

MATERIÁLY POUŽÍVANÉ PŘI PĚSTOVÁNÍ KRYSTALŮ

M. Růžička, Fakulta chemické a potravinářské technologie STU, Bratislava

1 Úvod

Krystaly vznikají fázovou přeměnou plynné, kapalně nebo pevné fáze. Tuto přeměnu je nutno provádět v zařízeních, která zajistí nejen nutné podmínky pro její uskutečnění ale i podmínky pro růst, přípravu, pěstování krystalů požadované velikosti a kvality. Požadavky na tato zařízení závisí jednak na tom, z jaké fáze krystal vzniká, jaké jsou vlastnosti výchozího materiálu a krystalu a dále na použité metodě pěstování. Některé výchozí materiály jsou agresivní a jedovaté a k fázovému přechodu - růstu krystalu, jsou nutné vyšší teplota, tlak, ochranná atmosféra, atd. Konstrukci zařízení a výběru vhodných materiálů musíme věnovat stejnou pozornost jako samotné volbě metody.

Mezi materiály používané při růstu krystalů zahrnujeme:

- materiály, ze kterých jsou zhotoveny krystalizační aparatury, resp. jejich mechanické části (reaktor, tažné tyče, míchadla, stojany, topné elementy a tepelná izolace, snímače teploty aj.)
- materiály, ze kterých jsou zhotoveny nosné nádoby (ampule, kelímek, podložka)
- plyny.

Tyto materiály často přicházejí bezprostředně do styku s roztokem nebo taveninou, resp. s jejich parami. Mohou s nimi reagovat, kontaminovaný materiál může ztratit své původní vlastnosti, v krajním případě může dojít k porušení struktury a pevnosti, což v konečném důsledku může způsobit havárii. Nepříjemným důsledkem kontaminace je i možné znečištění matečného roztoku či taveniny. Znečištění může znemožnit růst krystalu, v lepším případě výrazně ovlivnit jeho očekávané vlastnosti.

2 Materiály krystalizačních aparatur

Pokud máme to štěstí, že vlastníme komerční aparaturu, jsme již předem obeznámeni, k jakým účelům, pro jaké teploty a prostředí je určena. Dodržíme-li pokyny výrobce, nebezpečí kontaminace můžeme prakticky vyloučit.

Jak to však již v naší praxi bývá, jsme často přinuceni konstruovat vlastní aparaturu a nebo provést i v komerční aparatuře různé úpravy a přizpůsobení v krystalizačním prostoru. Při volbě materiálu musíme brát v úvahu teplotu procesu, pracovní atmosféru,

reaktivitu par taveniny nebo rozpouštědla a v některých případech i tlak.

Materiály, se kterými se nejčastěji setkáme při návrhu konstrukce aparatury jsou :

- žáruvzdorná a chemicky odolná ocel,
- křemenné a laboratorní sklo,
- plastická hmota (organické sklo, PE, apod.).

Ocel. Při výběru vhodné oceli je nejrychlejší způsob správné volby diskuse o problému s odborníkem z vývojových dílen pracoviště a nebo nahlédnout do příslušné strojařské příručky. Obvykle se jedná o vysokolegované ocele, případně opatřené povrchovou úpravou.

Křemenné sklo. Výrobky z křemenného skla lze za určitých okolností používat až do teploty 1100 °C. Odolnost křemenného skla k změnám teploty je velmi dobrá. Propustnost plynů je téměř nulová. Za vyšších teplot je křemen napadán taveninami sloučenin alkalických kovů a alkalických zemin, parami fluoru, kyselinou fluorovodíkovou, fosforečnou. Při vysokých teplotách je křemen napadán taveninami oxidů následujících kovů (B, Al, Ti, Ta, W, Pb, Sn, Cd a j.) Aparatury ze silnostěnného křemene lze vystavit poměrně vysokým tlakům i vakuu.

Sklo. Teplota použití chemického skla závisí na jeho druhu. Výrobce obvykle uvádí horní hranici teplotní použitelnosti. Chemické složení skel se liší podle druhu a částečně ovlivňuje i jeho chemickou odolnost. Všeobecně však platí, že všechna skla jsou poměrně málo odolná vůči silným alkáliím.

