

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89 677

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.01.68 (P. 124715)

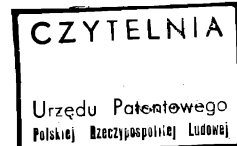
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP
C01b 35/00

Int. Cl.².
C01B 35/00



Twórcy wynalazku: Tadeusz Niemyski, Jurij Paderno, Izabela Pracka,
Jan Jun

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Monokryształów,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania prętów sześcioborku wapnia CaB_6

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania prętów sześcioborku wapnia CaB_6 .

Sześcioborek wapnia jest materiałem twardym, trudnotopliwym, odpornym na ścieranie, stosunkowo lekkim, a posiadając własności korzystniejsze od podobnych materiałów twardych, ma zastosowanie jako materiał ścierny dla specjalnych przeznaczeń, jest wykorzystywany do produkcji ciągadeł, jak również, dzięki swoim własnościom półprzewodnikowym i termo-emisyjnym jest materiałem o dużych możliwościach perspektywicznego wykorzystania w przemyśle elektronicznym.

Wytwarzanie materiałów krystalicznych i monokryształów dokonywane jest różnymi sposobami np. metodą wyciągania, lub przez stapianie tyglowe i beztyglowe. W znanych metodach sześcioborki metali ziem alkalicznych – również CaB_6 uzyskiwano jedynie w formie sprasowanych na gorąco pastylek lub kształtek, np. w reakcji $2\text{MO} + 14\text{B} = 2\text{MB}_6 + \text{B}_2\text{O}_3$ co opisano w opisie patentowym ZSRR nr 121561, jak również w pracy G.W. Samsonowa i J.B. Paderno pt. "Boridy redhoziemiennych metalow" ZSRR Kijów 1961 r. Znany jest również sposób przytoczony w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2647061, w którym uzyskuje się CaB_6 przez obróbkę termiczną mieszaniny $\text{CaO} + \text{B} + \text{B}_4\text{C} + \text{węgiel}$ przy czym otrzymany sześcioborek wapnia CaB_6 nie nadaje się do zastosowania w przemyśle elektronicznym.

Topienie CaB_6 w pojemnikach – wyżej wzmiankowaną metodą tyglową, prasowanie na gorąco jak również topienie w łuku, mimo szeroko prowadzonych w tym kierunku prac badawczych nie dało zadowalających rezultatów, przy otrzymywaniu produktu przydatnego do potrzeb przemysłu elektronicznego. W procesie topienia CaB_6 nie mogą być używane typowe tygle ceramiczne, ze względu na ich niską odporność termiczną oraz reaktywność. Topienie w łuku powoduje zanieczyszczenia, jak również nieuniknione jest znaczne, miejscowe przegrzanie materiału, w następstwie czego następuje dysocjacja i zmiana składu produktu. Tak więc mimo licznych i długotrwałych prób nie opracowano dotychczas metody wytwarzania, ani nie uzyskano wyżej opisanymi sposobami czystego sześcioborku wapnia CaB_6 o własnościach półprzewodnikowych.

Wobec stale wzrastającego zapotrzebowania na materiały posiadające dużą emisję, łatwe w obróbce i nadające się do wykorzystania szczególnie w przemyśle elektronicznym, postawiono zadanie wytworzenia odpowied-

niego materiału, który charakteryzowałby się dobrymi własnościami termoemisyjnymi i posiadał wysoką odporność termiczną. Zaistniała również pilna potrzeba pokrycia zapotrzebowania na lekkie, o znacznej twardości i wysokiej temperaturze topienia materiały półprzewodnikowe.

Postawione zadanie zrealizowano w ten sposób, że opracowano sposób wytwarzania materiału odpowiadającego wyżej wymienionym wymaganiom usuwając tym sposobem istniejące dotychczas niedogodności.

Istotą wynalazku jest uzyskanie metody i opracowanie zgodnie z wynalazkiem sposobu wytwarzania czystego, stopionego, prętowo ukształtowanego sześcioborku wapnia CaB_6 o własnościach półprzewodnikowych, co uzyskuje się przez strefowe topienie prętów sześcioborku wapnia w pojemnikach chłodzonych wewnątrz cieczą w atmosferze gazu ochronnego.

Proces syntezy CaB_6 z materiałów proszkowych CaO i B wziętych w stosunku stechiometrycznym przeprowadza się wg reakcji $2 \text{CaO} + 14 \text{B} = 2 \text{CaB}_6 + \text{B}_2\text{O}_3$ w próżni od 10^{-1} do 10^{-2} mm Hg, w temperaturze 1600°C przy zastosowaniu grzania indukcyjnego w łódce lub tyglu metalowym o podwójnych ściankach chłodzonych wewnątrz wodą. Proces topienia CaB_6 prowadzi się w temperaturze 2300°C w tym samym urządzeniu i w tych samych pojemnikach wprowadzając atmosferę ochronną mieszaniny gazów obojętnego i redukującego o składzie 4 części objętościowe argonu i 1 część objętościowa wodoru. Topienie materiału następuje za pomocą grzania indukcyjnego z zastosowaniem płynnego przesuwu strefy stopionej wzdłuż całego materiału wsadowego. W procesie tym następuje topienie i jednocześnie strefowe oczyszczanie materiału.

