



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218294
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 30 B 11/14

(22) Přihlášeno 28 10 80
(21) (PV 7276-80)

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 02 85

(75)

Autor vynálezu

BŘEZINA BOHUSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob pěstování monokrystalů velkých objemů ze zárodků

1

2

Vynález se týká způsobu výroby monokrystalů síranu triglycinia TGS velkých rozměrů.

Řeší způsob výroby monokrystalů TGS s homogenně zabudovanými polarizujícími příměsemi, popř. nečistotami, za vzniku jen minimálního množství odpadu, kde řezem nebo vybroušením monokrystalu se získá tenký výbrus použitelný jako aktivní čidlo, vhodné např. pro pyroelektrické detektory.

Podstata vynálezu spočívá ve způsobu pěstování monokrystalů velkých objemů ze zárodku, z roztoků na bázi síranu triglycinia nebo izomorfů, kde se jako zárodku v růstovém roztoku použije destičky síranu triglycinia s jedinou růstovou plochou růstového pásma (h0l) nebo se dvěma protilehlými a krystalograficky ekvivalentními růstovými plochami růstového pásma (h0l), přičemž přirůstání elementárních buněk krystalu ve směru kolmém k růstové ploše se vymezí fólií, která obklopuje boky zárodku krystalu, popř. je tvarovatelná tlakem a/nebo teplem.

Vynález se týká způsobu pěstování monokrystalů velkých objemů ze zárodků, a to z roztoků na bázi síranu triglycinia.

Monokrystaly síranu triglycinia (TGS) jsou jedním z nejvíce souhrnně studovaných ferroelektrických materiálů. První o syntéze této sloučeniny se zmiňuje J. Nickles [Compt. rend. trav. chim. (1849)]. V r. 1956 byly B.T. Matthiasem, C.E. Millerem a J.P. Remeikou [Phys. Rev. 104 (1956) 849] u drobných monokrystalů TGS objeveny ferroelektrické vlastnosti. Později monokrystaly na bázi TGS nacházejí využití v technické praxi. Například H.P. Beerman [Ferroelectrics 2 (1971) 123] zabývá se využitím jejich pyroelektrického efektu v detektorech infračerveného záření. Kombinace poměrně vysokého pyroelektrického koeficientu, nízké permitivity a nepatrné elektrické vodivosti při běžné teplotě místnosti je jedna z vlastností, která pro mnohá detekční použití nadřazuje TGS vůči dalším materiálům [viz. též G. Baker, D.E. Charlton a P.J. Lock — I.E.R.E. Conference Proceedings No. 22, Infra-red Techniques Reading 1971].

Další důležitou skutečností pro využití monokrystalů na bázi TGS je jejich poměrně snadná příprava. Tyto monokrystaly se pro technickou praxi v oboru pyroelektrické detekce záření připravují buď bez příměsí, nebo dopované polarizujícími příměsemi. Ve skutečnosti krystaly bez příměsí vždy obsahují malá množství nežádoucích nečistot. Oba druhy monokrystalů se využívají pro výrobu aktivních bodových čidel pyroelektrických detektorů nebo velkoplošných čidel pyroelektrických vidikonů atd.

Příprava zcela homogenních krystalů z hlediska rozdělení nečistot nebo příměsí není však zcela snadná. To například uvádí L.E. Garn a E.J. Sharp [I.E.E.E. Transactions Vol. PHP 10, No. 4, 1974], který upozorňuje na potíže při pěstování monokrystalů TGS v polární fázi, kdy krystal je rozdělen do domén a roste proto nejednotně vzhledem k rozdělení nečistot, příměsí a růstových defektů. Bylo zjištěno, že tato vlastnost je obecnějšího charakteru. Zákonitě je spojena s růstem z více krystalografických ploch, které jsou krystalograficky neekvivalentní a kde jedna nemůže být převedena v druhou pomocí některé operace symetrie. Nečistoty nebo příměsí se ekvivalentně adsorbují jen do krystalograficky ekvivalentních růstových ploch. Roste-li krystal z neekvivalentních ploch, potom na rozhraních, v kterých se neekvivalentní růstové plochy stýkají, dochází ke vzniku gradientu koncentrace nečistot nebo příměsí. Tento gradient vyvolává nežádoucí změny v rozměrech krystalové mřížky, což vede ke vzniku poruch mřížky, a u polárních krystalů k nehomogenní polarizaci.

Pěstování monokrystalů na bázi TGS se provádí krystalizací z nasycených roztoků na zárodku. Obvykle se užívá bodových zárodků nebo tyčinkových zárodků (V. Jano-

vec, B. Březina, H. Arend, Čs. Čas. Fys. 18 /1969/ 63], z kterých je krystal pěstován růstem z více růstových ploch o složitém habitu, charakterizovaném především největšími růstovými plochami (110) a (001) a dále řadou menších ploch. [Viz např. Březina, Mat. Res. Bull. Vol. 6, No. 6 /1971/ 401]. Při použití krystalů pro pyroelektrická čidla je nutné je opracovat.

