném objemu elektricky nevodivé a patří do skupiny dokonalých izolantů. Bez porušení jejich krystalické mřížky dosud neexistuje žádný způsob, jak zvýšit jejich elektrickou vodivost ve hmotném objemu. Pro zvodivění jejich povrchu se dosud používala tenká vrstva vakuově napařeného hliníku, který má nízkou měrnou hmotnost a v tloušťkách několik desítek nanometrů umožňuje pronikání elektronů o energii několik desítek kiloelektronvoltů. Tenká vrstva hliníku ze strany dopadu elektronů na monokrystalickou scintilační desku nebo stínítko působí jako reflexní vrstva pro zvýšení odrazu

v monokrystalu emitovaného světla, což je v případě scintilační aplikace jistá výhoda. Značnou nevýhodou těchto hliníkových tenkých vrstev je však jejich velmi nízká mechanická odolnost, takže často po dopadu elektronů na takovou vrstvu ve zhoršeném vakuu, dochází v důsledku kontaminačního pnutí k jejímu odloupení, či jinému poškození. Její nízká tepelná odolnost nedovoluje příliš zvyšovat proudovou hustotu a energii elektronového svazku, na ni dopadajícího, neboť nastává vakuové odpaření hliníkové vrstvy v místě dopadu takových elektronů. Při vyšších teplotách monokrystalu nad 500 °C nelze hliníkové zvodivění použít. Rovněž velmi snadná tvorba oxidu na hliníkové vrstvě je její značnou nevýhodou. Oxid hliníku nelze odstranit z monokrystalu ytritohlinitých sloučenin jinak, než mechanickou cestou. Tímto způsobem je životnost monokrystalického scintilátoru nebo stínítka omezena a pro vysokoteplotní aplikace jejich použití znemožněno.

Tyto dosavadní nevýhody odstraňuje monokrystalická deska pro detekci elektronového záření nebo pro záznam elektronového obrazu, sestávající z monokrystalického materiálu ytritohlinitého granátu či perovskitu, aktivovaného trojmocným cérem, terbiem či chromem, nebo fluoridu vápenatého, aktivovaného dvojmocným europiem, jejíž podstatou je, že deska je opatřena z jedné strany tenkou vrstvou kysličníku cíničitého či kysličníku inditého, či jejich libovolnou směsí o tloušťce 10 až 1 000 nm a elektrickém odporu 20 Ω až 500 k Ω na čtverec.

Monokrystalický scintilátor či stínítka podle tohoto vynálezu přináší konkrétní vyřešení dosavadních problémů, spočívajících ve zvýšení životnosti monokrystalického scintilátoru či stínítka až na okraj životnosti samotného monokrystalického materiálu a rozšiřuje aplikační možnosti uvedených monokrystalických materiálů zejména tam, kde se jedná o teplotní namáhání. Výhody elektricky vodivé vrstvy, tvořené kysličníky cínu či india, spočívají v jejich dokonalé mechanické odolnosti, vysoké tvrdosti, vynikající adhezi k uvedeným monokrystalickým materiálům, vakuové stálosti, vysoké tepelné odolnosti a dostatečné vodivosti i při použití malých tlouštěk, dovolujících průchod elektronů o energiích nad 5 keV.

Vynález odstraňuje nutnosť občasného znovuoobnovení dosavadní hliníkové vrstvy na monokrystalických scintilátorech či stínítkách. Prodlužuje tak jejich životnost i stabilitu původních parametrů. Umožňuje použití monokrystalických scintilátorů a stínítek i v takových zařízeních a podmínkách, kde dříve být použity nemohly z důvodu hliníkového pokrytí. Například v elektronové mikroskopii pro detekci zpětně odražených elektronů při tzv. metodě "in situ" za vysokých teplot. Nebo při projekční metodě zobrazení z monokrystalického stínítka, na něž dopadají elektrony s vysokou proudovou hustotou, v důsledku čehož se stínítko přehřívá a dosavadní hliníková vrstva degradovala. Vynález umožní i další aplikace, pro které bylo dosavadní vodivé pokrytí monokrystalů limitujícím faktorem pro jejich použití. Další výhodou je dokonalá průhlednost stínítka a zvýšení kontrastu vůči hliníkovému pokrytí.

