



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 781

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 02 82
(21) PV 682-82

(51) Int. Cl.³ C 30 B 29/28
C 30 B 23/00

(40) Zveřejněno 28 01 83
(45) Vydáno 01 08 85

(75) Autor vynálezu ŠRÁMEK JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby galielem dotovaných monokrystalů železito-yttritého granátu

Způsob výroby galielem dotovaných monokrystalů železito-yttritého granátu z roztoku fluoridu a kysličníku olovnatého v hmotnostním poměru 0,75 až 0,85 izotermální metodou. Rychlost odpařování roztoku je v rozmezí 2,5 až 8 hmotnostních % za den při krystalizační teplotě 1080 °C až 1110 °C.

Vynález se týká způsobu výroby galiem dotovaných monokrystalů železito-yttritého granátu pro použití v mikrovlnné technice.

Monokrystaly železito-yttritého granátu jsou důležitou součástí mikrovlnné techniky, neboť umožňují sestavení různých mikrovlnných zařízení, zejména přeladitelných oscilátorů a filtrů s funkčními vlastnostmi, které nejsou jinak dosažitelné. Základním prvkem těchto součástí je monokrystalický rezonátor z železito-yttritého granátu. S ohledem na užití v širší kmitočtové oblasti je nezbytné použít monokrystalů dotovaných různými kationty, zejména galia. Častým způsobem zhotovení nedotovaného železito-yttritého granátového monokrystalu je metoda pomalého ochlazování roztoku v cizí tavenině. Obdobně lze také pěstovat galiem dotované monokrystaly železito-yttritého granátu. Výsledek nebývá však technicky uspokojivý, neboť při tomto způsobu dochází k segregaci galia. Při vyšší teplotě krystalizace rostou krystaly s vyšším obsahem galia než při nižší teplotě. Krystaly nejsou homogenní a rezonátory z nich vyrobené vykazují velký rozptyl hodnoty nasycené magnetizace. Hodnota nasycené magnetizace určuje kmitočtové použití monokrystalu. Z jedné tavby se získají monokrystaly, z nichž pro danou oblast použití z hlediska hodnot rozptylu nasycené magnetizace $M_g = \pm 5$ mT se získá pouze malé procento použitelných monokrystalů. Navíc ještě tyto monokrystaly mají nehomogenní rozdělení dotace galia, což má za následek zhoršení jejich kvality, konkrétně zvětšení šíře rezonanční linie ΔH a v důsledku toho nekvalitní parametry výsledného elektronického zařízení. Pokus ně bylo zjištěno, že například pro monokrystaly, které byly vyrobeny pro nasycenou magnetizaci $M_g = 54$ mT je rozptyl magnetizace ± 25 mT, použitelné jsou krystaly s rozptylem ± 5 mT. Zároveň byla u těchto krystalů zjištěna šíře rezonanční linie ΔH v rozmezí 2,5 až 4 A/cm. Pro kvalitní mikrovlnný filtr nebo oscilátor jsou žádoucí hodnoty šíře rezonanční linie rezonátorů pro tuto magnetizaci menší než 1,4 A/cm. Menší rozptyl hodnot nasycené magnetizace a lepší kvality monokrystalů byla dosažena pěstováním monokrystalů při konstantní teplotě s dosycováním roztoku polykrystalickým materiálem, který je v perforovaném zásobníku uvnitř kelímku. Nevýhodou tohoto způsobu je složitý tvar platinového kelímku. Další nevýhodou je, že je nutno při procesu pěstování obrátit v peci při teplotách kolem 1100 °C kelímek dnem vzhůru, aniž by se změnila teplota taveniny a po skončení krystalizace kelímek opět obrátit zpět do původní polohy. K tomu je třeba složité a nákladné zařízení, které je v průměrných podmínkách téměř nerealizovatelné. Pec pro pěstování musí být značně větší, což se projeví také vyšší spotřebou energie.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje podle tohoto vynálezu způsob výroby galiem dotovaných monokrystalů železito-yttritého granátu z taveniny složené ze směsí hmotnostních % 36,2 - 37,9 kysličníku olovnatého, 34,0 - 36,6 fluoridu olovnatého, které tvoří rozpouštědlo a kysličníku železitého 15,7 - 17,4, kysličníku yttritého 9,8 - 10,3 a kysličníku galitého 0,5 - 2,5 jako krystalotvorných látek. Podstata vynálezu spočívá v tom, že směs ve které je poměr fluoridu olovnatého ku kysličníku olovnatému v rozmezí 0,75 - 0,85 přičemž jsou koncentrace fluoridu olovnatého a kysličníku olovnatého při stanovení poměru v hmotnostních %, se zahřeje na teplotu 1250 °C, při které se roztaví a homogenizuje po dobu 6 - 12 hodin. Po zhomogenizování se tavenina případně teplotně zpracovává ve třech kro-