Pyroelektrická čidla jsou velmi tenké orientované výbrusy opatřené na protilehlých plochách elektrodami o velikostech v rozmezí 1 až 25 mm², která se připravují řezáním nebo broušením krystalů tak, že směr vektoru spontánní polarizace ležící podél krystalografické osy b je kolmý k velké ploše řezu (výbrusu). Toto je geometricky splněno u řezu (010). Řezy (010), které vzniknou překrytím více růstových ploch, jsou co do obsahu nečistot nebo příměsí nehomogenní. Důsledkem toho jsou různé hodnoty spontánní polarizace v různých místech čidla, což je pro využití v uvedených technických aplikacích nežádoucí. U monokrystalů typu TGS pěstovaných běžným způsobem z bodových nebo tyčinkových zárodků lze zpracovat jen asi 10 % jejich objemů na řezy (010) s homogenně rozloženými nečistotami nebo příměsemi. Uvedené nevýhody jsou odstraněny postupem podle tohoto vynálezu, jehož předmětem je způsob pěstování monokrystalů ze zárodků, z roztoků na bázi síranu triglycinia.

Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se jako zárodku v růstovém roztoku použije destičky síranu triglycinia s jedinou růstovou plochou růstového pásma (h0l) nebo se dvěma protilehlými a krystalograficky ekvivalentními růstovými plochami růstového pásma (h0l), přičemž přirůstání elementárních buněk krystalu ve směru kolmém k růstové ploše se vymezí fólií, která obklopuje boky zárodku krystalu a popřípadě je tvarovatelná tlakem, anebo teplem.

Výhodou vynálezu jest okolnost, že se tímto postupem získají monokrystaly, kde záměrně přidávané polarizující příměsí nebo nežádoucně přítomné nečistoty jsou homogenně zabudovány v celém jejich objemu, takže jejich dalším zpracováním lze získat pyroelektrická čidla se stejným stupněm zapolarizace. Za předpokladu, že bude zvolena vhodná růstová plocha, lze pro čidla získat monokrystaly s minimálními odpady, přičemž navíc lze získat zárodek pro následující krystalizace.

Postup podle vynálezu lze použít pro všechny monokrystaly typu TGS, to jest pro všechny isomorfy jako jsou síran, fluoroberylnatan a selenan a jejich deuterované homology, dále pro jejich tuhé roztoky a všechny tyto látky prostě záměrně přidávaných příměsí a/nebo naopak obsahující anorganické nebo/a organické příměsí.

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které objasňují

podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad 1

Destička TGS s dvěma protilehlými růstovými plochami 001 o velikosti 40×40 mm se nejdříve obrousí na smirkovém papíru SIA o zrnitosti 6/0, nato se vyleští na skle diamantovým borem a nakonec se naleptá na vlhkém hedvábí vypnutém na skleněné desce. Takto upravená destička se použije jako zárodek pro pěstování velkého krystalického bloku TGS. Upevní se do teflonového rámečku a po obvodě ohraníčí polyethylenovou fólií o výšce 40 mm na každou stranu. Zárodek i s rámečkem se pomalu vyhřeje na teplotu nasyceného pěstovacího roztoku, vloží do pěstovacího roztoku a zvolna míchá. Postupným snižováním teploty vyrůstá žádoucí monokrystal pouze na růstových plochách 001.

Příklad 2

Destička TGS s růstovou plochou 203 o velikosti např. 40×30 mm se opracuje podobným způsobem jako v příkladu 1, načež se vloží do polyethylenové krabičky z jedné strany otevřené. Krabička se zárodkem se spustí na dno krystalizační nádoby s nasyceným roztokem. Vodné rozpustidlo se za stálého míchání odpařuje z krystalizačního roztoku, takže na růstové ploše 203 vzniká v krabičce homogenní krystal.

Příklad 3

Destička selenanu triglycinia se dvěma protilehlými růstovými plochami 100 se opracuje podobným způsobem jako v příkladu 1 a rovněž stejně se zárodek upevní do rámečku, který se uloží na dno nádoby s nasyceným krystalizačním roztokem. Za pozvolného snižování teploty narůstá na obou plochách 100 homogenní monokrystal.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob pěstování monokrystalů velkých objemů ze zárodku, z roztoků na bázi síranu triglycinia, vyznačený tím, že jako zárodku v růstovém roztoku se použije destičky síranu triglycinia nebo isomorfů s jedinou růstovou plochou růstového pásma hOl nebo se dvěma protilehlými a krystalograficky

ekvivalentními růstovými plochami růstového pásma hOl, přičemž přírůstek elementárních buněk krystalu ve směru kolmém k růstové ploše se vymezí fólií, která obklopuje boky zárodku krystalu a popřípadě je tvarovatelná tlakem a/nebo teplem.