



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 197

(11) (B1)

{51} Int. Cl.³

C 30 B 25/00

[22] Přihlášeno 12 01 78

[21] PV 233-78

[40] Zveřejněno 30 04 80

[45] Vydáno 30 06 82

[75]

Autor vynálezu

FOJTÍK Ladislav, Ing., Praha

[54] Způsob přípravy dopovaných krystalů a zařízení k jeho provádění

1

Vynález se týká způsobu přípravy dopovaných krystalů, například kysličníku zinečnatého dopovaného galiem anebo indiem syntézou z plynné fáze, který řeší kinetiku odděleného přivádění složek v plynné fázi, jejich míchání a slučování za současného růstu krystalů, jehož způsob umožňuje řídit chemické složení a fyzikálně krystalografické vlastnosti vzniklých krystalů.

Dále se vynález týká zařízení pro přípravu dopovaných krystalů, sestávajícího 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, případně prostory pro převádění výchozích složek do plynného stavu mají otvor pro přívod plynné složky, nádoby na výchozí suroviny, přičemž vzájemné propojení prostoru pro reakci složek v plynné fázi s prostorem nebo prostory pro převádění výchozích složek do plynného stavu je uskutečněno otvorem anebo tryskou anebo jejich soustavou. Prostory pro převádění výchozích složek do plynného stavu jsou propojeny s prostorem pro předehřívání přiváděných plynů a jsou válcovitého tvaru, uspořádány za sebou, vzájemně propojeny,

2

mají společný přívod plynu a ústí do společné trysky anebo jejich soustavy.

V současném stavu techniky je znám způsob přípravy dopovaných krystalů reakcí v plynné fázi tak zvanou transportní reakcí u epitaxních vrstev polovodičových sloučenin. Zde se jedná převážně o princip termického rozkladu těkavé nestabilní sloučeniny za vzniku žádané krystalické pevné fáze.

Je znám i způsob výroby monokrystalů kysličníku zinečnatého s definovanými cizími přísadami popisovaný autory G. Bogner a E. Mollwo „Über die Herstellung von Zinkoxydeinkristallen mit definierten Zusätzen“ J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press 1958, Vol. 6 str. 136—143. Tento způsob i jiné známé způsoby přípravy dopovaných krystalů z plynné fáze povětšinou sledují přípravu co možno největších dopovaných monokrystalů a jsou jednoúčelově zaměřeny. Další známé způsoby vycházejí z „čistých“ krystalů připravených reakcí v plynné fázi, do kterých se dodatečně zavádějí dopující příměsi difúzí v pevné fázi za zvýšené teploty.

Od známých způsobů se nárokováný způsob přípravy dopovaných krystalů liší povahou reakce výchozích plynných látek, to je syntézou. Uskutečňování je analogické známému „způsobu otevřené trubice“ (open-tubesystem) co do způsobu přivádění složek. Rozdíl způsobu přípravy dopovaných krystalů podle předmětu vynálezu je v tom,

že se hlavní reagující složky přivádějí odděleně, těsně před anebo po přivedení do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se míchají anebo slučují, přičemž množství dopující látky v krystalu se pohybuje v intervalu od 0,01 až 1,0 mol. %. Cílem způsobu podle vynálezu je růst velkého množství drobných, dobře vyvinutých krystalů, tvořící polykrystalický agregát.

Způsob přípravy dopovaných krystalů, to je krystalů s definovanou příměsí cizích látek, například kysličníku zinečnatého dopovaného galiem anebo indiem spočívá v tom, že do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se odděleně přivádějí kyslík a páry zinku spolu s párami galia anebo india, případně ve směsi s dusíkem nebo inertním plynem, přičemž teplota v prostoru pro převádění zinku do plynného stavu se reguluje v rozmezí od bodu tání do bodu varu zinku a teplota v prostoru nebo prostorech pro převádění galia anebo india do plynného stavu se reguluje v rozmezí od bodu tání do bodu varu galia anebo india a přiváděné množství zinku spolu s párami galia anebo india je menší než množství přiváděného kyslíku v molech a teplota v prostoru pro reakci složek v plynné fázi je nastavena na teplotu větší nebo rovnou dvěma třetinám teploty bodu sublimace kysličníku zinečnatého, přičemž poměr přiváděných pár zinku k párám galia anebo india do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se pohybuje v poměru 99,99 až 99,00 k 0,01 až 1,00 mol. %.