cích, a to tak, že se nejprve ochladí na teplotu v rozmezí 1120 - 1150 °C rychlostí 30 až 50 °/hod. a potom rychlostí 1,5 - 2 °/hod. na teplotu 1020 - 1070 °C, načež se ve třetím kroku zahřeje rychlostí 30 - 50 °/hod. na krystalizační teplotu 1050 - 1120 °C. Po teplotním zpracování se provádí krystalizace při konstantní teplotě v rozmezí 1050 - 1120 °C po dobu pěti až deseti dnů odpařováním fluoridu olovnatého a kysličníku olovnatého rychlostí v rozsahu 2,5 - 8 hmotnostních procent za den.

Vyšší účinek způsobu výroby galiem dotovaných monokrystalů oproti dosavadním postupům známého stavu techniky spočívá převážně v tom, že není zapotřebí speciálního zařízení ani zvláštní tvar platinových kelímků, při jejichž přípravě vznikají ztráty platiny způsobené přivařováním a řezáním víka kelímku. Kromě toho vzniká v důsledku kratší doby pracovního postupu úspora elektrické energie.

Způsob výroby podle jehož víko musí být speciálním způsobem přivařeno a po skončení procesu krystalizace odříznuto.

Způsob výroby podle vynálezu bude dále vysvětlen na následujícím příkladu. Do platino-
vého kelímku se naváží výchozí směs surovin 36,39 hmot. % kysličníku olovnatého, 34,25 hmot. % fluoridu olovnatého, 17,27 hmot. % kysličníku železitého, 9,90 hmot. % kysličníku yttrit-
tého a 2,19 hmot. % kysličníku galia. Po zahřátí na 1250 °C se tavenina homogenizuje v ro-
tující kelímku po dobu asi 8 hodin. Po zhomogenizování se tavenina ochlazuje na 1140 °C
rychlostí 50 °C za hod. a potom nižší rychlostí 1,5 °C za hod. na teplotu 1070 °C. Po do-
sažení této teploty se tavenina zahřívá na 1090 °C. V této době dochází k snížení počtu zá-
rodků. Na teplotě 1090 °C se udržuje tavenina po 7 dní. Po skončení krystalizace se přeby-
tečná tavenina odleje a krystaly ochladí na pokojovou teplotu. Krystaly se oddělí od zbytků
matečné taveniny vyvařením ve zředěné kyselině dusičné. Z monokrystalů se vytvoří rezoná-
tory o následujících hodnotách:

Velikost krystalů průměrná	7 mm
maximální	15 mm
nasycená magnetizace rezonátorů průměrná hodnota	56 mT
rozptyl nasycené magnetizace rezonátorů z celé tavby	± 2 mT
šíře rezonanční linie rezonátorů z celé tavby	1,06 až 1,3 A/cm.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby galiem dotovaných monokrystalů železito-yttritového granátu z taveniny složené
ze směsi hmot. % 36,2 - 37,9 kysličníku olovnatého, 34,0 - 36,6 fluoridu olovnatého, která
tvoří rozpouštědlo a kysličníku železitého 15,7 - 17,4, kysličníku yttritového 9,8 - 10,3 a
kysličníku galitého 0,5 - 2,5 jako krystalotvorných látek vyznačený tím, že směs ve které
je hmotnostní poměr fluoridu olovnatého ku kysličníku olovnatému v rozmezí 0,75 - 0,85 se
zahřeje na teplotu 1250 °C, při které se roztaví a homogenizuje po dobu 6 - 12 hodin, po
zhomogenizování se tavenina případně teplotně zpracovává ve třech krocích a to tak, že se
nejprve ochladí na teplotu v rozmezí 1120 - 1150 °C rychlostí 30 - 50 °/h a potom rychlos-
tí 1,5 - 2 °/h na teplotu 1020 - 1070 °C, načež se ve třetím kroku zahřeje rychlostí 30 -
- 50 °/h na krystalizační teplotu 1050 - 1020 °C, po případném teplotním zpracování se pro-
vádí krystalizace při konstantní teplotě 1050 - 1120 °C po dobu 5 až 10 dnů odpařováním
fluoridu olovnatého a kysličníku olovnatého rychlostí 2,5 - 8 hmot. % za den.