



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204387
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 30 B 29/00

(22) Přihlášeno 23 11 78
(21) (PV 7690-78)

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 30 03 82

(75)
Autor vynálezu

KVAPIL JIŘÍ ing. CSc., KVAPIL JOSEF ing. CSc., TURNOV, PERNER
BOHUMIL ing., CSc., OHRAZENICE, SMÍŠEK VÁCLAV, ÚSTÍ NAD LA-
BEM a VITAMVÁS ZDENĚK ing., LIBEREC

(54) Způsob přípravy rubínu se zvýšeným obsahem aniontových vakancí

Vynález se týká způsobu přípravy rubínu s význačnými fyzikálními vlastnostmi při zvýšeném obsahu aniontových vakancí, vhodného pro některé běžně užívané druhy detekce ionizujícího záření.

Interakce záření s pevnými látkami lze využívat k detekci tohoto záření. V mnoha případech se jedná o vznik barevných center, vyvolaných přechodem elektronu z iontů do aniontové vakance, případně na redukovatelný iont. Změna absorpce vyvolaná přítomností elektronu na příklad v místě vakance je úměrná pohlacené dávce záření a může být využita k měření této dávky. Vedle prostého měření absorpce ozářené látky lze využít také obráceného přechodu elektronu na iont, kde byl původně vázán. Elektron uvolněný zahřátím nebo světlem o vlnové délce odpovídající absorpčním pásům látky přitom přechází vodivostním pásem, takže se na přechodnou dobu zvýší elektrická vodivost látky. Této tzv. fotovodivosti lze využít k měření absorbované dávky záření. Konečně při přechodu elektronu z vodivostního pásu zpět na donorový iont, nejlépe barevný kationt, se část energie vyžáří jako luminiscenční záření charakteristické pro tento kationt. Jeho množství je opět úměrné absorbované dávce záření. Uvolnění elektronu z místa, na které přešel při ozáření, se

provádí zahřátím. Tento termoluminiscenční jev je pro jednoduchost jedním z nejdůležitějších způsobů detekce ionizujícího záření. Mezi pevnými látkami, vhodnými pro detekci záření, zaujímá významné místo korund s příměsí chromu, tedy rubín a to proto, že jde o látku s vysokým bodem tání, která teprve při teplotách nad 900 °C projevuje své známky plastické deformace a tím i nežádoucí ne-reprodukovatelné změny dozimetrických vlastností. Jako donor elektronu při ozáření slouží v tomto případě ionty chromu, respektive kyslíkový aniont z jejich blízkosti a dále ionty chromu vykazují silnou luminiscenci, takže mohou být využity pro luminiscenční dozimetrii. V rubínu připravovaném běžnými způsoby je však relativně nízká koncentrace aniontových vakancí, takže elektron přecházející z donoru se zachycuje buď na méně vhodném akceptoru nebo jen v omezené míře, což způsobuje obtížnost vyhodnocování a malou citlivost dozimetru.

Tyto nedostatky lze odstranit způsobem přípravy rubínu se zvýšeným obsahem aniontových vakancí podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že korundu s příměsí 0,001 až 0,5 % hmotnostních iontů chromu a případně další příměsí 0,001 až 0,3 % hmotnostních iontů alkalického kovu nebo/a ele-

mentární nebo ve sloučeninách vázané síry, krystalizuje z taveniny, která je ve styku s atmosférou obsahující 2 až 98 % objemových vodní páry, 98 až 2 % objemová volného kyslíku a případně 1 až 75 % objemových vzácného plynu jako argonu, načež se zahřívá v atmosféře obsahující 25 až 100 % objemových vodíku po dobu čtvrt až 30 hodin při teplotě 1100 až 2000 °C.

Krystalizaci pod atmosférou obsahující volný kyslík a vodní páru se jednak některé znečišťující ionty převádějí alespoň přechodně do vyššího mocenství a část kyslíkových aniontů je nahrazena ionty hydroxilovými. Při následujícím působení vodíku se hydroxilové ionty odstraní a přiměsí, pokud jsou v méně stabilním vyšším mocenství, redukuje a to za dalšího úbytku kyslíkových aniontů O^{2-} případně hydroxilových iontů OH^- . Tím se vytvoří zvýšená koncentrace aniontových vakancí, přičemž tento stav je stabilizován neutrálním vodíkem, který pravděpodobně obsahuje volné kationtové vakance. Tvorba hydroxilových iontů OH^- a následná tvorba aniontových vakancí se zvýší, probíhá-li krystalizace v prostředí, kde přenos elektrického náboje je usnadněn přítomností snadno ionizovatelných příměsí, například 0,001 až 0,3 % hmotnostních alkalického kovu ve výchozím kysličníku hlinitém, případně 1 až 75 % objemovými vzácného plynu v použité atmosféře, která je ve styku s krystalizující taveninou. Rovněž přidavek 0,001 až 0,3 % hmotnostních elementární nebo ve sloučeninách vázané síry ve výchozí surovině působí příznivě, protože se její část váže v rubínovém krystalu jako kationt, načež zahříváním ve vodíku se tato síra odstraní jako sírovodík H_2S , přičemž se odstraní i příslušný počet kyslíkových aniontů za vzniku vakancí.