Organické sklo. Dobře se opracovává a je průhledné. Nelze ho používat při vyšších teplotách. Avšak pro konstrukci aparatur nebo jejich částí pro růst krystalů z vodních roztoků nachází široké uplatnění. Organické rozpouštědla jako např. CHCl_3 a CH_4 „plexisklo“ leptají.

Teflon. Chemicky je velmi odolný. Odolává působení většiny organických rozpouštědel, kyseliny fluorovodíkové, lučavky královské a kyseliny dusičné dokonce i za varu. Koncentrovaná kyselina sírová teflon při teplotách nad 300°C naleptává a způsobuje jeho nabobtnávání. Teflon není resistentní vůči roztaveným alkalickým kovům, elementárnímu fluoru a některým organickým sloučeninám s vysokým obsahem fluoru při teplotách nad 150 °C. Konstrukční prvky z teflonu lze trvale používat prakticky bez jejich mechanických a chemických změn do teploty 250 °C. Svou pevnost ztrácí až při 327 °C a to jen nepatrně a první stopy rozkladu lze pozorovat za vakua nad 390 °C. Zplodiny

jsou prudce jedovaté! Používá se zejména jako materiál pro těsnění, držáky krystalů a pod.

Silikonová pryž. Se silikonovou pryží lze bezpečně a dlouhodobě pracovat při teplotách nepřesahujících 180°C, krátkodobě do 250°C, bez toho, že by byly pozorovány změny v elastičnosti vlivem oxidace. Tato pryž nachází také uplatnění v nízkoteplotních aparaturách. Křehne a láme se až pod teplotou – 60 °C. Jako materiál pro těsnění ji lze použít tam, kde se nevyžaduje vakuum vyšší než 10⁻⁵ torr. Bohužel, odolnost vůči silným kyselinám a alkáliím je malá a při kontaminaci dochází k depolymerizaci. Z tohoto materiálu jsou vyrobeny i hadice pro přívod plynů do aparatur.

Polyetylén. Nachází uplatnění zejména jako konstrukční materiál v aparaturách pro růst krystalů z roztoku. Je lehece opracovatelný, avšak jeho spolehlivá upotřebitelnost je ohraničena teplotou 60°C, kdy začíná měknout. Při teplotě 110°C se taví. Lze jej použít i při nízkých teplotách. Koncentrovaná HCl, HF, 30% kyselina dusičná i 50% roztok NaOH jej neatakují. Koncentrované kyselině sírové odolává až do 40°C. V organických rozpouštědlech jako je CCl₄ a chloroform polyetylén nabobtnává.

Ke konstrukčním materiálům aparatur patří i jiné materiály např. platina, keramika a pod. O vlastnostech těchto materiálů bude pojednáno na jiném místě.

3 Materiály pro odporové topné elementy

Volba materiálu, pro topné prvky krystalizačních aparatur závisí na pracovní teplotě, pracovní atmosféře

v aparatuře, požadavcích na jejich životnost a také na rychlosti tepelných změn krystalizačního procesu. Isolační materiál jakož i materiál nosiče odporového vinutí musí vykazovat vysokou mechanickou stabilitu, velký elektrický odpor při pracovních teplotách a nesmí s vinutím reagovat. Samotné odporové topné elementy jsou zhotoveny ze zirkonové nebo thoriové keramiky (pro vysoké pracovní teploty bez ochranné atmosféry), grafitu, SiC (Crusilite) a nebo z tvarovaných přípravků, např. ve tvaru meandru z Kantalu, Pt, W, Mo. Zabránění kontaktů jsou odporové dráty navinuty v drážkách a fixovány keramickou hmotou. Na přívodech jsou navlečeny keramické korálky.

Grafit. Nachází uplatnění tam, kde pracujeme s vysokými teplotami. S grafitovými topnými elementy, obvykle ve tvaru hřebene, lze pracovat po dlouhou dobu až do teploty 2600°C, samozřejmě v inertní atmosféře. Tepelná vodivost i odolnost vůči tepelným šokům je dobrá.

Odporové vinutí. Je v praxi nejběžnější a je zhotoveno z různých materiálů ve tvaru drátu různého poloměru nebo pásku. Vlastnosti nejpoužívanějších odporových materiálů pro vinutí jsou shrnuty v Tab. 1.

Keramika. Keramika s dobrou tepelnou vodivostí a vysokým elektrickým odporem se používá jako nosný materiál pro vinutí. Nejběžnější keramikou k tomuto účelu je keramika korundová s různým obsahem oxidu hlinitého. Vyrábí se ve formě trubic, korálků, kapilár a její doporučená max. teplota je 1650°C.