Vynález se dále týká i zapřízení pro přípravu dopovaných krystalů podle nárokováného způsobu, sestávajícího 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, přičemž 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, kde prostory pro převádění výchozích složek do plynného stavu jsou propojeny s prostorem pro předehřívání přiváděných plynů a jsou válcovitého tvaru, uspořádány za sebou, vzájemně propojeny, mají společný přívod plynu a ústí do společné trysky anebo jejich soustavy.

Oproti stávajícím způsobům přípravy dopovaných krystalů má způsob přípravy dopovaných krystalů podle vynálezu celou řadu předností. Stávající způsoby vycházejí z „čistých“ krystalů, do kterých se dodatečně zavádějí dopující příměsi. Způsob podle předmětu vynálezu přípravu dopovaných krystalů dociluje syntézou, a to v jedné operaci bez nutnosti dodatečného zahřívání

na vysoké teploty, které je nutné pro difúzi v pevné fázi.

Struktura polykrystalického agregátu a velikost jednotlivých krystalů je zejména vhodná pro přípravu polykrystalického práškového luminoforu, přičemž není zapotřebí intenzivnější mechanické zpracování intenzivnější mechanické zpracování suroviny, jako například drcení, mletí a podobně, které přináší s sebou nebezpečí porušení krystalické mřížky luminoforu a s tím související degradaci luminiscenčních vlastností.

Zařízení pro přípravu dopovaných krystalů podle předmětu vynálezu je schematicky znázorněno na obr. 1.

Obr. 2 znázorňuje 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 dvě třetiny plochy jeho průřezu.

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

Způsob přípravy dopovaných krystalů, například kysličníku zinečnatého dopovaného galiem anebo indiem, podle předmětu vynálezu se vyznačuje tím, že se do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se odděleně přivádějí kyslík a páry zinku spolu s párami galia anebo india, případně ve směsi s dusíkem nebo inertním plynem. Teplota v prostoru pro převádění zinku do plynného stavu se reguluje v rozmezí od bodu tání do bodu varu zinku a teplota v prostoru nebo prostorech pro převádění galia anebo india do plynného stavu se reguluje v rozmezí od bodu tání galia anebo india. Přiváděné množství zinku spolu s párami galia anebo india je menší než množství přiváděného kyslíku v molech. Teplota v prostoru pro reakci složek v plynné fázi je nastavena na teplotu větší nebo rovnou dvěma třetinám teploty bodu sublimace kysličníku zinečnatého, přičemž poměr přiváděných pár zinku k párám galia anebo india do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se pohybuje v poměru 99,99 až 99,00 k 0,01 až 1,00 mol. %. Rovnováha tvorby krystalu byla takto posunuta ve prospěch růstu krystalů velikosti řádově nad 1 mikrometr v okolí trysky anebo soustavy trysek a na stěnách prostoru pro reakci v plynné fázi a v neprospěch nežádoucí tvorby submikroskopických částec, strhávaných proudem plynu jako aerosol.

Složení směsí pár zinku, india anebo galia přiváděných do prostoru pro reakci složek v plynné fázi je dáno poměrem tenzí pár, to je teplotami v prostorech pro převádění zinku, galia anebo india do plynného stavu. Tím se docílí výsledné krystaly kysličníku zinečnatého s obsahem 0,01 až 1,0 mol. % india anebo galia, tvořící polykrystalický agregát, složený z velkého množství drobných krystalů.

