



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219827

(11)

(B1)

(22) Přehlášeno 11 06 81
(21) (PV 4390-81)

(40) Zveřejněno 30 04 82

(45) Vydáno 15 10 85

(51) Int. Cl.³
C 30 B 1/00
C 30 B 29/12
C 01 G 13/04

(75)

Autor vynálezu

BÁRTA ČESTMÍR ing. CSc., PRAHA, KLÍMA MILOŠ ing. CSc., PRAHA,
KOSTÁL EMIL doc. ing., PRAHA, NOVÁK JIŘÍ, VELKÉ LOSINY, SITTA
ŠTĚPÁN RNDr., ŠUMPERK, TRNKA JAROSLAV RNDr. CSc., PRAHA,
ŽEMLIČKA JAN ing., MALÁ SKÁLA

(54) Způsob výroby monokrystalů halogenidů jednomocné rtuti

1

2

Vynález se týká oboru optiky, optoelektroniky a televizní techniky.

Vynález řeší způsob výroby monokrystalů halogenidů jednomocné rtuti z práškové suroviny v křemenné ampuli.

Podstatou vynálezu je, že obsah vody výchozí suroviny se před evakuací ampule upraví na 0,1 až 0,001 % hmotnostních a vzdálenost růstové plochy krystalů od odparné plochy výchozí suroviny k průměru ampule je v poměru 1:1 až 5:1, přičemž po dokončení krystalizace je monokrystal v ampuli temperován v poloze vzniku z krystalizační teploty po dobu do 10 hodin bez časové prodlevy na teplotu 20 °C, načež je do dalšího zpracování odstíněn vůči světlu o vlnových délkách pod 580 nm.

Vynález se týká způsobu výroby monokrystalů halogenidů jednomocné rtuti z práškové suroviny v křemenné ampuli.

Monokrystaly halogenidů jednomocné rtuti jsou význačné svými fyzikálními vlastnostmi, které předurčují jejich široké využití v řadě technických aplikací, zejména v optice, optoelektronice, televizní technice a v dalších oblastech techniky. Pro tyto aplikace je však nutno vyrábět uvedené krystaly nejenom v odpovídajících a žádaných rozměrech, ale také v dokonalé jakosti, která je dána malou praskavostí výrobních krystalů, minimální mozaicitou a bez vnitřních vad.

Tak například kvalita krystalů halogenidů jednomocné rtuti, vyráběných podle postupů popsaných v popise vynálezu k čs. autorským osvědčením č. 147 476 a číslo 154 706 není, jak vyplývá z čs. autorského osvědčení č. 155 872 dostatečná pro výběr a použití monokrystalické suroviny na výrobu funkčních krystalových elementů. Krystaly není možno vyrobit v žádných rozměrech, neboť vykazují náklonost k praskání, tvorbě mozaiky a blokové struktury. Ani autorským osvědčením č. 155 872 se nepodařilo zcela odstranit uvedené nedostatky.

Jako výchozí suroviny pro výrobu monokrystalů se používá jak je známo za vyšší teploty předem upraveného a resublimovaného prášku příslušného halogenidu rtuťného. Uvedená metoda má odstranit veškeré škodlivé nečistoty i vlhkost z původní suroviny a upravit ji na čistotu, která zaručuje růst kvalitativních monokrystalů.

Je známo podle čs. autorského osvědčení č. 155 872, že vhodné teplotní podmínky pro růst krystalu jsou dány teplotním rozmezím $+3^{\circ}\text{C}$ až $+10^{\circ}\text{C}$ mezi částí obsahující výchozí surovinu a částí, ve které roste krystal.

V popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 147 476 je popsán i způsob temperování připravených monokrystalů, kdy se vyrobený krystal přemístí z krystalizačního pásma do nižších částí pecního prostoru, ve které probíhá temperování, jak se uvádí například s dvouhodinovou prodlevou při 120°C .

Dosavadní postup dalšího zpracování monokrystalové suroviny na funkční elementy spočívá v otevření ampule, vyjmutí krystalu a jeho uložení až do doby zpracování.

