



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 623

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 02 81
(21) PV 1371-81

(51) Int. Cl.¹ C 30 B 15/10
//C 30 B 29/34
//C 30 B 35/00

(40) Zveřejněno 31 12 81
(45) Vydáno 01 10 84

(75) Autor vynálezu KVAPIL JOSEF ing.CSc. KVAPIL JIŘÍ ing.CSc., TURNOV
PERNER BOHUMIL ing.CSc., OHRAZENICE MÁNEK BŘETISLAV ing., KOBEROVY /ČSSR/
SEVASTJANOV BORIS KONSTANTINOVICH, MOSKVA (SSSR)

(54) Způsob přípravy žlutozeleně až červenozeleně zbarvených monokrystalů
yttritohlinitého granátu, obsahujícího ionty chromu

1

Vynález se týká způsobu přípravy monokrystalů yttritohlinitého granátu, obsahujícího ionty chromu, přičemž vypěstované monokrystaly mají vedle obvyklé zelené barvy výrazný žlutý až červený odstín.

Monokrystaly yttritohlinitého granátu se připravují převážně pěstováním z taveniny. Většinou se pěstují monokrystaly s příměsí iontů neodymu, případně s příměsí iontů jiných vzácných zemin. Relativně v malém měřítku se připravují monokrystaly yttritohlinitého granátu s příměsí iontů přechodných prvků. Z nich jsou nejvýznamnější monokrystaly s příměsí iontů trojmocného chromu. Tyto monokrystaly mají charakteristickou zelenou barvu, což spolu s relativně vysokým indexem lomu umožňuje jejich využití pro šperkové výbrusy. Jiné barevné odstíny je dosud možno dosáhnout přidávkou jiných druhů iontů, případně ozařováním ionizujícími paprsky. Poslední způsob však nepřináší žádné zvláštní výhody, protože ozařováním vznikající barevné odstíny jsou nestálé. Příměs dalších druhů iontů přináší většinou zhoršení růstových podmínek, což zpomaluje růst monokrystalů.

Uvedené potíže odstraňuje vynález způsobu přípravy žlutozeleně až červenozeleně zbarvených monokrystalů yttritohlinitého granátu, obsahujícího ionty chromu, jehož

podstata spočívá v tom, že monokrystaly se pěstují pod atmosférou obsahující 30 až 100 obj. % vzácného plynu v kelímku zakrytém víčkem s otvorem, přičemž průměr válcové části monokrystalu, průměr otvoru víčka a horní vnitřní průměr kelímku jsou v poměru 1 : 1,2 až 1,5 : 1,7 až 3,5. Je výhodné, je-li nad hladinou taveniny ve výšce odpovídající nejvýše 1,5 násobku délky vypěstovaného monokrystalu umístěna elektroda, jejíž potenciál je o 2 až 50 V nižší než je potenciál kelímku.

Rozdílem teplot v ochranné atmosféře, která se za vysokých teplot ionizuje, vzniká v ní elektrický proud, přičemž elektrohy přecházejí samovolně z teplejší části zařízení přes plynnou fázi na část chladnější a odtud se vrací zpět kovovými částmi zařízení, případně taveninou. Při použití způsobu podle vynálezu jsou elektrony emitovány do plynné fáze tou částí vnitřního povrchu kelímku, která není zakryta taveninou. Z plynné fáze přecházejí na místa chladnější, tj. podél monokrystalu do horní části zařízení, na víčko a do taveniny v blízkosti rostoucího monokrystalu, kde je její teplota nižší než u stěny kelímku. Nelze přitom vyloučit ani přímé působení na rostoucí krystal. Tím se zároveň splňují podmínky, uvedené v čs. autorském osvědčení č. 187 748 pro růst dokonalých monokrystalů bez částic rozptylujících světlo. V rostoucím monokrystalu se potlačí děrové poruchy, které mají za následek nežádoucí hnědý odstín a naopak vznikne červený odstín, způsobený nadbytkem iontů chromu. Jestliže je otvor ve víčku větší anebo monokrystal příliš malého průměru, ale také při nevhodně zvoleném horním vnitřním průměru kelímku, uniká tok elektronů převážně podél monokrystalu nahoru, případně dojde k emisi elektronů z hladiny taveniny, což má potom opačný účinek, tj. dojde ke vzniku poruch děrové povahy.