Pro topné prvky se používá keramika ve tvaru tyčí, vyrobená na základě ThO₂ a nebo ZrO₂. Lze ji použít až do teplot 2500°C.

Vlastnosti vybraných keramických materiálů jsou uvedeny v Tab. 2. V tabulce nejsou uvedeny hustoty a tepelné vodivosti materiálů, avšak pro konstrukci pecí se jedná o základní informace.

Tab. 1. Vlastnosti vybraných materiálů pro odporová vinutí.

Název	max pracovní teplota	pracovní atmosféra	poznámka
Chromel	1050°C	vzduch	škodí plyny obsahující síru, halogeny
Kanthal A1	1375 °C(t), 1150°C (r)	vzduch	škodí halogeny při vysokých teplotách
Kanthal-Super	1700°C(t), 1600°C(m), 1500°C(r)	vzduch	křehne
Platina, resp. Pt-Rh,	1550°C (m)	vzduch	nelze vinout přímo na křemen, tvoří silicidy, křehne delším používáním
Rhodium	1800°C (t)	vzduch	
Molybden	1800°C (t)	vakuum	nutná ochrana vůči oxidaci, křehne delším používáním, nad 2000°C se vypařuje
Wolfram	2600°C (t) 3000°C (t)	vakuum argon	

Vysvětlivky : **(t)** - spolehlivost několik týdnů, **(m)** - měsíců, **(r)** - roků

Tab. 2. Vlastnosti některých nosných a isolačních materiálů pro odporové pece .

Název	složení	max. prac. teplota /° C/	bod tání /°C/	odolnost vůči tepelnému šoku	pracovní atmosféra	poznámka
křemenné sklo (i vlna)	SiO ₂	1100°C	1710°C	dobrá	oxidační	korozí fluoridy
Mullit	3Al ₂ O ₃ xSiO ₂	1650°C	1920°C	střední	oxidační	korozí fluoridy
Degussit AL23	Al ₂ O ₃ >99,5%	1800°C	2030°C	malá	oxidační	
Degussit ZR23 (i vlna)	ZrO ₂ (98%)	2300°C	2700°C	malá	oxidační	stabil. s CaO a Y ₂ O ₃
Thoria	ThO ₂	2400°C	3050°C	malá	oxidační	radioaktivní !
Degussit Mg25	MgO	2400°C	2800°C	střední	oxidační	
Nitrid boru	BN	2000°C	3000°C	dobrá	redukční, vakuum	oxiduje od 900°C
Silit, Crusilite	SiC	1600°C	2830°C	dobrá	oxidační	korozí fluoridy

4 Materiály krystalizačních nádob

Na čistotu vypěstovaných monokrystalů má velký vliv i správná volba materiálu, ze kterého jsou nosné nádoby (kelímek, ampule, podložka) vyrobeny. Z tohoto důvodu je nutné mít veškeré informace o jejich chemických a fyzikálních vlastnostech. Důležité je seznámit se s jejich reaktivitou při vyšších teplotách, tepelnou roztažností, tepelnou vodivostí, smáčením stěn taveninou, reakcí na tepelné šoky a j. Vlastnosti některých vybraných materiálů, ze kterých jsou nádoby obvykle vyrobeny, jsou shrnuty v Tab. 3.

Nádoby, ať komerčního původu nebo ze sklářské dílny našeho pracoviště, je potřebné před začátkem experimentu řádně očistit od různých nečistot, které by mohly neblaze ovlivnit naše úsilí. Z tohoto důvodu přikládám několik praktických rad na jejich čištění.

Platina. Nádoby nejprve několik hodin vyvařujeme v koncentrované HCl nebo HNO₃. Pokud nejsou dostatečně čisté následuje tavení s K₂S₂O₇ do slabě červeného žáru. K tavenině se za nejvyšší teploty přidá rychle suchý mořský písek a přilnuté zbytky odstraníme horkou vodou. Nejúčinnější je tavení se směsí borax + Na₂CO₃ v poměru 1 : 3.