Skutečné chemické pochody resublimace se však dosud nepodařilo uspokojivě vysvětlit. Podle dosavadních poznatků se jeví, že při uvedeném postupu dochází ke složitým chemickým reakcím, které vedou pravděpodobně ke vzniku nežádoucích meziproductů. Výsledkem takto připravené výchozí suroviny jsou monokrystaly méně kvalitní, náchylné k praskání a vytváření mozaikové a blokové struktury.

V dosud známých podmínkách přípravy

krystalů dochází totiž k variabilnímu a ne-reprodukovatelnému vzdalování hrany rostoucího krystalu od výchozí, značně objemné práškové suroviny. Tato proměnlivá vzdálenost se projevuje ve zhoršených krystalizačních podmínkách a ve zhoršené kvalitě krystalů. Postup dlouhodobé temperace je rovněž nevýhodný, protože při něm, jak bylo zjištěno, dochází v důsledku plasticity k deformaci a porušení krystalu do stavu, kde tento je již technicky nepoužitelný. Tento postup se však projevil jako nevýhodný a to jak z možného hlediska mechanického poškození krystalu při jakékoliv manipulaci, tak i jeho poškození optickým z hlediska jeho fotosenzitivity, kdy dochází v důsledku jeho rozkladu k nežádoucímu zbarvení.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby monokrystalů halogenidů jednomocné rtuti z práškové suroviny v křemenné ampuli podle tohoto vynálezu, jehož podstatu spočívá v tom, že obsah vody výchozí suroviny se před evakuací ampule upraví na 0,1 až 0,001 % hmotnostních a vzdálenost růstové plochy krystalů od odparné plochy výchozí suroviny k průměru ampule je v poměru 1:1 až 5:1, přičemž po dokončení krystalizace je monokrystal v ampuli temperován v poloze vzniku z krystalizační teploty po dobu do 10 hodin bez časové prodlevy na teplotu 20°C , načež je do dalšího zpracování odstíněn vůči světlu o vlnových délkách pod 580 nm.

Výsledkem tohoto způsobu výroby jsou kvalitnější monokrystaly s daleko menším výskytem vad a lepší štěpností. V přítomnosti malých množství obsahu H_2O ve výchozí práškové surovině dochází při krystalizačních podmínkách v krystalizačním prostoru k chemické reakci, jejímž výsledkem je vznik chlorovodíku, který je přítomen v krystalizačním prostoru i po ukončení krystalizace a je důkazem takových krystalizačních podmínek, které vedou k růstu kvalitních monokrystalů halogenidů jednomocné rtuti.

Jedna z možných variant, které byly provedeným výzkumem zjištěny a které zvyšují a zlepšují krystalizační podmínky je například upravení krystalizačního prostoru vhodným uspořádáním tepelné charakteristiky pece tak, aby před počátkem krystalizace došlo k transportu výchozí práškové suroviny, umístěné původně na spodní části ampule do neoptimálnější polohy, která je vzdálena pouze několik centimetrů od hrany rostoucího krystalu.

Jevilo se proto účelné vypracovat postup přípravy, při kterém by k popsáním nežádoucím jevům nedocházelo. Provedeným způsobem se došlo k poznatku, že určité minimální množství H_2O naopak pozitivně ovlivňuje krystalizační proces.

Proto byl vypracován způsob výroby monokrystalů halogenidů jednomocné rtuti z práškové suroviny, při které se tato surovi-

na upraví tak, aby obsahovala 0,1 až 0,001 hmotnostních % H_2O .

Před započítím krystalizace a v jejím dalším průběhu se výchozí surovina upraví ze spodní části krystalizačního prostoru do vzdálenosti 1 až 6 cm od růstové plochy krystalu a při tepercaci je monokrystal ponechán v konečné krystalizační poloze a temperován z krystalizační teploty po dobu maximálně 10 hodin bez časové prodlevy na teplotu 20 °C.

Dále se po ukončení tepercace ampule vyjme z krystalizátoru a celá načerní a nebo se jiným způsobem zamezí přístupu elektromagnetického vlnění škodlivých vlnových délek a uskladní do dalšího zpracování monokrystalu.