Przykład Wysuszone materiały wyjściowe CaO i B w postaci proszku wprowadza się w stosunku stechiometrycznym tj. na 20 g boru – 14,8 g tlenku wapnia CaO , miesza się je bardzo dokładnie i prasuje na zimno w formach stalowych w pastylki o ϕ 10–15 mm i grubości 10–15 mm. Do wnętrza jednej pastylki zaprasowuje się kawałek stopionego CaB_6 aby zapoczątkować grzanie indukcyjne sprasowanego CaO i B . Pastylkę tę umieszcza się na początku łódki miedzianej lub srebrnej chłodzonej wewnątrz wodą, a następnie za nią umieszcza się kolejno dalsze pastylki. Łódki z wsadem umieszcza się w rurze kwarcowej, na zewnątrz której znajduje się cewka indukcyjna połączona z generatorem wysokiej częstotliwości o mocy 20 KVA i częstotliwości około 2 MHz.

Proces syntezy przeprowadza się w próżni 10^{-1} – 10^{-2} mm Hg w temperaturze 1600°C przez czas około 1 godz. Następnie do wnętrza urządzenia wprowadza się oczyszczony argon i wodór (4 części objętościowe argonu i 1 część objętościowa wodoru) i podnosi się temperaturę do około 2300°C , tj. aż do uzyskania stopionej strefy materiału. Specjalny kształt cewki indukcyjnej pozwala na otrzymanie strefy grzejnej o długości około 10 mm. Strefę stopioną przesuwa się wzdłuż całego materiału umieszczonego w łódce w postaci przylegających do siebie pastylek. Strefowe topienie wsadu powtarza się kilkakrotnie w celu uzyskania czystego, jednolitego pręta CaB_6 . Zachodzi tu jednocześnie topienie i strefowe oczyszczanie materiału, co pozwala na otrzymanie sześcioborku wapnia CaB_6 o własnościach półprzewodnikowych.

Otrzymanie maksymalnie czystego, krystalicznego stopionego CaB_6 jest tak ważne dlatego, że jego własności półprzewodnikowe polepszają się wraz ze zwiększeniem się stopnia czystości wytwarzanego materiału.

Zasadnicza różnica między metodą tradycyjną, a sposobem zgodnym z wynalazkiem polega na tym, że materiał otrzymany metodą metalurgii proszków posiada przewodnictwo metaliczne, natomiast materiał otrzymany według wynalazku posiada półprzewodnikowy charakter zmiany przewodnictwa z temperaturą. Dla przykładu podajemy porównanie niektórych własności materiału otrzymanego metodą metalurgii proszków (oznaczone *) i otrzymanych metodą opisaną według wynalazku (oznaczone **).

*

$$\rho = 222 \times 10^{-6} \text{ cm} \times \text{cm}$$

$$\alpha = -32,8 \frac{\text{uV}}{\text{stopień}}$$

$$R = -91 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{cul}}$$

**

$$\rho = 0,44 \text{ cm} \times \text{cm}$$

$$\alpha = -99 \frac{\text{uV}}{\text{stopień}}$$

$$R = -3,64 \frac{\text{cm}^3}{\text{cul}}$$

ρ – oporność, α – siła termoelektryczna, R – stała Halla

Otrzymany taką metodą sześcioborek wapnia CaB_6 charakteryzuje się dużą czystością. Posiada zanieczyszczenia Si – $10^{-5}\%$ wagowych, Mg – $10^{-5}\%$ wagowych i Fe – $10^{-4}\%$ wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania prętów sześcioborku wapnia CaB_6 o własnościach półprzewodnikowych, otrzymywanych z tlenku wapnia i boru w procesie syntezy, topienia i oczyszczania. **z n a m i e n n y t y m**, że syntezę prowadzi się metodą grzania indukcyjnego w próżni $10^{-1} - 10^{-2}$ mm Hg w temperaturze około 1600°C , w pojemnikach metalowych chłodzonych wewnątrz cieczą, po czym wytworzony sześcioborek wapnia topi się strefowo, w temperaturze około 2300°C w atmosferze gazu ochronnego.

2. Sposób według zastrz. 1, **z n a m i e n n y t y m**, że gazową atmosferę ochronną stanowi mieszanina oczyszczonego argonu i wodoru w stosunku objętościowym 4 części argonu i 1 część wodoru.