



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

С30В 11/04 (2020.08); С30В 11/002 (2020.08); С30В 11/003 (2020.08); С30В 29/12 (2020.08); Y10Т 117/1092 (2020.08); С01Р 2002/52 (2020.08); С01Р 2004/01 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2020122772, 09.07.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.07.2020

Дата регистрации:
05.05.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.07.2020

(45) Опубликовано: 05.05.2021 Бюл. № 13

Адрес для переписки:

123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1,
НИЦ "Курчатовский институт", зам. директора
- главному учёному секретарю Центра А.В.
Николаенко

(72) Автор(ы):

Юсим Валентин Александрович (RU),
Саркисов Степан Эрвандович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение "Национальный
исследовательский центр "Курчатовский
институт" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 110760930 A, 07.02.2020. CN
110541198 A, 06.12.2019. EP 1550745 A1,
06.07.2005. XUEYUAN CHEN et al.
Upconversion color tunability and white light
generation in Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ tri-doped CaF₂
single crystals, "Optical Materials", 2019, Vol.90,
pp. 40-45.

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ШИХТЫ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФТОРИДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической технологии приготовления шихты для выращивания монокристаллов фторидов. Способ включает смешивание исходных компонентов MeF₂-RF₃-PbF₂, где Me – Ca, или Ba, или Sr, R – PЗЭ, а PbF₂ является поглотителем кислорода, их нагрев и выдержку, при этом в качестве R используют Eu³⁺, или Ce³⁺, или Tm³⁺, или Nd³⁺, компоненты берут в стехиометрическом соотношении Me - 93%, R - 2%, PbF₂ - 5%, или Me - 96%, R - 2%, PbF₂ - 2%, или Me - 97%, R - 1%, PbF₂ - 2%, с последующей их укладкой в графитовый тигель в форме «лодочки» с крышкой из того же материала, далее осуществляют установку тигля с компонентами в высокотемпературную вакуумную печь с графитовым тепловым узлом и нагрев в ней до температуры 200-250°С в вакууме с последующей выдержкой в течение 3-4

ч, затем нагрев тигля с компонентами в высокотемпературной отжиговой вакуумной печи до температуры 700-750°С в атмосфере вакуума с последующей выдержкой в течение 3-4 ч, нагрев тигля с компонентами в высокотемпературной отжиговой вакуумной печи до температуры 1000-1300°С в избыточной атмосфере вакуума и выдержкой 6 ч и последующей выдержкой в избыточной атмосфере фтороводорода HF или тетрафторметана CF₄ в течение 6-8 ч и инерционное охлаждение полученного спека до комнатной температуры, при этом используют печь и тигель, не содержащие в составе своего материала молекул кислорода. Изобретение позволяет получать твердые спеки высокого качества без присутствия посторонних примесей, твердые спеки необходимой массы и размеров для заполнения всего объема изложницы графитового тигля при синтезе из него

монокристалла (увеличение насыпного веса исходных компонентов), твердые спеки, при синтезе которых в монокристалле отсутствует усадка материал (то есть объем исходного спека равен объему синтезированного монокристалла), избежать нарушения стехиометрии расплава, так как получаемый твердый спек полностью

используются при наплавлении в тигель, а следовательно, получать однородные по своему составу монокристаллы, избежать возникновения «кипящего слоя» и, как следствие, исключить попадание мелкодисперсной шихты в пространство теплового узла. 3 ил.

R U 2 7 4 7 5 0 3 C 1

R U 2 7 4 7 5 0 3 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 747 503** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C30B 11/04 (2006.01)
C30B 29/12 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C30B 11/04 (2020.08); *C30B 11/002* (2020.08); *C30B 11/003* (2020.08); *C30B 29/12* (2020.08); *Y10T 117/1092* (2020.08); *C01P 2002/52* (2020.08); *C01P 2004/01* (2020.08)

(21)(22) Application: **2020122772, 09.07.2020**(24) Effective date for property rights:
09.07.2020

Registration date:
05.05.2021

Priority:

(22) Date of filing: **09.07.2020**(45) Date of publication: **05.05.2021** Bull. № 13