Křemenné sklo. Nádoby z křemenného skla vystavíme nejprve působení směsi koncentrované HNO₃ a 40% HF (1:1) po dobu 0,5 - 2 hodin, potom je opláchneme destilovanou vodou a vyžeháme v kyslíko-vodíkovém plameni. Následuje působení směsi koncentrovaných kyselin HNO₃ a H₂SO₄ (1:1) po dobu 2 hodin a opětovné promytí destilovanou vodou. Takto očištěnou nádobu vyhřejeme za vakua na teplotu 1100 °C a temperujeme po dobu 2 hodin.

Chemické sklo V minulosti nejčastěji používaným činidlem na odstranění mastnot byla kyselina

chromsírová, kterou jsme nechali působit na chemické sklo po dobu 5 až 10 minut. Dnes se již nedoporučuje vzhledem k jedovatosti CrO₃ a CrO₂Cl₂, který s vodními parami uniká z čistící lázně a může explozivně reagovat s některými organickými látkami. Mnohem lepší je použít čistící směsi o složení: 5% HF + 33% HNO₃ + 2% smáčedlo + 60% voda. Působení směsi nesmí přesáhnout dobu několika minut. Účinkem tohoto činidla dosáhneme lesklého povrchu. V mnohých případech je postačující účinek zředěných kyselin za tepla (ne HF)

Porcelán. Čistí se podobně jako chemické sklo nebo působením taveniny K₂S₂O₇ při teplotách 700 - 900°C.

Korundová keramika. Znečištěné kelímky z korundové keramiky po mechanickém, odstranění hrubých nečistot vystavíme několikahodinovému působení lučavky královské s následujícím vyvařením v destilované vodě. Povrch kelímku lze vyleštit taveninou boraxu.

5 Plyny

V technologické praxi se plyny používají:

- při vytváření ochranné nebo reakční atmosféry v krystalizátoru.
- jako nosné nebo reakční médium při růstu krystalů z plynné fáze
- k realizaci vysokoteplotního plamene (> 2000°C) při růstu krystalů podle Verneuilu
- jako chladící médium plášťů krystalizátoru, tažných tyčí apod.

Před volbou vhodného média je nutné se seznámit s chemickými a fyzikálními vlastnostmi plynů, abychom zabránili nežádoucím reakcím a to zejména za vysokých teplot. Důležitá je čistota plynů.

Tab. 3. Vlastnosti vybraných materiálů krystalizačních nádob.

Materiál	max. pracovní teplota	atmosféra	hustota	odolnost na výměnu tepla	poznámka
křemen	1200°C	neoxidační	dobrá	velmi dobrá	vhodný pro X ⁻ , kovy, S ²⁻ ¹⁾
korund	1950°C	neoxidační	dobrá	dobrá	vhodný pro kovy, slitiny, S ²⁻ , X ⁻ ²⁾
glazovaný porcelán	1100 - 1300°C		velmi dobrá	vyhovující	³⁾
sklo (Pyrex a pod.)	500°C		velmi dobrá	dobrá	X ⁻ , kovy, sulfidy ⁴⁾
grafit	~1000-2000°C	redukční neutrální	porézní	velmi dobrá	kovy, slitiny, stabilní na vzduchu do 500°C ⁵⁾
bornitrid	~ 2000°C	redukční	dobrá	velmi dobrá	podobně jako grafit ⁶⁾
nikl	900°C	neoxidační	velmi dobrá	velmi dobrá	na vzduchu do 900°C ⁷⁾
zlato	1000°C		velmi dobrá	velmi dobrá	lepší slitina s Pd
platina	1500°C	oxidační	velmi dobrá	velmi dobrá	⁸⁾
platina-rhodium	1700°C	oxidační	velmi dobrá	velmi dobrá	⁸⁾
molybden	1900°C	redukční vakuum	velmi dobrá	velmi dobrá	⁷⁾
iridium	2100°C	neutrální	velmi dobrá	velmi dobrá	⁸⁾
wolfram	3000°C	redukční neutrální	velmi dobrá	velmi dobrá	⁷⁾

¹⁾ nevhodné pro taveniny obsahující oxidy, fluoridy, hydroxidy, fosforečnany

²⁾ nejčastěji používaný materiál pro růst z vysokoteplotních roztoků

³⁾ v mnohých případech může nahradit korundovou keramiku

⁴⁾ některá vysokotavitelná skla (např. Vycor) mohou do 750°C úspěšně nahradit křemenné sklo

⁵⁾ kelímky z pyrolytického nebo skleného uhlíku, využívané zejména pro fluoridy, sulfidy a kovy

