



УКРАЇНА

(19) UA (11) 4585 (13) C1

(51) C 30 B 15/00, 29/12

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЛУЖНОГАЛОЇДНИХ КРИСТАЛІВ

1

(20) 94230285, 26.04.93

(21) 4868496/26

(22) 03.07.90, SU

(46) 28.12.94. Бюл. № 7-1

(56) 1. Авторское свидетельство СССР
№ 1431392, М. кл. C 30 B 11/02, 1986.(71) Науково-виробниче об'єднання "Моно-
кристалреактив"(72) Горилецький Валентин Іванович, Ко-
вальова Людмила Василівна, Сумін Вален-
тин Іванович, Угланова Валентина
Володимирівна, Чаркіна Тамара Олек-
сандрівна, Ейдельман Лев Георгійович

(73) Інститут монокристалів АН України

2

(57) Способ получения щелочногалоидных кристаллов, включающий загрузку исходного сырья в тигель, нагрев тигля в вакууме в герметичной камере, заполнение камеры инертным газом до давления 1–2 атм, расплавление при этом давлении сырья и выращивание кристалла при давлении газа 0,01–0,2 атм, отличающийся тем, что после расплавления сырья камеру вакуумируют, напускают инертный газ до давления 1,0–1,2 атм, выдерживают 0,5–1,5 часа, вакуумируют камеру, после чего повторяют обработку камеры газом не менее двух раз, а затем проводят выращивание.

Изобретение относится к технологии выращивания крупногабаритных нерассеивающих щелочногалоидных кристаллов с высокой прозрачностью в инфракрасной области спектра, применяемых в качестве пассивных оптических элементов мощных ИК-лазеров. Способ может быть использован для получения крупногабаритных щелочногалоидных кристаллов высокого качества на предприятиях различных отраслей.

Применение щелочногалоидных кристаллов в лазерном приборостроении ИК-диапазона предъявляет высокие требования к прозрачности кристаллов и рассеянию света в них.

Наличие поглощающих центров в оптических элементах лазеров приводит к их разрушению под воздействием потоков оптического излучения высокой мощности. При мощностях лазеров более 10 кВт потери на поглощение, которые преобразуются в тепловую энергию до 10 Вт при коэффи-

циенте поглощения на длине волны 10,6 мкм $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Теоретическое значение минимального показателя поглощения на длине волны 10,6 мкм для кристаллов KCl составляет $7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ и поэтому главная задача – максимально приблизиться к этому значению. Поглощение в ИК-области спектра в основном определяется кислородсодержащими примесями OH^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_3^- и др.

Наличие рассеивающих центров кроме снижения прозрачности приводит также к уширению лазерного луча.

Наиболее близким по технической сущности и выбранным в качестве прототипа является способ получения высокопрозрачных щелочногалоидных кристаллов, включающий загрузку исходного сырья в тигель, нагрев тигля в вакууме в герметичной камере до заданной температуры, заполнение камеры инертным газом до давления 1–2 атм., расплавление сырья, снижение давле-

Н

(19) UA (11)

4585 (13) C1

ния до 0,01–0,02 атм перед выращиванием и последующее выращивание кристалла [4]

Заполнение камеры инертным (не взаимодействующим с расплавом) газом таким как гелий, аргон, азот или их смесь позволяет после расплавления сырья обеспечить удаление из расплава кислородсодержащих примесей. Давление газа от 1 до 2 атм обусловлено необходимостью создания высокой концентрации молекул инертного газа в расплаве для удаления из расплава кислородсодержащих примесей.

Уменьшение давления после расплавления сырья приводит к выделению из расплава избыточного для данного давления газа, образованию в расплаве большого количества газовых пузырьков, всплывание которых к поверхности расплава приводит к выносу растворенных в расплаве молекулярных кислородсодержащих комплексов.

Значение давления от 0,01 до 0,2 атм в ростовой камере обусловлено необходимостью, с одной стороны, создать условия для образования газовых пузырьков в количестве, необходимом для удаления из расплава кислородсодержащих примесей, а с другой стороны, для предотвращения испарения расплава.

Недостатком данного способа является наличие в кристалле рассеивающих центров в виде газовых пузырей и недостаточно высокая прозрачность в ближней инфракрасной области спектра.