Zařízení pro přípravu dopovaných krystalů podle nárokováného způsobu sestává nejméně z prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1 a alespoň jednoho prostoru pro převádění výchozích složek do plynného stavu, v konkrétním případě na výkrese 2, 4. Prostory pro převádění výchozích složek do plynného stavu 2, 4 jsou propojeny s prostorem pro předehřívání přiváděných plynů 5 a jsou válcovitého tvaru, uspořádány za sebou, vzájemně propojeny. 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. Prostor pro reakci složek v plynné fázi 1 je opatřen prostředky pro regulovatelné vyhřívání 6, prostor pro převádění výchozích složek do plynného stavu 2 je opatřen prostředky pro regulovatelné vyhřívání 7, prostor pro převádění výchozích složek do plynného stavu 4 je opatřen prostředky pro regulovatelné vyhřívání 8 a prostor pro předehřívání přiváděných plynů 5 je opatřen prostředky pro regulovatelné vyhřívání 9. Prostor pro reakci složek v plynné fázi 1 je opatřen otvorem pro přívod plynu 10 a otvorem pro odvod plynu 11. Prostory pro převádění výchozích složek do plynného stavu 2, 4 mají společný přívod plynu 12, oddělené nádoby na výchozí suroviny 13, 14, a ústí do společné trysky anebo jejich soustavy 3.

U zařízení podle předmětu vynálezu leží ústí trysky anebo soustavy trysek 3 v ose prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1, nebo kolem ní a zaujímají maximálně dvě třetiny jeho plochy příčného průřezu v uspořádání například podle obr. 2.

V jiném uplatnění u zařízení podle předmětu vynálezu leží ústí trysky anebo soustavy trysek 3 při obvodu prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1, případně kolem něho a zaujímají maximálně dvě třetiny jeho příčného průřezu, v uspořádání například podle obr. 3.

Ústí trysky anebo soustavy trysek 3 zasahuje do prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1.

Způsob přípravy dopovaných krystalů a zařízení pro přípravu krystalů podle tohoto způsobu bylo prakticky ověřeno v uspořádání obdobném na obr. 1. V křemenné trubici o vnitřním průměru 50 mm byla koncentricky upevněna další trubice o průměru 30 mm, na jednom konci vytvarovaná do obdélníkového otvoru 25×2 mm. Tento konec zasahoval 10 mm daleko do vyhříváního prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1 vytvořeném v první trubici o průměru 50 mm. Prostředkem pro regulovatelné vyhřívání 6 bylo nasunutě odporové topné vinutí a válcový kovový reflektor o délce 80 mm. Tři další vytápěné prostory, to je prostor pro reakci složek v plynné fázi 2 a 4 a prostor pro předehřívání přiváděných plynů 5 byly opatřeny prostředky pro regulovatelné vyhřívání 7, 8, 9 vytvořenými třemi vinutími a reflektory o délce 50 mm, na-