⁶⁾ je odolný vůči taveninám mnohých kovů a solí, oxidace začíná až nad teplotou 900°C

⁷⁾ již od teplot okolo 500°C v ochranné atmosféře bez kyslíku a vodních par

⁸⁾ vhodné pro oxidy a některé fluoridy, nevýhodou je vysoká pořizovací cena

Nejčastěji používanými plyny, které přicházejí do bezprostředního styku s taveninou, jsou inertní plyny argon, helium a dusík. Ačkoliv dusík je relativně nejlacinější, obsahuje značné množství kyslíku a vlhkosti a navíc je velmi reaktivní s mnoha kovy, zejména s Li. V tomto ohledu jsou mnohem výhodnější He a Ar, avšak jejich cena se vzrůstající čistotou astronomicky roste. Uvést všechny vlastnosti využívaných plynů je nad možnosti daného rozsahu tohoto příspěvku a proto v Tab. 4 jsou uvedeny jen některé nejdůležitější fyzikální vlastnosti nejčastěji používaných plynů.

5.1 Čištění plynů

Komerčně dodávané plyny v tlakových lahvích a plyny v centrálních tlakových rozvodech obvykle nedosahují čistoty, kterou požadujeme. K dalšímu znečištění plynů může dojít vlivem technických nedostatků naší aparatury (tenkostěnné přívodní hadice, netěsnosti aparatury), a proto musíme i podle kvality plynu zařadit do proudu plynu čisticí zařízení. Musíme přistoupit k čištění plynů od mechanických mikroskopických částic, vlhkosti a příměsí jiných plynů.

Plyn obvykle prochází přes kolonu s mechanickým filtrem a kolonu s tuhým reaktantem a nebo absorbantem. Účinnost čisticího procesu závisí na velikosti částic reaktantu, rozměrech kolony a rychlosti průtoku plynu.

Samostatnou kapitolu čištění, vzhledem k bodu tuhnutí, tvoří helium. Kyslík, dusík a vodu lze z něj odstranit nízkoteplotní absorpcí na aktivovaném dřevěném uhlí, které je ochlazené na teplotu kapalného dusíku. Čištění inertních plynů spočívá zejména v odstranění vody a kyslíku.

Aby proces čištění byl dokonalý, často se tyto metody navzájem kombinují. Přehled nejčastěji užívaných vysoušedel je uveden v Tab. 5.

Odstranění vody. K základním metodám patří:

nízkoteplotní kondenzace - tlak vodních par klesne ochlazením z 0°C na -90°C téměř 7.10⁵násobně

stlačení plynu - vzroste parciální tlak vody a následuje její kondenzace

použití vysoušedel.

Tab. 4. Fyzikální vlastnosti některých nejčastěji používaných plynů.

Název	hmotnost (g/dm ³)	bod tuhnutí (°C)	spec. teplo c _p (101 kPa, 293 K)	tepelná vodivost (10 ⁻⁴ cal/cm.s.grad)		
	(0°C, 101 kPa)	(101 kPa)		0°C	100°C	500°C
hélium	0,1786	-269	1,25	3,43	4,08	-
argon	1,7838	-186	0,125	0,39	0,52	-
vodík	0,08987	-253	3,42	4,19	5,47	6,80
dusík	1,2507	-196	0,247	0,47	0,73	1,15
kyslík	1,4290	-183	0,219	0,58	0,76	-
vzduch	1,2928	-193	0,240	0,576	0,74	1,84
oxid uhličitý	1,9758	-78,5	0,201	0,34	0,50	0,68

Odstranění kyslíku. K odstranění kyslíku slouží mnoho metod, které obecně můžeme rozdělit na metody suchou a mokrou cestou. „Mokrou cestou“ čištěný plyn obvykle probublává roztokem vhodného vysoušecího činidla. Výhodou této metody je rychlá absorpce kyslíku a téměř úplné využití činidla. Nevýhodou je kontaminace plynu parami rozpouštědla. Nejznámější roztoky na odstranění kyslíku mokrou cestou jsou uvedeny v Tab. 6.

Metody „suchou cestou“ jsou založeny na průchodu plynu přes patronu s reaktivním kovem nebo kovovým oxidem, který je nutno vyhřát na teplotu, kdy je dosažena optimální reakční rychlost. Kovy jsou často naneseny na vhodném nosiči nebo ve tvaru jemných hoblin, aby aktivní plocha byla co největší. Přehled deoxidačních činidel je shrnut v Tab. 7.