Jestliže je otvor ve víčku příliš malý, má to za následek že vzniknou nevhodné teplotní poměry v kelímku, což zamezuje růst jekostních monokrystalů. Působení elektronů na hladině taveniny lze zesílit tím, že jak již bylo uvedeno, nad hladinou taveniny ve výšce odpovídající nejvýše 1,5 násobku délky vypěstovaného monokrystalu je při pěstování umístěna elektroda, jejíž potenciál je o 2 až 50 V nižší než je potenciál kelímku a víčka. Jako elektrody lze použít např. tažící tyče.

Přechod žlutozeleného zbarvení na zbarvení červenozelené závisí převážně na koncentraci chromu v monokrystalu. Při koncentraci nižší než 0,01 hmot. % je krystal žlutozelený, nad tuto hranici červenozelený. Při koncentraci iontů chromu $0,01 \pm 0,004$ hmot. % má krystal žlutozelený odstín, byl-li pěstován z taveniny obsahující malý přebytek hlinitých iontů oproti složení odpovídajícím vzorci $Y_3(Al,Cr)_5O_{12}$ a červený odstín, jestliže výchozí surovina obsahuje nadbytek iontů ytritých.

Způsobem podle vynálezu lze pěstovat monokrystaly ytritohlinitého granátu s příměsí iontů chromu, které vynikají mimořádným zbarvením a lze je proto úspěšně používat jako materiálu pro šperkařské účely.

Příklad 1

Monokrystaly ytritohlinitého granátu s příměsí 0,025 hmot. % iontů chromu byly pěstovány tažením rychlostí 2,1 mm/hod z taveniny v molybdenovém kelímku, umístěném v elektrické odporové peci, pracující pod ochrannou atmosférou, složenou z 98 obj. % argonu a 2 obj. % vodíku. Kelímek válcového tvaru o vnitřním horním průměru 60 mm byl zakryt víčkem z molybdenového plechu v jehož středu byl kruhový otvor o průměru 34 mm. Průměr válcové části monokrystalu činil 25 mm. Barva monokrystalu byla červenozelená, přičemž červený odstín byl intenzivní v posledních dvou třetinách jeho délky. V případě, že obsah chromu činil 0,008 hmot. % byla barva monokrystalu žlutozelená.

Příklad 2

Monokrystaly ytritohlinitého granátu s příměsí 0,03 hmot. % iontů chromu o průměru 30 mm a délce 60 mm byly pěstovány tažením rychlostí 1,8 mm/hod z taveniny ve wolframovém kelímku o vnitřním horním průměru 62 mm. Kelímek byl zakryt víčkem s kruhovým otvorem o průměru 40 mm, kterým procházel pěstovaný monokrystal. Ohřev byl odporový, pomocí wolframových topných těles. Nad taveninou ve výši 60 mm byla souosa s osou kelímku a víčka upravena elektroda z wolframového drátu o průměru 2 mm, stočená do kruhu o průměru 40 mm, takže tažící tyč a v posledních fázích pěstování i zárodek procházely touto elektrodou. Potenciál elektrody činil - 35 V vzhledem ke kelímku. Celé zařízení pracovalo pod atmosférou složenou z 50 obj. % hélia, 45 obj. % dusíku a 5 obj. % vodíku. Vypěstované monokrystaly měly v celém objemu tmavočervenou barvu se zeleným odstínem. V případě, že monokrystaly obsahovaly pouze 0,009 hmot. % chromu, měly barvu téměř čistě žlutou se stálým zeleným odstínem.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy monokrystalů ytritohlinitého granátu s příměsí iontů chromu žlutozelené až červenozelené barvy, vyznačený tím, že monokrystaly se pěstují pod atmosférou obsahující 30 až 100 obj. % vzácného plynu tažením z taveniny v kelímku, zakrytém víčkem s otvorem, přičemž průměr válcové části monokrystalu, průměr otvoru víčka a vnitřní horní průměr kelímku je v poměru 1 : 1,2 až 1,5 : 1,7 až 2,5 a případně nad hladinou taveniny ve výšce odpovídající nejvýše 1,5 násobku délky vypěstovaného monokrystalu je umístěna elektroda, jejíž potenciál je o 2 až 50 V nižší než je potenciál kelímku.