Mail address:

123182, Moskva, pl. Akademika Kurchatova, 1,
NITS "Kurchatovskij institut", zam. direktora -
glavnomu uchenomu sekretaryu Tsentra A.V.
Nikolaenko

(72) Inventor(s):

**Yusim Valentin Aleksandrovich (RU),
Sarkisov Stepan Ervandovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
uchrezhdenie "Natsionalnyj issledovatel'skij
tsentr "Kurchatovskij institut" (RU)**

(54) METHOD FOR PREPARING A CHARGE FOR GROWING FLUORIDE SINGLE CRYSTALS

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry.

SUBSTANCE: invention relates to a chemical technology for preparing a charge for growing fluoride single crystals. The method includes mixing the starting components $\text{MeF}_2\text{-RF}_3\text{-PbF}_2$ where Me is Ca, or Ba, or Sr, R is REE, and PbF_2 is an oxygen absorber, heating and holding them, while Eu^{3+} , or Ce^{3+} , or Tm^{3+} , or Nd^{3+} is used as R. The components are taken in a stoichiometric ratio: Me - 93%, R - 2%, PbF_2 - 5%, or Me - 96%, R - 2%, PbF_2 - 2%, or Me - 97%, R - 1%, PbF_2 - 2%, followed by their placement in a graphite crucible in the form of a "boat" with a cover made of the same material, then the crucible with the components is installed in a high-temperature vacuum furnace with a graphite heating unit and heated in it to a temperature of 200-250°C in vacuum, followed by holding for 3-4 hours, then heating the crucible with the components in a high-temperature annealing vacuum furnace to a temperature of 700-750°C in a vacuum

atmosphere, followed by holding for 3-4 hours, heating the crucible with the components in a high-temperature annealing vacuum furnaces up to a temperature of 1000-1300°C in an excess vacuum atmosphere and holding for 6 h and holding in an excess atmosphere of hydrogen fluoride HF or tetrafluoromethane CF_4 for 6-8 hours and inertial cooling of the resulting cake to room temperature, while using a furnace and crucible that do not contain oxygen molecules in their material.

EFFECT: invention makes it possible to obtain high-quality solid cakes without the presence of impurities, solid cakes of the required mass and size to fill the entire volume of a graphite crucible mold during the synthesis of a single crystal from it (an increase in the bulk density of the initial components), solid cakes, during the synthesis of which there is no material shrinkage in the single crystal (that is, the volume of the initial sinter is equal to the volume of the synthesized single crystal), to avoid violation of the stoichiometry of the melt, since the resulting solid sinter is completely used when

melting into the crucible, and therefore, to obtain single crystals of uniform composition, to avoid the formation of a "fluidized layer" and, as a consequence, to exclude

the entry of a finely dispersed mixture into the space of the heating unit.

1 cl, 3 dwg

R U 2 7 4 7 5 0 3 C 1

R U 2 7 4 7 5 0 3 C 1

Область техники

Изобретение относится к химической технологии, а именно к способам приготовления шихты для выращивания монокристаллов фторидов.

Уровень техники

5 Известны различные методы подготовки шихты для выращивания тугоплавких монокристаллов на основе элементов оксидов.

Так, например, известен способ получения шихты для выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката (патент РФ №2126063), в котором, для получения монокристаллов лантангаллиевого силиката стехиометрического состава к смеси окислов лантана, галлия и кремния добавляют металлический галлий в заявленном диапазоне концентраций. Затем проводят нагрев в кислородсодержащей среде локально и кратковременно до начала протекания реакции самопроизвольного высокотемпературного синтеза в режиме горения.

Также известен способ твердофазного синтеза шихты для выращивания монокристаллов лантангаллиевого ниобата ($\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$), включающий смешивание оксидов лантана, галлия и оксида ниобия в определенном соотношении и последующий их нагрев до температуры синтеза и спекание в течение 6 часов (патент РФ №2160796) и аналогичный метод с применением наложения вибрационных колебаний с частотой 50-100 Гц и амплитудой 3-5 мм (патент РФ №2296824).