В основу изобретения поставлена задача разработки способа получения щелочно-галогенидных кристаллов, в котором, путем введения новых технологических операций, достигалось бы уменьшение количества кислородсодержащих примесей в кристаллах и, тем самым, позволило бы получить высокопрозрачные кристаллы.

Решение задачи обеспечивается тем, что в способе получения щелочногалогенидных кристаллов, включающем загрузку исходного сырья в тигель, нагрев тигля в вакууме в герметичной камере, заполнение камеры инертным газом до давления 1–2 атм, расплавление при этом давлении сырья и выращивание кристалла при давлении газа 0,01–0,2 атм, согласно изобретению, после расплавления сырья камеру вакуумируют, напускают инертный газ до давления 1,0–1,2 атм, выдерживают 0,5–1,5 часа, вакуумируют камеру, после чего повторяют обработку камеры газом не менее двух раз, а затем проводят выращивание.

Обработку сырья на стадии плавления инертным газом при давлении 1–2 атм обеспечивает насыщение расплава молекулами инертного газа, что при последующем сни-

жении давления приводит к массовому образованию пузырьков газа, которые всплывая к поверхности расплава приводят к выносу из расплава кислородсодержащих примесей.

Заполнение камеры до давления 1–2 атм обусловлено тем, что при давлении меньше 1 атм не обеспечивается высокая концентрация молекул инертных газов в расплаве, необходимая для удаления из расплава кислородсодержащих примесей, а при давлении больше 2 атм дальнейшее улучшение прозрачности за счет уменьшения содержания кислородсодержащих примесей не происходит, но возникает необходимость в использовании ростовых камер, способных выдерживать большие избыточные давления.

Чтобы интенсифицировать процесс выноса примесей, с одной стороны, и, в конечном счете, удалить из расплава растворенные молекулы газа, предложено после полного расплавления сырья произвести стадию вакуумирования. Эта стадия при заданной температуре позволяет произвести очистку расплава от примесей, упругость пара которых выше давления в ростовой камере. Оптимальная температура и длительность стадии вакуумирования определяется необходимостью более полного удаления продуктов разложения кислородсодержащих примесей, с одной стороны, и уменьшения выноса основного вещества, с другой стороны.

Дальнейшие циклы обработки расплава инертным газом (He, Ar или N₂), заключающиеся в быстром напуске газа до давления 1–1,2 атм, выдержке при этом давлении 0,5–1,5 часа с последующим вакуумированием, позволяет эффективно производить насыщение расплава газом во всем объеме за счет конвекции, а в процессе последующего вакуумирования удалить газовые пузыри, унося при этом кислородсодержащие примеси.

Время выдержки 0,5–1,5 часа выбрано из условий установления стационарных условий в расплаве. За время менее 0,5 часа не успевает произойти перемешивание всего объема расплава и выравнивание температуры. Выдержка более 1,5 часа не приводит к дальнейшему повышению эффективности очистки, но удлиняет процесс обработки и, следовательно, удорожает продукцию.

Выбор температуры и длительности выдержки расплава зависит от растворимости газа и скорости его диффузии в расплаве.

Выращивание кристалла при давлении инертного газа в ростовой камере 0,01–0,2 атм обусловлено необходимостью предотвращения испарения расплава.

Совокупность отличительных признаков обладает новым свойством, обеспечивает наряду с улучшением прозрачности кристаллов снижение рассеяния в них света.

В таблице приведены данные по прозрачности кристаллов в зависимости от технологических параметров их получения. Оценку эффективности очистки производили по пропусканию света с длиной волны 10,6 мкм, содержание OH^- ионов и рассеянию луча He-Ne-лазера.

Предлагаемый способ содержит следующую последовательность проведения операций:

- 1 Загружают исходное сырье в тигель.
2. Помещают тигель в герметичную ростовую камеру.
3. Вакуумируют камеру.
- 4 Нагревают сырье.
5. Заполняют камеру инертным газом до давления 1–2 атм.
6. Расплавляют сырье.
7. Вакуумируют ростовую камеру.
8. Заполняют камеру инертным газом до давления 1 атм.
9. Выдерживают расплав.
10. Вакуумируют ростовую камеру.
11. Повторяют операции 8–10 еще 2–3 раза.
12. Заполняют камеру инертным газом до давления 0,01–0,2 атм.
- 13 Выращивают кристалл.