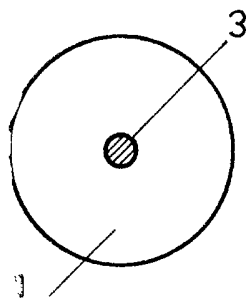
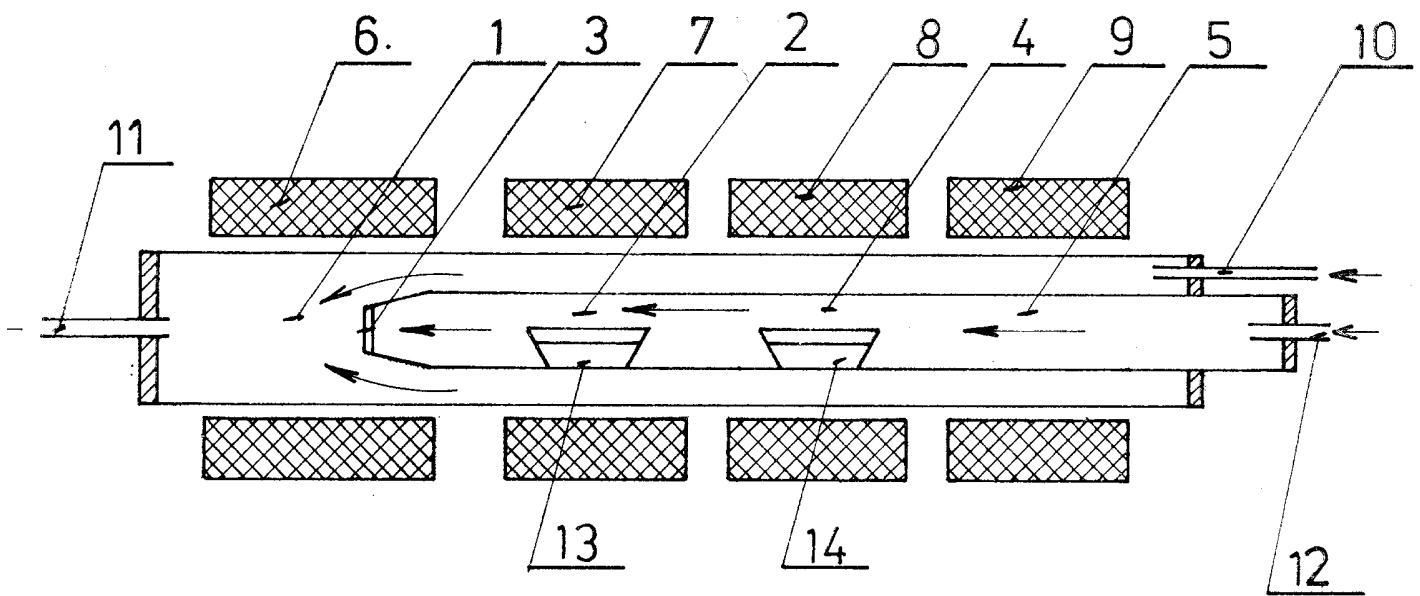
sunutými s mezerami asi 10 mm na obou koncentrických trubicích. V trubici o průměru 30 mm byly v prvním i druhém prostoru pro převádění výchozích složek do plynného stavu 2, 4 keramické nádoby, obsahující kovový zinek a kovové galium. Prostor pro předehřívání přiváděných plynů 5 byl vyhřátý na teplotu asi 700 °C. Mezerou mezi oběma koncentrickými trubicemi byl přiváděn přes regulační ventil a průtokoměr kyslík, do vnitřní trubice byl vháněn dusík nebo argon. Po průchodu prostorem pro reakci složek v plynné fázi 1 byl dusík nebo argon spolu s nadbytečným kyslíkem vypouštěn výstupním ventilem, který zajišťoval v zařízení přetlak asi 200 mm vodního sloupce. Při experimentu, uváděném jako příklad byl přes vsázku 5,0 g kovového zinku o čistotě 99,999 %, umístěném v prostoru pro převádění složek do plynného stavu 2 a vyhřátém na teplotu 675 °C a přes vsázku kovového galia v nadbytku, asi 1,0 g umístěného v prostoru pro převádění výchozích složek do plynného stavu 4 a vyhřátého na teplotu 1145 °C veden proud argonu rychlostí 1 l/min. ve směru: Prostor pro předehřívání přiváděných plynů 5, vyhřátý na teplotu 700 °C, přes prostor pro převádění výchozích složek do plynného stavu 4 obsahující galium a vyhřátý na teplotu 1145 °C, dále přes prostor pro převádění výchozích složek do plynného stavu 2, obsahující zinek, vyhřátý na teplotu 675 °C do prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1, vyhřátém na teplotu 965 °C. Páry kovů, umístěných v nádobách na výchozí suroviny 13, 14 byly proudem argonu strhávány do prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1, kam byl odděleně otvorem pro přívod plynu 10 přiváděn kyslík rychlostí 25 ml/min. Po 40 minutách byl pokus ukončen, celá vsázka zinku zreagovala a v prostoru pro reakci složek v plynné fázi 1 se vytvořily shluky jehličkovitých, čistě bílých krystalů kysličníku zinečnatého, o rozměrech 10×30 až 30×100 μm, menší množství tenkých („foliových“) destičkovitých krystalů a whiskerů o rozměrech až 2,5×500 μm. Výtěžek reakce byl asi 4,5 g kysličníku zinečnatého, určitá část velmi drobných částic kysličníku zinečnatého se usadila mimo prostor pro reakci složek v plynné fázi 1 nebo byla snesena proudem plynu, ucházejícího otvorem pro odvod plynu 6.