6 Čidla na měření teploty

Pro regulaci a detekci teploty v aparaturách obvykle používáme odporová čidla, termoelektrické články konstruované z čistých kovů nebo slitin. V některých případech přicházejí tato čidla do styku s médiem uvnitř aparatury.

Odporová čidla jsou konstruována tak, že bifilárně vinutá spirála obvykle z tenkého Pt drátu ($R = 100\Omega$) je zatavena do keramiky na základě Al_2O_3 a jsou běžně použitelná do 1000°C. Odolnost vůči okolní atmosféře je dána odolností keramiky (informace od výrobce) a spoji vývodů z čidla. Jsou citlivá na ořesy. Výhodou těchto čidel je velká citlivost a lineární závislost změny odporu na teplotě.

Termoelektrické články jsou použitelné od záporných teplot až do teplot 2400°C. Závisí však na druhu čidla a pracovní atmosféře do jaké teploty lze termočlánek použít.

Tab. 5. Přehled vysoušedel plynů.

činidlo	rovnovážný tlak vodních par (mm Hg)	poznámka
CaH ₂	< 10 ⁻⁵	uvolňuje H ₂ , bez možnosti regenerace, zásadité
P ₂ O ₅	2 x 10 ⁻⁵	kapacita je limitována tvorbou filmu na povrchu, kyselé
Mg(ClO ₄) ₂	5 x 10 ⁻⁴	vynikající kapacita, regenerace při 250°C ve vakuu
BaO	7 x 10 ⁻⁴	malá kapacita, regenerace je nešikovná, zásadité
molekulové síta 4A, 5A	1 x 10 ⁻³	dobrá kapacita, regenerace při 400°C ve vakuu
aktivní Al ₂ O ₃	1 x 10 ⁻³	průměrná kapacita, regenerace při 500°C ve vakuu nebo při 700°C v proudě „suchého“ vzduchu
silikagel	2 x 10 ⁻³	průměrná kapacita, regenerace při 300°C
KOH	2 x 10 ⁻³	malá kapacita z důsledku pokrytí povrchu zrn roztokem
CaO	3 x 10 ⁻³	kapacita limitovaná, zejména v přítomnosti CO ₂
H ₂ SO ₄ (konc.)	3 x 10 ⁻³	oxidační činidlo
H ₂ PO ₄ (syrup)	3 x 10 ⁻³	kyselé
CaCl ₂	0,2	dobrá kapacita, slabě kyselé

Tab. 6. Roztoky na odstranění kyslíku z plynů.

roztok	příprava
síran chromnatý	roztok 0,4 M síranu chromitého a 0,05 M H ₂ SO ₄ spojí lehce amalgamovaným Zn
zásaditý pyrogalol	15 g kyseliny pyrogalové v 100 ml 50% roztoku KOH
thiosířičitan sodný	48 g Na ₂ S ₂ O ₄ , 40 g NaOH a 12 g síranu β antrachinonu v 300 ml H ₂ O
antrachinon-β- sulfonan	2% roztok antrachinon-β- sulfonanu v 1,5 M roztoku NaOH v kontaktu s kovovým Zn
benzofenonketyl (olej)	1 g Na dispergovaný v minerálním oleji + 4 g benzofenonu v 1 l minerálního oleje

Tab. 7. Činidla na odstranění kyslíku „suchou cestou“.

činidlo	popis
Na-K (67-81 hm.% K)	kapalina nad 0°C, odstraňuje O ₂ , H ₂ O a páry Hg
Na nebo K na nosiči (skleněná vlina)	jako u slitiny Na-K, Na je nanesen vložení kousků kovu do vlnu, trubice evakuována a zahřátá na 300°C
Co	Oodstraňuje O ₂ při pokojové teplotě. Příprava: pomalé zahřívání CoCO ₃ na 340°C ve vakuu, nedá se regenerovat
Cr ²⁺ na silikagelu	příprava: absorpce roztoku Cr ³⁺ soli na silikagelu, následuje redukce vodíkem při 500°C; výkonné činidlo, ale malá kapacita absorpce O ₂ při laboratorní teplotě
paladizovaný nebo platino-	odstraňuje i stopy kyslíku z vodíku při laboratorní teplotě
vaný azbest	
katalyzátor BTS	podobný předcházejícímu katalyzátoru, odstranění O ₂ z H ₂ při teplotě 70°C, z CO
v redukované formě	při 20-40°C
Ba, Ca, slitina Ca-10%Mg,	odstraňování O ₂ z Ar při 300, 650, 475, 500, 600, 400 a 600°C (v pořadí činidel)
La, Mg, Th nebo Zr	O ₂ z N ₂ při 400, 650, 500, 800, 640, 800 a 1000°C (v pořadí činidel)
mosaz, Cu, Ce nebo U	odstraňování O ₂ z Ar nebo N ₂ při 500, 600, 300 a 200°C (v pořadí činidel)
Li	podobně jako u Ca, odstraňuje O ₂ i N ₂ avšak reaguje s křemenem i sklem.