Данный способ может быть реализован на известных герметичных ростовых установках для выращивания кристаллов из расплава. Предлагаемым способом на установках типа "Рост" методом вытягивания из расплава на затравке получены монокристаллы KCl диаметром до 500 мм.

Пример конкретного выполнения.

В качестве исходного сырья использовали соль KCl квалификации "осч". Загружают 100 кг соли KCl в тигель диаметром 600 мм и высотой 300 мм. Помещают в герметичную ростовую камеру. Вакуумируют ростовую

камеру до давления менее 0,01 атм. Нагревают сырье до температуры 700°C при непрерывном вакуумировании. Заполняют в течение часа камеру азотом до давления 1 атм. Нагревают камеру до температуры плавления сырья и осуществляют плавление в атмосфере азота. После расплавления сырья камеру вакуумируют в течение двух часов. Затем проводят три цикла обработки расплава азотом. Каждый цикл состоит из заполнения камеры азотом в течение 30 мин. до давления 1 атм., выдержки расплава в течение одного часа и последующего вакуумирования до давления 0,01 атм. После трех циклов обработки, заполняют камеру азотом до давления 0,02 атм. и после выдержки расплава для установления теплового равновесия и обезгаживания расплава осуществляют выращивание кристалла известным способом вытягивания из расплава на затравке.

Таким же способом при заявляемых значениях технологических параметров получены высокопрозрачные кристаллы KCl диаметром до 500 мм (см. таблицу).

Из таблицы видно, что в отличие от прототипа в кристаллах, полученных по предлагаемому способу с двумя и более циклами обработки расплава инертными газами, не наблюдается рассеяние луча He-Ne-лазера. Кроме того, наблюдается улучшение прозрачности на длине волны 10,6 мкм и уменьшение концентрации кислородсодержащих примесей. Из таблицы видно также, что применение однократной обработки инертным газом недостаточно для получения нерассеивающих высокопрозрачных кристаллов. Наилучшие результаты получены при трехкратной обработке. Дальнейшее увеличение количества циклов обработки инертным газом нецелесообразно, т.к. улучшение качества не достигнуто, но при этом возрастает длительность процесса подготовки расплава, что приводит к неоправданным затратам.

Сравнительные данные качества щелочногалогидных кристаллов, полученных по предлагаемому способу и прототипу

№№ п/п	Количество циклов обра- ботки распла- ва газами	Давле- ние газа, атм	Длитель- ность выдерж- ки распла- ва под дав- лением, ч	Сравнительные параметры		
				Прозрач- ность на длине волны 10,6 мкм ($\text{см}^{-1} \times 10^{-4}$)	Концентра- ция OH^- - ионов (моль. % $\times 10^{-4}$)	Рассеяние луча лазе- ра
1	(Прототип)	-	-	6,7	5,0	Рассеивает
2	(прототип)	-	-	3	3,5	рассеивает
3	(заявляемый способ) 1	0,8	0,5	6,3	5,0	рассеивает
4	1	1,0	0,5	4,3	3,5	слабо рассеивает
5	1	1,5	0,5	3,3	2,5	слабо рассеивает
6	1	1,0	0,3	3,4	4,0	слабо рассеивает
7	1	1,0	1,0	2,9	3,0	слабо рассеивает
8	1	1,0	2,0	3,1	2,8	слабо рассеивает
9	2	0,8	0,3	2,8	3,0	не рассеивает
10	2	1,0	0,5	2,9	2,8	не рассеивает
11	2	1,2	1,0	2,6	2,0	не рассеивает
12	2	1,2	1,5	2,7	2,0	не рассеивает
13	2	1,5	2,0	2,6	2,1	не рассеивает
14	3	0,8	0,3	2,8	2,5	не рассеивает
15	3	1,0	0,5	2,4	1,5	не рассеивает
16	3	1,0	1,0	1,5	1,25	не рассеивает
17	3	1,2	1,5	1,0	0,8	не рассеивает
18	3	1,5	2,0	1,4	0,75	не рассеивает
19	4	1,0	1,0	2,0	0,85	не рассеивает
20	4	1,2	1,5	1,5	0,9	не рассеивает
21	4	1,5	2,0	1,4	1,35	не рассеивает

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор М. Ткач

Замовлення 589

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101