Недостатками всех вышеупомянутых способов является то, что они не пригодны в технологии подготовки шихты в случае ее использования для выращивания фторсодержащих монокристаллов.

Наиболее близким по технической сущности является лазерный кристалл фторида щелочноземельного металла легированный несколькими трехвалентными ионами и способ получения лазерного кристалла (CN 110760930 (A)). Данное изобретение относится к лазерному кристаллу фторида щелочноземельного металла, легированному множественными трехвалентными распределяющими ионами, и к способу получения лазерного кристалла. Химическая формула лазерного кристалла фторида щелочноземельного металла, легированного множественными трехвалентными распределяющими ионами, представляет собой Nd^{3+} , R^{3+} : MeF_2 , где Me представляет собой одно из Ca, Sr и Ba, а R^{3+} представляет собой по крайней мере два из Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} и Sc^{3+} .

Недостатками известных способов является то, что применение мелкодисперсной шихты при выращивании монокристаллов способствует возникновению «кипящего слоя» в момент подачи газа или откачки атмосферы в кристаллизационной установке, что приводит к выбросам мелкодисперсной шихты из тигля в окружающее пространство внутри теплового узла кристаллизационной установки, а применение профилированных таблеток в тиглях сложной геометрической формы является нецелесообразно из-за образование пустот и как следствие дальнейшей усадки растущего кристалла.

Технической проблемой, на решение которой направлено данное изобретение является устранение выброса мелкодисперсной шихты из тигля в окружающее пространство внутри теплового узла кристаллизационной установки, а также получение готового спека при синтезе которого в монокристалле будет отсутствовать усадка материала (увеличение насыпного веса исходных компонентов).

Раскрытие сущности изобретения

Техническим результатом заявляемого изобретения является получение твердого спека для последующего синтеза монокристаллов фторидов.

Для достижения технического результата предложен способ приготовления шихты для выращивания монокристаллов фторидов, включающий смешивание исходных компонентов $\text{MeF}_2\text{-RF}_3\text{-PbF}_2$ где Me - Ca или Ba или Sr, R - PЗЭ, а PbF_2 является поглотителем кислорода, их нагрев и выдержку, при этом, в качестве R используют Eu^{3+} , или Ce^{3+} , или Tm^{3+} , или Nd^{3+} , компоненты берут в стехиометрическом соотношении Me - 93%, R - 2%, PbF_2 - 5%, или Me - 96%, R - 2%, PbF_2 - 2%, или Me - 97%, R - 1%, PbF_2 - 2%, с последующей их укладкой в графитовый тигель в форме «лодочки» с крышкой из того же материала, далее осуществляют установку тигля с компонентами в высокотемпературную вакуумную печь с графитовым тепловым узлом и нагрев в ней до температуры 200-250°C в вакууме с последующей выдержкой в течении 3-4 ч, затем нагрев тигля с компонентами в высокотемпературной отжиговой вакуумной печи до температуры 700-750°C в атмосфере вакуума с последующей выдержкой в течении 3-4 ч, нагрев тигля с компонентами в высокотемпературной отжиговой вакуумной печи до температуры 1000-1300°C в избыточной атмосфере вакуума и выдержкой 6 ч и последующей выдержкой в избыточной атмосфере фтороводорода HF или тетрафторметана CF_4 в течении 6-8 ч и инерционное охлаждение полученного спека до комнатной температуры, при этом используют печь и тигель, не содержащих в составе своего материала молекул кислорода.

Краткое описание чертежей

На Фиг. 1 показана фотография готового твердого спека исходных компонентов $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$ для синтеза монокристаллов фторидов (спек для метода ГНК).

На Фиг. 2 показана фотография готового твердого спека исходных компонентов $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$ помещенного в графитовый тигель (метод ГНК) для синтеза монокристалла фторида.

На Фиг. 3 показана фотография, демонстрирующая отсутствие усадки (размеры готового спека исходных компонентов $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$ практически идентичны размерам синтезированного монокристалла $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$) готового монокристалла $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$ синтезированного из твердого спека исходных компонентов $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$.