Při výrobě monokrystalického scintilátoru či stínítka s kysličníkovou vodivou vrstvou se postupuje následujícím způsobem: Pečlivě vyleštěná deska z monokrystalického yttritohlinitého granátu či perovskitu, aktivovaného trojmocným cérem, terbiem či chromem, nebo z monokrystalického fluoridu vápenatého, aktivovaného dvojmocným europiem, se ponoří do lučavky královské, zahřáté na teplotu 100 - 150 °C, nebo do kyseliny fosforečné, zahřáté na teplotu 200 - 250 °C na 20 až 50 vteřin. Po vyjmutí desky z kyseliny se deska opláchne destilovanou vodou, a poté etylalkoholem. Důvodem tohoto procesu je očištění desky od zbytků brusných a leštících past, a v případě kyseliny fosforečné mikronaleptání povrchu. Takto zpracovaná deska se pak vyhřívá na rovinném topném tělese na teplotu 500 - 550 °C. Po dosažení této teploty se na desku stříká roztok 5 % hmotnostních krystalického chloridu cíničitého v metylalkoholu, do kterého bylo přidáno asi 0,2 % chloridu antimonitého a 0,2 % fluoridu draselného. Stříkání z výšky asi 20 cm trvá 5 - 20 vteřin, podle toho, jaká tloušťka a jaký odpor vrstvy se má vytvořit. Chloridy se na vyhřáté monokrystalické desce oxidují a vytváří homogenní vrstvu kysličníku cíničitého s nepatrnými stopami antimonu, která dosahuje vodivosti podle své tloušťky. Například tloušťka kyslič-

níkové vrstvy $200 \text{ \AA}$, která je plně průchozí pro elektrony o energii 10 keV , má odpor $50 \text{ k}\Omega$ na čtverec, což je hodnota dostatečná pro odvedení statického náboje, tvořícího se po dopadu elektronů.

Kyselinovým způsobem zpracovaná monokrystalická deska podle shora uvedeného příkladu se zahřeje na teplotu $450 - 500^\circ \text{C}$. Po dosažení této teploty se na desku pouští tlakem argonu dým z bezvodého chloridu cíničitého, ve kterém bylo rozpuštěno $0,5 \%$ hmotnostních chloridu antimonitého. Dopadem par dýmavého chloridu cíničitého na zahřátou monokrystalickou desku dochází k jeho oxidaci na kysličník cíničitý, který se pevně váže s povrchovými atomy ytritohlinitého nebo fluorovápenatého monokrystalu. Odpor kysličníkové vrstvy se opět řídí její tloušťkou. Přitom je třeba dbát na to, aby tloušťka kysličníkové vrstvy ležela pod průnikovou hloubkou dopadajících elektronů. Průniková hloubka se vypočítá podle Thompson-Widingtonova vztahu. Se zvyšující se energií elektronů se snižuje průniková hloubka kysličníkové vrstvy. Jestliže v prvním příkladu bylo uvedeno, že průniková hloubka pro elektrony o energii 10 keV činí přibližně $200 \text{ \AA}$ a elektrický odpor této vrstvy je $50 \text{ k}\Omega$ na čtverec, znamená to, že tato tloušťka plně vyhovuje i pro jakoukoliv vyšší energii elektronů.

Další příklad je následující: Kyselinovým způsobem zpracovaná monokrystalická deska podle uvedeného postupu se zahřeje na teplotu $450 - 500^\circ \text{C}$. Po dosažení této teploty se stříká na desku roztok tohoto složení:

5 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ krystalického chloridu cíničitého
 4 g InCl_3 chloridu inditého
 100 cm^3 metylalkoholu

Výsledkem je vytvoření vrstvy směsného kysličníku cíničito-inditého, který má nižší elektrický odpor než vrstvy v předešle uvedených příkladech. Zvýšení vodivosti kysličníkové vrstvy má určitou výhodu ve snadnějším a rychlejším odvedení statického náboje.

Z uvedených příkladů vyplývá, že zhotovení kysličníkových vodivých vrstev chemickou metodou je poměrně jednoduchým

způsobem vytváření vodivých, mechanicky, tepelně a chemicky odolných povlaků na monokrystalických scintilátorech a stínítkách.

Monokrystalické scintilátory a stínítka s kysličníkovými vodivými povlaky je možné aplikovat ve všech elektronově optických zařízeních, přičemž jejich vlastnosti zabezpečují stejnou životnost jako je životnost základního monokrystalického materiálu a umožňují rozšířit jejich použití na nové aplikace.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Monokrystalická deska pro detekci elektronového záření nebo pro záznam elektronového obrazu, sestávající z monokrystalického materiálu yttritohlinitého granátu, aktivovaného trojmocným cérem či terbiem, či chromem nebo yttritohlinitého perovskitu, aktivovaného trojmocným cérem či terbiem, nebo fluoridu vápenatého, aktivovaného dvojmocným europiem, vyznačená tím, že deska je opatřena z jedné strany tenkou vrstvou vodivých kysličníků o tloušťce 10 až 1 000 nm, například kysličníku cíničitého, či kysličníku inditého, nebo jejich směsí a o hodnotě elektrického odporu 20 Ω až 500 k Ω na čtverec.

Úprava ve vytištěných popisech vynálezu

Ve vytištěném popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 244 065
(PV 1117-85) je chybně vytištěn název vynálezu. Místo ... elektrono -
vého zařízení,

Správně:...elektronového záření,

Tisk

Am 1988