Příklad 1

Prášková surovina chloridu rtuťnatého s obsahem 0,05 hmotnostních % H_2O byla vpravena do křemenné ampule délky 250 milimetrů a o vnitřním průměru 28 mm. Poté byla ampule se surovinou při teplotě 22 °C evakuována na vakuum $5 \cdot 10^{-2}$ Pa a zastavena. Ampule byla vložena do krystalizátoru a zahřáta tak, že teplota spodní části ampule byla upravena na teplotu 470 °C a teplota v horní části ampule v délce 5 cm v místech růstu krystalu na teplotu 480 °C, přičemž prostor mezi těmito dvěma teplotními zónami měl teplotu 450 °C. Toto rozložení teploty bylo zajištěno vhodným uspořádáním tepelných izolací. Tímto uspořádáním byla přetransportována surovina ze spodní části do prostoru se sníženou teplotou až do vzdálenosti 5 cm od hrany rostoucího krystalu. V těchto podmínkách rostl krystal rychlostí 2 mm za 24 hodin. Po ukončení krystalizace byl krystal temperován rovnoměrným snižováním teploty rychlostí 60 °C/hodinu. Po tepercaci byla ampule vyjmuta a ponořena do černé, světlo nepropouštějící barvy a uskladněna. Po 14denním skladování byla ampule otevřena a monokrystal vyjmut. Při otevření ampule došlo k úniku plynného chlorovodíku. Vyjmutý monokrystal byl použit ke zhotovení

Glann-Thompsonova polarizátoru vysoké kvality.

Příklad 2

Pracovní postup byl stejný jako v příkladu 1. Hmotnostní % H_2O ve výchozí práškové surovině bylo nižší a mělo hodnotu 0,03 hmot. %. Evakuování provedeno při teplotě 25 °C na vakuum $8 \cdot 10^{-3}$ Pa. Teplota obou teplotních zón byla 480 °C, teplota mezi zónami 460 °C a vzdálenost růstové plochy krystalu od přetransportované suroviny byla 3 cm. Vypěstovaný monokrystal byl temperován rychlostí 80 °C/hod. Ampule byla zabalena do několikanásobné hliníkové fólie a skladována 25 dnů. Po otevření ampule došlo k unikání plynného chlorovodíku. Krystal byl použit k přípravě akustooptického deflektoru, který vykazoval vysoce kvalitní difraktovanou stopu procházejícího laserového paprsku.

Příklad 3

Prášková surovina bromidu rtuťného s obsahem 0,02 hmotnostních % H_2O byla vložena do křemenné ampule dlouhé 250 milimetrů, na jednom konci zúžené pod úhlem 30°. Pak byla evakuována při teplotě $5 \cdot 10^{-2}$ Pa a zastavena. Ampule byla zahřáta v krystalizátoru tak, že teplota spodní části se surovinou dosáhla teploty 430 °C a teplota v místě růstu krystalu byla 410 °C. Vhodným uspořádáním tepelných izolací krystalizátoru bylo dosaženo přetransportování suroviny do vzdálenosti 4 cm od růstové roviny krystalu. Teplota mezi zónami byla 380 °C. V tomto teplotním uspořádání rostl krystal rychlostí 3 mm za 24 hodin. Po skončení růstu byl krystal temperován rovnoměrným snižováním teploty rychlostí 70 °C/hod, na teplotu okolí. Ampule s krystalem byla vyjmuta, zabarvena světlo nepropouštějící barvou a uskladněna. Po 14denním skladování byl z ampule vyjmut krystal. Z krystalu byl vyroben Wollastonův polarizátor vysoké kvality.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby monokrystalů halogenidů jednomocné rtuť z práškové suroviny v křemenné ampuli, vyznačený tím, že obsah vody výchozí suroviny se před evakuací ampule upraví na 0,1 až 0,001 % hmotnostních a vzdálenost růstové plochy krystalů od odparné plochy výchozí suroviny k průměru

ampule je v poměru 1:1 až 5:1, přičemž po dokončení krystalizace je monokrystal v ampuli temperován v poloze vzniku z krystalizační teploty po dobu do 10 hodin bez časové prodlevy na teplotu 20 °C, načež je do dalšího zpracování odstíněn vůči světlu o vlnových délkách pod 580 nm.