Осуществление изобретения

Одним из основных требований, предъявляемых к качеству синтезируемых кристаллов фторидов, является полное отсутствие нежелательных примесей.

В заявляемом изобретении отсутствие нежелательных примесей в приготавливаемом спеке осуществляется путем использования материалов печи и тиглей, не содержащих молекул кислорода в своей структуре, а также скоростью нагрева и выдержки с использованием подходящей атмосферы.

Например, используется графитовый тигель, в котором не происходит адгезии со спекаемым материалом, то есть используемый материал тигля способствует легкому извлечению готового спека из тигля. Форма изложницы тигля проектируется так чтобы готовый спек извлекаемый из нее повторял форму изложницы тигля для синтеза кристалла.

Способ получения твердого спека, включает в себя смешение исходных компонентов например: $\text{MeF}_2\text{-RF}_3\text{-PbF}_2$ (где Me - Ca или Ba или Sr, а R - Eu^{3+} или Ce^{3+} или Tm^{3+} или Nd^{3+}) при этом PbF_2 является поглотителем кислорода, взятых в стехиометрическом

соотношении, например, в системах исходных компонентов $\text{MeF}_2\text{-RF}_3\text{-PbF}_2$, где Me - Ca, Ba, Sr, а R - Eu^{3+} , процентное соотношение будет Me - 93%, R - 2%, PbF_2 - 5%, или Me - 96%, R - 2%, PbF_2 - 2%, или Me - 97%, R - 1%, PbF_2 - 2% и т.д. в стехиометрическом соотношении, с последующей их укладкой в графитовый тигель в форме «лодочки» с крышкой из того же материала.

Далее тигль с компонентами устанавливают в высокотемпературную вакуумную печь с графитовым тепловым узлом и производят нагрев в ней до температуры 200-250°C в вакууме с последующей выдержкой в течении 3-4 часов.

Далее проводят нагрев тигля с компонентами в высокотемпературной отжиговой вакуумной печи до температуры 700-750°C в атмосфере вакуума с последующей выдержкой в течении 3-4 часов. После этого, проводят нагрев тигля с компонентами в высокотемпературной отжиговой вакуумной печи до температуры 1000-1300°C в избыточной атмосфере вакуума и выдерживают 6 часов с последующей выдержкой в избыточной атмосфере фтороводорода (HF) или тетрафторметана (CF_4) с в течении 6-8 часов. После этого проводят инерционное охлаждение полученного спека до комнатной температуры.

Таким образом, описанная технология приготовления шихты для выращивания монокристаллов фторидов, имеет цель - повышение насыпного веса исходного сырья для выращивания монокристалла и практически исключения усадки размеров растущего кристалла за счет формы изложницы тигля, спроектированной так чтобы готовый, спек извлекаемый из нее повторял форму изложницы тигля для синтеза кристалла. Ввиду особенности технологии выращивания монокристаллов в частности методом ГНК (большая площадь открытой поверхности используемых тиглей) из мелкодисперсного исходного порошка - шихты (размер зерен не более 0,001 мм), подобное брикетирование шихты, в отличие от использования мелкодисперсного порошкообразного исходного материала предотвращает возникновение «кипящего слоя» за счет его обезвоживания при первоначальном вакуумировании, в соответствии с применяемой технологией выращивания кристалла.

На Фиг. 1 показана фотография готового твердого спека исходных компонентов $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$ для синтеза монокристаллов фторидов (спек для метода ГНК).

На Фиг. 2 показана фотография готового твердого спека исходных компонентов $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$ помещенного в графитовый тигель (метод ГНК) для синтеза монокристалла фторида.

На Фиг. 3 показана фотография, демонстрирующая отсутствие усадки (размеры готового спека исходных компонентов $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$ практически идентичны размерам синтезированного монокристалла $\text{CaF}_2\text{Eu}^{3+}$) готового монокристалла $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$ синтезированного из твердого спека исходных компонентов $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$.

