



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255070

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 30 B 29/12

(22) Přihlášeno 06 12 85

(21) PV 8942-85

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)
Autor vynálezu

BARTA ČESTMÍR ing. CSc., PRAHA, GILAR OLDŘICH ing. CSc., VELTĚŽ
PAVLÍČEK ZDENĚK ing. CSc., TRÍSKA ALEŠ ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy krystalograficky orientovaných krystalů na bázi halogenidu olovnatého

Způsob pěstování monokrystalů na bázi halogenidů olova krystalizací z taveniny, v prostředí obsahujícím nižší obsah chalkogenu a vyšší obsah halogenu, než odpovídá tenzi v rozmezí 1 až 10^4 Pa. Monokrystal se pěstuje na zárodku orientovaném v krystalografickém směru $[001]$, $[100]$ nebo $[110]$, popřípadě ve směru odchýleném od těchto směrů v rozmezí úhlu $45 \pm 20^\circ$. Připravené monokrystalys jsou určeny pro využití v oblasti vrcholných optických elementů.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy krystalograficky orientovaných krystalů na bázi halogenidu olovnatého.

Ve světové technice je znám způsob přípravy monokrystalů na bázi halogenidu olovnatého, který je již řadu let předmětem pozornosti pracovníků v oblasti detekce ionisujícího záření, zejména se zřetelem k vysokému atomovému číslu olova, které nasvědčuje mimořádně velké absorpci primárního záření. Také je znám způsob přípravy čistých nebo směsných monokrystalů halogenidů olova obecného vzorce $Pb X_{1,2}^{1,2} Y_{(2-y)}$, kde $X^{1,2}$ značí halogen a $y \leq 2$.

Krystalizace se provádí z taveniny, v níž obsah olova vůči halogenu nepřesahuje stechiometrický poměr 1:2 a tavenina obsahuje méně než 0,1 mol % příměsí volného nebo vázaného chalkogenu, při čemž v uvedeném prostředí je obsah chalkogenu nižší a obsah halogenu vyšší než odpovídá tenzi v rozmezí 1 až 10^4 Pa. (Barta Č. a kol.: Čs. AO 250 401).

Je také známo, že jakost i rozměry připravených monokrystalů lze zvýšit, jestliže jsou pěstovány ve vhodném krystalografickém směru, z čehož vyplývá i možnost lepšího využití vypěstovaného monokrystalu pro vybranou technickou aplikaci, kde krystalografická orientace konečného výrobku hraje významnou roli. Na základě uvedených poznatků byl vyřešen vynález způsobu pěstování monokrystalů na bázi halogenidů olova krystalizací z taveniny, v prostředí obsahujícím nižší obsah chalkogenu a vyšší obsah halogenu než odpovídá tenzi v rozmezí 1 až 10^4 Pa.

Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém monokrystal se pěstuje na zárodku orientovaném v krystalografickém směru [001], [100] nebo [110], popřípadě ve směru odchýleném od těchto směrů v rozmezí úhlu $45 \pm 20^\circ$.

Přednost způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že monokrystal halogenidů olovnatých, vypěstované v zadaných krystalografických směrech vykazují při testování orthoskopickými laserovými metodami vyšší optickou jakost než krystalypěstované v jiných krystalografických směrech. Vyšší jakost je dána celým souborem ukazatelů: nižším počtem nehomogenit v indexu lomu v celém monokrystalu, nižším rozptylem světla v celém spektrálním oboru pro-
pustnosti a nižším stupněm vnitřního pnutí.

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

P ř í k l a d y :

1. Monokrystal chloridu olovnatého ($PbCl_2$) byl připraven krystalizací z taveniny nasycené chlorem, přičemž tavenina vykazovala čistotu 7 N a byla stechiometricky dokonale čistá, tj. obsah olova a chloru odpovídal přesně poměru 1:2. Krystalizace byla vedena v zatavené, vertikálně uložené křemenné ampuli o průměru 35 mm, délce 150 mm v ovzduší chloru, jehož tlak činil při $20^\circ C$ 133 Pa. Tavenina vyplňovala prostor ampule z jedné poloviny, její směrové tuhnutí od jednoho konce ke druhému bylo řízeno rychlostí 1 mm za hodinu. Růst byl řízen na zárodku v krystalografickém směru [100]. Jakost připraveného monokrystalu odpovídala požadavkům na vrcholné optické elementy.