Monokrystaly rubínu připravené způsobem podle tohoto vynálezu obsahují zvýšené množství aniontových vakancí, což představuje značnou kapacitu pro zachycování elektronů, které se vhodným ozářením krystalu dostanou do jeho vodivostního pásu. To umožňuje využít uvedených krystalů nejen v dozimetrii, ale i v jiných odvětvích. Například monokrystaly laserového rubínu, připravené způsobem podle vynálezu, vynikají mimořádnou odolností vůči poškození v klíčovaném provozu laseru, kde za vlastní příčinu poškození se považuje přechod elektronů iontů chromu vlivem vícefotonové absorpce laserového záření do vodivostního pásu. Vodivostní pás se tím rozšiřuje, čímž dochází k dalšímu zvýšení absorpce světla a následnému zahřátí absorbuje oblastí, které může vyvolat jejich porušení. V monokrystalech připravených způsobem podle vynálezu se první elektrony převedené do vodivostního pásu přechodně zachycují v aniontových vakancích, takže během krátkých světlených pulzů typických pro klíčovaný provoz se vodivostní pás nerozšíří a krystal se neporuší.

Příklady

1. Verneuilovou metodou byly připraveny monokrystaly rubínu, obsahující 0,035 % hmotnostních chromu. Hořák použité pece sestával z vnitřní trubice pro přívod kyslíku s výchozí práškovou surovinou, vnější mezikruží sloužilo pro přívod vodíku. Objemový poměr kyslíku a vodíku pro spalování činil 2 : 5. Při daném průtoku plynů byla ve vzdálenosti 5 cm od hořáku zjištěna v osově části pece atmosféra, sestávající z 50 až 60 % objemových kyslíku a 40 až 50 % objemových vodní páry, kdežto ve vzdálenosti 7 cm byla zjištěna atmosféra obsahující 90 % objemových vodní páry a 10 % objemových vodíku. Plyné vzorky byly z těchto částí pece odebrány pro analytické účely trubici ze slinutého kysličníku zirkoničitého. Krystaly rubínu o $\varnothing$ 18 mm a délce 70 mm byly pěstovány tak, aby vrchol krystalu, nesoucího vrstvičku taveniny byl ve vzdálenosti buďto 5 nebo 7 cm od hořáku. Část krystalů od každého typu, tj. pěstovaných 5 nebo 7 cm od hořáku, byla poté zahřívána ve vodíkové atmosféře na teplotu 1800 °C po dobu 8 hodin. Ze všech krystalů byly zhotoveny destičky o $\varnothing$ 20 mm a síle 3 mm. Destičky vyrobené z krystalů, jejichž vrchol při pěstování byl od hořáku vzdálen 5 cm, tj. ty, které rostly v atmosféře obsahující 50 až 60 % objemových kyslíku a 40 až 50 % objemových vodní páry, a poté zahříván ve vodíku, vykazovaly vysokou citlivost na ozáření neutronovým zářením, zatímco z krystalů připravených jiným způsobem, například pěstováním ve vzdálenosti 7 cm od hořáku, tj. v atmosféře obsahující 90 % objemových vodní páry a 10 % objemových vodíku, nebo bez teploty ve vodíku, vykazovaly citlivost osmkrát menší. Zatímco první při termoluminiscenční analýze vykazovaly jediné teplotní maximum při 350 °C, druhé vykazovaly několik nevýrazných teplotních maxim. Krystaly pěstované jinak za stejných podmínek, ale s přidavkem 0,2 % hmotnostních uhličitanu draselného ve výchozí surovině, vykazovaly výsledky ještě výhodnější a to 1,4 krát vyšší citlivost. Podobné výsledky vykazovaly i krystaly pěstované s přidavkem 0,08 % hmotnostních síry ve výchozí surovině. Laserové tyče, vyrobené z takto připravených krystalů vykazovaly práh porušení až 1 GW při pulzech o trvání 20 ns.

2. Elektrotermickým způsobem, tj. zahříváním pomocí elektrického oblouku mezi grafitovými elektrodami byl taven kysličník hlinitý s příměsí 0,1 % hmotnostních chromu. Po roztavení byla tavenina rozprašována směsí, tvořenou 1/3 kyslíku, 1/3 vodní páry a 1/3 argonu, přičemž tavenina tuhla. Zachycené pevné částice byly poté zahřívány při teplotě 1350 °C po dobu 15 hodin, a to ve vodíkové atmosféře. Takto temperované částice byly využity k přípravě dozimetru ionizujícího záření s využitím termoluminiscence.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy rubínu se zvýšeným obsahem aniontových vakancí, vyznačený tím, že korund s příměsí 0,001 až 0,5 % hmotnostních iontů chromu a případně další příměsí 0,001 až 0,3 % hmotnostních iontů alkalického kovu a/nebo elementární nebo ve sloučeninách vázané síry, krystalizuje z taveniny, které je

ve styku s atmosférou obsahující 2 až 98 % objemových vodní páry, 98 až 2 % objemová volného kyslíku a případně 1 až 75 % objemových vzácného plynu jako je argon, načež se krystal zahřívá v atmosféře obsahující 25 až 100 % objemových vodíku po dobu čtvrt až 30 hodin při teplotě 1100 až 2000 °C.