



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230514

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 19 05 82
(21) (PV 3677-82)

(40) Zveřejněno 30 12 83

(45) Vydáno 15 05 86

(51) Int. Cl.³
C 30 B 15/00
G 01 T 1/20

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Způsob pěstování krystalů jodidu rtuťnatého a ampule k provádění tohoto způsobu

Vynález se týká způsobu pěstování krystalů jodidu rtuťnatého zadaného tvaru a ampule k provádění tohoto způsobu.

V souvislosti s rostoucím využitím jaderné energie stoupá i význam detektorů ionizujícího záření, které nalézají stále širší uplatnění v otázkách bezpečnosti práce a ochrany životního prostředí. Nároky na technické parametry detekčních materiálů se neustále zvyšují a používané materiály a přístroje stále rychleji zastarávají. Jednu z nejdůležitějších skupin detektorů tvoří v současné době krystalové detektory, a to zejména detektory scintilační a vodivostní. U scintilačních detektorů vzniká působením ionizujícího záření luminescence, u vodivostního typu dochází ke změně vodivosti daného materiálu působením ionizujícího záření.

Z detekčních krystalů vodivostního typu jsou v současné době předmětem největšího zájmu germánium, křemík, telurid kadmia a nízkoteplotní, to je tetragonální modifikace jodidu rtuťnatého. Přes některé výhody germánia a křemíku převládá pro většinu technických aplikací základní společná nevýhoda obou těchto materiálů spojená s nutností jejich chlazení. Ostatní uvedené materiály tuto nevýhodu nemají. Nejzajímavější z nich je jodid rtuťnatý, který díky vysokým atomovým číslům své kationtové a aniontové složky, v důsledku povahy vazeb v krystalové mřížce a vlivem dalších činitelů, vykazuje ve své nízkoteplotní, to je tetragonální modifikaci, fyzikální vlastnosti, které ho činí z hlediska detekce ionizujícího záření ze všech známých materiálů nejperspektivnější.

Jakost detekčních elementů vyrobených z krystalů jodidu rtuťnatého je však značně kolísavá, a proto i nadále je dávána přednost detekčním elementům z teluridu kadmia a jiných materiálů s horšími, avšak lépe reprodukovatelnými funkčními vlastnostmi.

Systematickým studiem uvedeného problému bylo zjištěno, že příčinou kolísavé jakosti, respektive špatné reprodukovatelnosti technických parametrů krystalů a detekčních elementů z jodidu rtuťnatého je nevhodný způsob jejich přípravy. Během dosavadního způsobu pěstování jodidu rtuťnatého a během úpravy vypěstovaného krystalu na detekční elementy dochází k jejich krystalografickému, fyzikálnímu a chemickému narušování, které se projevuje zejména degradací jakosti funkčních ploch detektoru určených pro nanesení nebo připojení elektrod. Následkem toho dochází ke zhoršování jakosti daného detekčního elementu a jeho technické parametry nejsou dobře reprodukovatelné. Dalším ověřováním bylo zjištěno, že jakost krystalů jodidu rtuťnatého vypěstovaných z roztoku, není pro detekční účely vyhovující a že pro uvedené aplikace přicházejí v úvahu pouze způsoby pěstování těchto krystalů z plynné fáze.

Krystaly jodidu rtuťnatého jsou pěstovány z plynné fáze buď ve formě velkých objemových krystalů, které je třeba opracovat na destičkové funkční elementy menších rozměrů, nebo ve formě spontánně vzniklých malých a tenkých destiček, jejichž větší plochy, k nimž jsou pak připojeny elektrody, jsou vždy jen krystalografickými plochami (001) a jsou kolmé na krystalografickou osu C. Hlavní nevýhodou velkých objemových krystalů jodidu rtuťnatého je nutnost jejich opracování, během něhož dochází k degradaci technických parametrů vzniklých detekčních elementů. Nevýhodou spontánně vzniklých tetragonálních destiček je hlavně nemožnost zvětšovat jejich čelní plochy, nezávisle na jejich tloušťce a nemožnost zadání jiné, než spontánně vznikající krystalografické orientace. Pro řadu aplikací je výhodnější, když čelní plochy detekčních elementů, k nimž jsou připojeny elektrody, mají jinou krystalografickou orientaci než (001), například (100) nebo (110) a je mnohem výhodnější, když jsou se směrem hlavní krystalografické osy C rovnoběžné, nebo zaujímají s ní zadaný šikmý směr, například úhel 45° .