2. Monokrystal bromidu olovnatého ($PbBr_2$) byl připraven krystalizací z taveniny nasycené $COBr_2$, přičemž poměr olova k bromu v použité surovině činil 1:2,05. Krystalizace byla řízena v zatavené, horizontálně uložené křemenné ampuli na bezdislokačním zárodku, orientovaném v krystalografické směru [001]. Stěny křemenné ampule o průměru 40 mm a délce 250 mm byly pokryty pyrolitickým grafitem. Tavenina vyplňovala prostor ampule z jedné třetiny a její směrové tuhnutí od jednoho konce ke druhému bylo řízeno rychlostí 5 mm za hodinu. Krystalizace byla vedena v ovzduší $COBr_2$, jehož tlak činil 103 Pa, jakost připraveného monokrystalu vykazovala vysoké parametry vyhovující požadavkům na špičkové optické prvky.

3. Směsný monokrystal bromidu a jodidu olovnatého (PbBrJ) byl připraven krystalizací z taveniny nasycené směsí zvláště čistých HBr a HJ v poměru 1:1. Obsah olova v použité surovině nepřesahoval stechiometrický poměr vůči halogenům a surovina obsahovala méně než 0,001 mol % příměsí obsahujících volný nebo chemicky vázaný chalkogen, jako O_2 , H_2O , OH^- , O_2^- nebo SH^- . Krystalizace byla řízena v zatavené, vertikálně uložené křemenné ampuli na zárodku, orientovaném v krystalografickém směru odchýleném od směru $[100]$ o 20° . Tavenina vyplňovala prostor ampule ze dvou třetin a její směrové tuhnutí od jednoho konce ke druhému bylo řízeno rychlostí 2 mm/hodinu. Krystalizace byla vedena v ovzduší HBr a HJ, jejichž tlak činil 104 Pa. Připravený monokrystal nevykazoval vnitřní pnutí, a svými parametry vyhovoval pro studium luminiscenčních vlastností.

4. Monokrystal fluoridu olovnatého (PbF_2) byl připraven krystalizací z taveniny, do které bylo vpraveno 0,02 mol % fluoru. Ve výchozí surovině obsah olova nepřesahoval stechiometrický poměr vůči halogenu a obsah příměsí obsahujících volný nebo chemicky vázaný chalkogen byl nižší než 0,05 mol %. Krystalizace byla řízena v prostředí směsi fluoru F a HF a s nižším obsahem chalkogenu než 10 Pa. Krystalizace probíhala v horizontálně umístěné lodičce z pyrolitického grafitu uložené v zatavené křemenné ampuli, jejíž stěna byla zevnitř potažena vrstvou pyrolitického grafitu. Lodička měla šířku 25 mm a byla 200 mm dlouhá. Směrové tuhnutí taveniny bylo řízeno rychlostí 10 mm za hodinu. S využitím termotaxie byl růst monokrystalu řízen v krystalografickém směru $[110]$. Finální výrobek splnil požadavky na vrcholné optické prvky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob pěstování monokrystalů na bázi halogenidu olova krystalizací z taveniny, v prostředí obsahujícím nižší obsah chalkogenu a vyšší obsah halogenu než odpovídá tenzi v rozmezí 1 až 10^4 Pa, vyznačující se tím, že monokrystal se pěstuje na zárodku orientovaném v krystalografickém směru $[001]$, $[100]$ nebo $[110]$, popřípadě ve směru odchýleném od těchto směrů v rozmezí úhlu $45^\circ \pm 20^\circ$.