Таким образом, предложенный способ приготовления шихты для выращивания монокристаллов фторидов позволяет:

- получать твердые спеки высокого качества без присутствия посторонних примесей;
- получать твердые спеки необходимой массы и размеров для заполнения всего объема изложницы графитового тигля при синтезе из него монокристалла (увеличение насыпного веса исходных компонентов);
- получать твердые спеки при синтезе которых в монокристалл отсутствует усадка

материал (то есть объем исходного спека равен объему синтезированного монокристалла);

- избежать нарушения стехиометрии расплава, так как получаемый твердый спек полностью используются при наплавлении в тигель, а, следовательно, получать

5 однородные по своему составу монокристаллы.

- избежать возникновение «кипящего слоя» и как следствие исключить попадание мелкодисперсной шихты в пространство теплового узла.

(57) Формула изобретения

10 Способ приготовления шихты для выращивания монокристаллов фторидов, включающий смешивание исходных компонентов $MeF_2-RF_3-PbF_2$, где Me – Ca , или Ba , или Sr , R – РЗЭ, а PbF_2 является поглотителем кислорода, их нагрев и выдержку,

отличающийся тем, что в качестве R используют Eu^{3+} , или Ce^{3+} , или Tm^{3+} , или Nd^{3+} , компоненты берут в стехиометрическом соотношении Me - 93%, R - 2%, PbF_2 - 5%, или

15 Me - 96%, R - 2%, PbF_2 - 2%, или Me - 97%, R - 1%, PbF_2 - 2%, с последующей их укладкой

в графитовый тигель в форме «лодочки» с крышкой из того же материала, далее

осуществляют установку тигля с компонентами в высокотемпературную вакуумную

печь с графитовым тепловым узлом и нагрев в ней до температуры 200-250°C в вакууме

20 с последующей выдержкой в течение 3-4 ч, затем нагрев тигля с компонентами в

высокотемпературной отжиговой вакуумной печи до температуры 700-750°C в

атмосфере вакуума с последующей выдержкой в течение 3-4 ч, нагрев тигля с

компонентами в высокотемпературной отжиговой вакуумной печи до температуры

1000-1300°C в избыточной атмосфере вакуума и выдержкой 6 ч и последующей

25 выдержкой в избыточной атмосфере фтороводорода HF или тетрафторметана CF_4 в

течение 6-8 ч и инерционное охлаждение полученного спека до комнатной температуры,

при этом используют печь и тигель, не содержащие в составе своего материала молекул кислорода.