Další zjištěnou nevýhodou při pěstování krystalů jodidu rtuťnatého z plynné fáze je nemožnost vytváření stejnosměrného a zadaného ostrého teplotního gradientu na ploše růstu krystalů, to je na rozhraní krystalové a plynné fáze. U dosavadních způsobů pěstování objemových nebo spontánních krystalů jodidu rtuťnatého nelze též zabránit turbulentnímu nebo jinak nepravidelnému proudění plynné fáze v okolí plochy růstu krystalu, jež vede k fluktuacím teploty na rostoucí ploše krystalu a je jednou z dalších příčin snížené jakosti detekčního elementu.

Z provedeného rozboru je zřejmé, že detekční elementy z jodidu rtuťnatého reprodukovatelné a špičkové jakosti lze získat jedině z monokrystalů vypěstovaných přímo v zadaném tvaru, rozměrech a krystalografické orientaci, které nevyžadují následné mechanické opracování funkčních ploch.

Tyto požadavky splňuje a uvedené nedostatky odstraňuje způsob pěstování krystalů jodidu rtuťnatého z plynné fáze a ampule k provádění tohoto způsobu podle vynálezu. Podstatou vynálezu, že vlastní růst krystalů jodidu rtuťnatého, které se pěstují s výhodou na krystalograficky orientovaných zárodcích, které rostou ve směrech (001), (100) nebo (110) a odchylkou plus 45° nebo 45° minus a růst je řízen posuvem úseku s gradientem rovným rozdílu teplot T_a a T_b rychlostí 0,1 až 5 mm za hodinu, přitom výchozí surovina se nachází v oblasti s teplotou T_a rovnou 106°C až 126°C a rostoucí krystal se nachází v oblasti s teplotou T_b rovnou 85°C až 125°C . Ampule pro pěstování krystalů jodidu rtuťnatého podle tohoto způsobu je tvořena ze tří úseků, z prvního úseku pro krystalový zárodek, který má tvar jehlanu nebo kužele s obdélníkovým, případně elipsovitém průřezem, který může být ještě seškrácen, z druhého úseku pro pěstovaný monokrystal, který má tvar hranolu, přičemž poměr jeho tloušťky a šířky je 1 až 200 a délka úseku je 3 až 200 mm a ze třetího úseku pro výchozí surovinu, který má tvar válcový, hranolovitý nebo kulový, přitom vnitřní stěna ampule je případně opatřena grafitovou nebo teflonovou nebo silikonovou vrstvou.

Pro vlastní způsob pěstování krystalů jodidu rtuťnatého podle vynálezu je charakteristický ostrý gradient teploty na rozhraní plynné a krystalické fáze. Teplotní průběh po délce

katalyzátoru je charakterizován dvěma, prakticky teplotně bezgradientovými oblastmi, kde v úseku bezgradientové oblasti nižší teploty se nachází vypěstovaná část krystalu, v úseku bezgradientové oblasti vyšší teploty je umístěna výchozí surovina a v úseku gradientu teploty se nachází fronta krystalizace. Ampule pro pěstování krystalů podle uvedeného způsobu může být skleněná, teflonová nebo křemenná a z hlediska vynálezu je nejpodstatnější geometrické řešení druhého úseku této ampule. Tento úsek vymezuje zadaný geometrický tvar pro pěstovaný krystal s ohledem na tvar budoucího detekčního elementu. Jeho tvar odpovídá poměru tloušťky a šířky budoucího detekčního elementu a jeho délka odpovídá minimálně délce budoucího detekčního elementu.

Na přiloženém obrázku je znázorněno uspořádání ampule podle vynálezu. Úsek 1 pro krystalový zárodek má tvar jehlanu s elipsoidním průřezem a je v místě 4 seškrcen. Úsek 2 pro pěstovaný monokrystal vymezuje geometrický tvar hranolu pro pěstovaný krystal, přičemž poměr tloušťky a šířky je 1 až 200 a délka úseku 2 odpovídá minimálně délce budoucího detekčního elementu.