Získané krystalky bylo možno snadno oddělit a roztrždit podle velikosti. Materiál byl vhodný pro přípravu polykrystalických vrstev sedimentací ze suspenze. Po dalším opracování byly luminiscenční vrstvy s kysličníkem zinečnatým, připraveným podle způsobu vynálezu, vyhodnocovány podle luminiscenčního spektra a luminiscenční účinnosti při buzení alfa částicemi. Luminiscenční vlastnosti prokázaly zanedbatelný obsah škodlivých cizích příměsí a nadstechiometrického zinku a obsah dopovaného galia v požadovaném rozmezí.

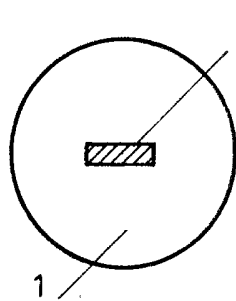
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy dopovaných krystalů, například kysličníku zinečnatého dopovaného galiaem anebo indiem, vyznačující se tím, že do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se odděleně přivádějí kyslík a páry zinku spolu s párami galia anebo india, případně ve směsi s dusíkem nebo inertním plynem, přičemž teplota v prostoru pro převádění zinku do plynného stavu se reguluje v rozmezí od bodu tání do bodu varu zinku a teplota v prostoru nebo prostorech pro převádění galia anebo india do plynného stavu se reguluje v rozmezí od bodu tání do bodu varu galia anebo india a přiváděné množství zinku spolu s párami galia anebo india je menší než množství přiváděného kyslíku v molech a teplota v prostoru pro reakci složek v plynné fázi je nastavena na teplotu větší nebo rovnou dvěma třetinám teploty bodu sublimace kysličníku zinečnatého, přičemž poměr přiváděných pár zinku k párám galia anebo india do prostoru pro reakci složek v plynné fázi se pohybuje v poměru 99,99 až 99,00 k 0,01 až 1,00 mol. %.

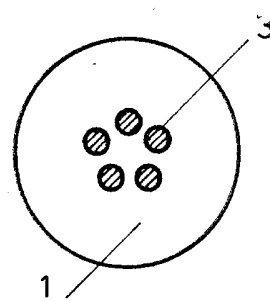
2. Zařízení pro přípravu krystalů podle způsobu v bodě 1, sestávající nejméně z prostoru pro reakci složek v plynné fázi a alespoň jednoho prostoru pro převádění výchozích složek do plynného stavu s prostředky pro regulovatelné vyhřívání, prostor pro reakci složek v plynné fázi je opatřen otvorem pro 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, přičemž 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, vyznačující se tím, že prostory pro převádění výchozích složek do plynného stavu (2,4) jsou propojeny s prostorem pro předehřívání přiváděných plynů (5) a jsou válcovitého tvaru, uspořádány za sebou, vzájemně propojeny, mají společný přívod plynu (12) a ústí do společné trysky anebo jejich soustavy (3).



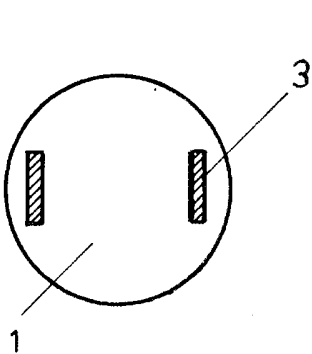
a)



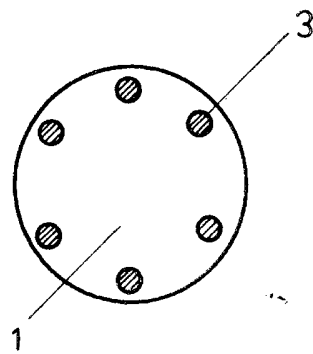
b)



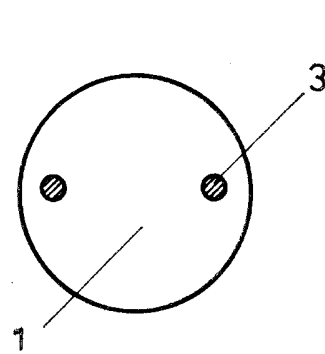
c)



a)



b)



c)