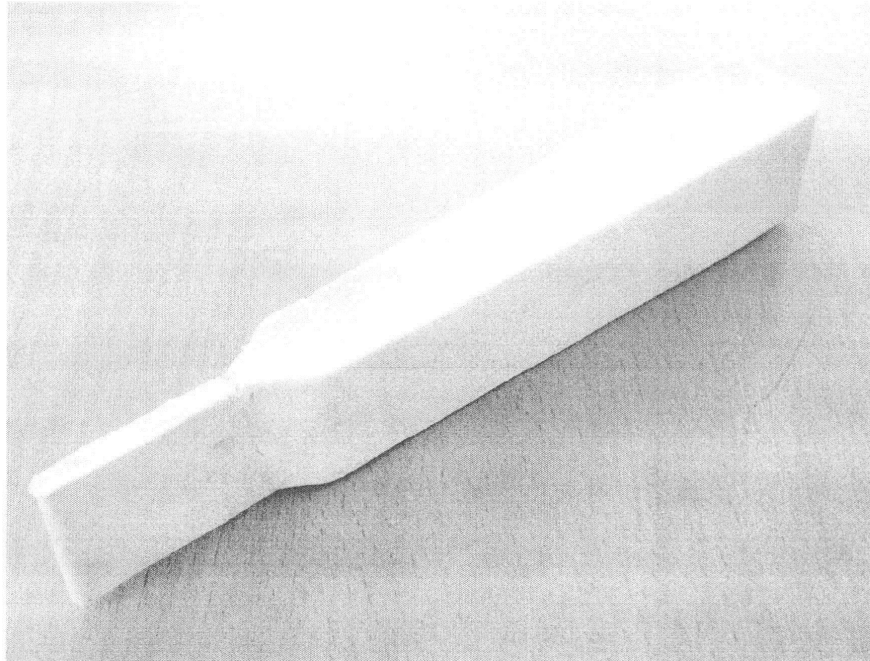
30

35

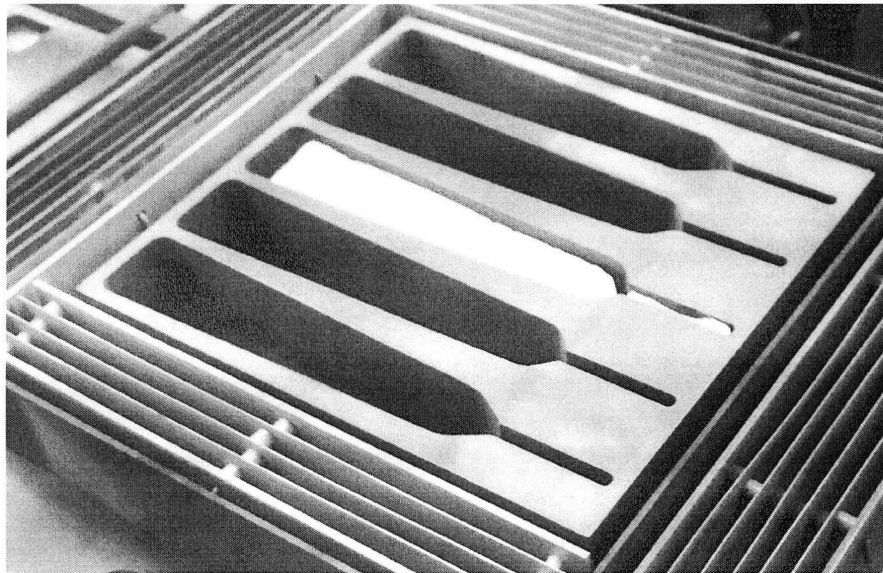
40

45

1

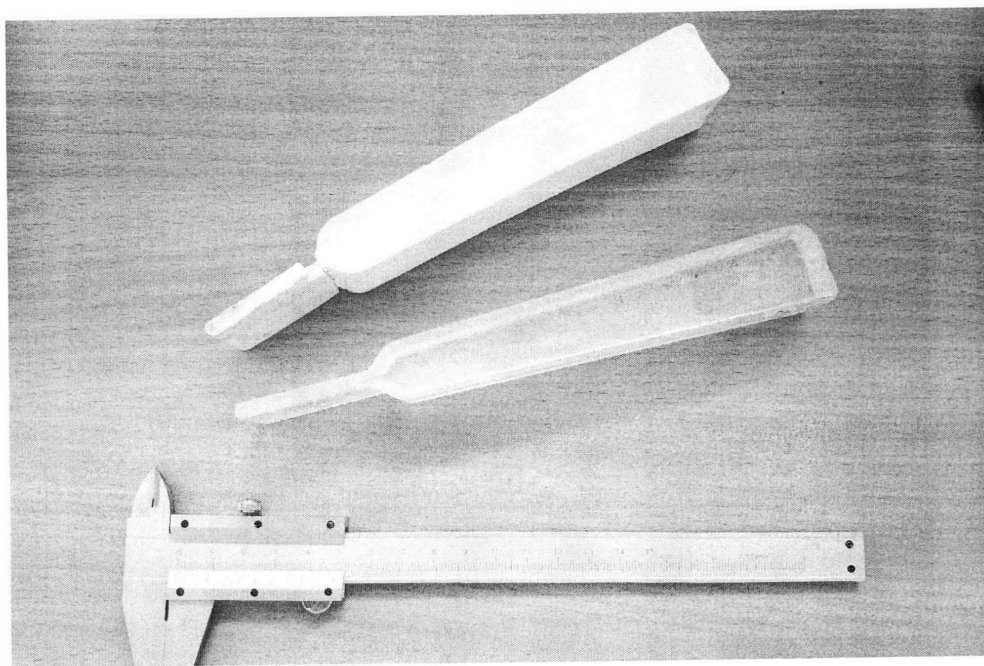


Фиг. 1



Фиг. 2

2



Фиг. 3