Úseky 1 a 2 vyznačují část ampule, ve které narůstá pěstovaný krystal jodidu rtuťnatého zadaného tvaru, rozměrů a případně i zadané krystalografické orientace. Úsek 1 vyznačuje část ampule s krystalografickým zárodkem tvořeným samovolně v zadaném gradientu teplota $T_a - T_b$ nebo vloženým krystalovým zárodkem zadané krystalografické orientace (001) plus, minus 90° . V některých případech je výhodné, aby úsek 1 byl seškrcen, jak ukazuje místo 4, z důvodu eliminování parazitních krystalických zárodků. Z hlediska vynálezu je podstatné geometrické řešení úseku 2. Úsek 2 vymezuje pro rostoucí krystal zadaný geometrický tvar, to je zajišťuje žádoucí poměr tloušťky, šířky a délky budoucího detekčního elementu a současně zamezuje turbulenci plynné fáze na fázovém rozhraní růstu krystalu. Délka úseku 2 odpovídá minimálně jedné délce budoucího detekčního elementu, pro většinu případů je však výhodnější, když tato délka odpovídá nejméně dvojnásobku délky budoucího detekčního elementu. Geometrický tvar úseku 3 pro výchozí surovinu, není již z hlediska vynálezu tak významný, může být třeba válcového tvaru, jako je běžné u jiných způsobu pěstování krystalů z plynné fáze.

Příklad provedení:

Ve skleněné evakuované nebo teflonové ampuli ve tvaru podle přiloženého obrázku, kde úsek 1 byl dlouhý 10 mm, úsek 2 byl dlouhý 50 až 100 mm, široký 15 až 40 mm a vymezoval pro krystal tloušťku 1 až 5 mm, byla v úseku 3 umístěna surovina - jodid rtuťnatý. Ampule byla umístěna do krystalizátoru, který zajišťoval v úseku 3 teplotu 106 až 126 $^\circ\text{C}$ a v úseku 1 teplotu 85 až 125 $^\circ\text{C}$ a který umožňoval posuv rozdílu teplot od úseku 1 směrem k úseku 3 rychlostí 0,1 až 5 mm za hodinu. V úseku 1 byl buď předem umístěný krystalový zárodek z jodidu rtuťnatého nebo se v úseku 1 vytvořil tento zárodek samovolně během průchodu rozdílu teplot T_a a T_b . Jakmile krystal jodidu rtuťnatého v úseku 2 dosáhl délky 5 až 100 mm, byl krystalizační proces zastaven postupným ochlazením celého objemu ampule na pokojovou teplotu. Vypěstovaný krystal pak byl z ampule vyjmut, buď odleptáním skleněné ampule, nebo vyjmutím po jejím otevření. V některých případech bylo výhodné, když vnitřní povrch ampule byl pokryt tenkou vrstvou pyroliticky vytvořeného grafitu nebo teflonu. Uvedeným způsobem vyrobený krystal jodidu rtuťnatého byl přímo použit k výrobě elementu pro detekci ionizujícího záření a ukázalo se, že příslušný detektor vykazuje reprodukovatelně vždy lepší technické vlastnosti, než detektory připravené buď z jiných monokrystalů, nebo z monokrystalů jodidu rtuťnatého vyrobeného jiným způsobem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob pěstování krystalů jodidu rtuťnatého z plynné fáze, kdy se výchozí surovina nachází v oblasti s teplotou T_a rovnou 106 až 126 °C a rostoucí krystal se nachází v oblasti s teplotou T_b rovnou 85 až 125 °C, vyznačený tím, že vlastní růst krystalů jodidu rtuťnatého, které se pěstují s výhodou na krystalograficky orientovaných zárodcích, které rostou ve směrech (001), (100) nebo (110) s odchylkou plus 45° nebo minus 45° a růst je řízen posuvem úseku s gradientem rovným rozdílu teplot T_a a T_b rychlostí 0,1 až 5 mm za hodinu.

2. Ampule pro pěstování krystalů jodidu rtuťnatého podle způsobu podle bodu 1 tvořená skleněnou, křemennou nebo teflonovou ampulí, vyznačená tím, že je tvořena ze tří úseků, z úseku (1) pro krystalový zárodek, který má tvar jehlanu nebo kužele s obdélníkovým, případně elipsovitým průřezem a je případně ještě v místě (4) seškrácen, z úseku (2) pro pěstovaný monokrystal, který má tvar hranolu, přičemž poměr jeho tloušťky a šířky je 1 až 200 a délka úseku (2) pro pěstovaný monokrystal je 3 až 200 mm a z úseku (3) pro výchozí surovinu, který má tvar válcový, hranolovitý nebo kulový, přitom vnitřní stěna ampule je případně opatřena grafitovou nebo silikonovou vrstvou.