Tab. 8. Vlastnosti některých termoelektrických čidel.

čidlo	max. prac. T [°C]		pracovní atmosféra	citlivost μV/°C			změna přesnosti měření v °C		
	krátce	stále		25°C	800	1200	při teplotě	po 10 h	po 1000h
Fe - Ko	800	650	R, I, O	51	64		650		2,5
chromel-alumel	1260	1100	O	40	40	46	1000	0,5	5,0
			I				1200	2,0	selhává
Pt-Pt90Rh10	1700	1450	O	6	10,9	12	1200	0,2	2,0
							1500	1,0	
PtRh6-PtRh30	1800	1500	O	<0,7	7,5	10,5	1700	4,0	
Ir-RhIr40	2000	1800	I	3,0	5,8	6,2	2100	10,0	
W-I	2100	2000	I, V		25,0	6,3	2100	10,0	
WRe3-WRe25	2400	2200	I, R, V	10,0	17,0	14,0			

Atmosféra : R - redukční, I - inertní, O - oxidační, V - vakuum

Nevýhodou termoelektrických čidel je, že časem vlivem difuze a rekrystalizace stárnou a jejich přesnost je nutné často kontrolovat a provést novou kalibraci. Vlastnosti různých termočlánků jsou uvedeny v Tab. 8.

Termoelektrická čidla si můžeme buď vyrobit sami svářením konců bodově nebo pod ochrannou atmosférou. Takto připravené „termočlánky“ musíme však bezpodmínečně kalibrovat atestovaným standardem. Mnohem pohodlnější je obstarat si komerčně vyráběné čidla se zaručenými vlastnostmi s opláštěnými vodiči nebo i celkovým ochranným opláštěváním. Výrobci nabízejí opláštěvané vodiče až do 1250°C.

Literatura

K.-Th. Wilke, J. Bohm, Kristallzüchtung, VEB Verlag, Berlin 1988.

M.M. Elwell, H.J. Scheel, Crystal Growth from High Temperature Solutions, Academic Press, Consultants Bureau, 1975.

H. Lux, Anorganisch-Chemische Experimentierkunst, J.A. Barth Verlag, Leipzig 1959.

The OMEGA Instrumentation and Reference Yearbook™, Vol. 27 Supplement, Omega Engineering, Inc, 1991.

7 Závěr

Cílem této práce bylo seznámit čtenáře se základními materiály používanými při pěstování krystalů, které technolog -experimentátor nejčastěji ve své praxi používá. Vzhledem k stanovenému rozsahu článku nebylo možné obsáhnout vše, s čím se můžeme při různých modifikacích růstových metod setkat. Je možné, že někomu bude chybět zmínka o vakuových mazadlech, stálých za vysokých teplot, nebo o používaných materiálech při růstu tvarovaných krystalů či k vytvoření ochranné vrstvičky na tavenině. To jsou však již specializované problémy. Pokud potřebujeme v naší praxi tyto problémy řešit, v odborných, technologicky zaměřených časopisech nebo v různých odborných příručkách a firemní literatuře nalezneme dostatek potřebných informací.

W. Espe, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Band I - III, VEB Verlag, Berlin 1960.

M. von Ardenne, Tabellen zur Abgewandten Physik, III. Band, VEB Verlag, Berlin 1973.

P. Holba, Přístrojová technika a standardy termické analýzy, str. 45, ČVTS-dům techniky, Pardubice 1977.

G. Bauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart, 1960/1962.

D. F. Shriver, M.A. Drezdron, The Manipulation of Air-sensitive Compounds, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1986.