ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 816

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.[5] C 30 B 29/28

(21) PV 1231-89.V
(22) Přihlášeno 27 02 89

(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 04 05 92

(75) Autor vynálezu KVAPIL JIŘÍ ing. DrSc., KVAPIL JOSEF ing. CSc., TURNOV, PERNER BOHUMIL ing. CSc, OHRAZENICE, KOŠELJA MICHAL ing., TURNOV, BOUČEK IVAN ing., MALÁ SKÁLA, BLAŽEK KAREL ing., TURNOV

(54) Způsob přípravy bezmosaikových monokrystalů yttritohlinitého granátu s plochým fázovým rozhraním

(57) Způsob pěstování bezmozaikových monokrystalů ytritohlinitého granátu s plochým fázovým rozhraním. Předmětem řešení je způsob pěstování bezmozaikových monokrystalů ytritohlinitého granátu s plochým fázovým rozhraním, takže válcové části krystalu vykazují vysokou optickou homogenitu a jsou vhodné ke zpracování na rozměrově náročné optické výrobky, např. laserové tyče velkých průměrů nebo laserové desky. Bezmozaikové monokrystaly ytritohlinitého granátu se pěstují tažením z taveniny na zárodku a plochého rozhraní mezi taveninou a krystalem se docílí tím, že monokrystaly se táhnou pod ochrannou atmosférou obsahující 50 až 98 % obj. argonu a nebo hélia a 2 až 50 % obj. vodíku a vlhkost ochranné atmosféry poklesne během počátečního období růstu, tj. než se dosáhne délky krystalu odpovídající 100 až 300 % jeho největšího průměru, z 3 400 až 1 000 objemových ppm na 600 až 100 ppm objemových vodní páry. Dále je výhodné tento pracovní postup doplnit tím, že během snižování vlhkosti atmosféry se obsah dusíku upraví na 0,005 až 5 % objem.

CS 273 816 B1

Předmětem vynálezu je způsob pěstování bezmozaikových monokrystalů ytritohlinitého granátu z taveniny s plochým fázovým rozhraním, jejichž válcové části vykazují nejlepší optickou homogenitu, jsou proto vhodné ke zpracování na laserové tyče velkých průměrů a nebo laserové desky.

Laserové tyče a desky pro pevnolátkové lasery se zhotovují z celé řady aktivních materiálů. Mezi nimi zaujímá význačné místo ytritohlinitý granát, zejména s aktivací ionty neodymu. Připravuje se vesměs tažením z taveniny při využití kuželovitého fázového rozhraní monokrystalu s taveninou, které zaručuje vysokou strukturní a tím i optickou homogenitu převážné části průřezu monokrystalu. Nevýhodou je znehodnocení osové části průřezu monokrystalu krystalonomickými facetami a kuželovitý tvar šlír periodicky dekorujících fázové rozhraní. Facety v osové části omezují příčný rozměr výbrusů na méně než poloměr monokrystalu. Šlíry jsou přibližně rovnoběžné se směrem šíření laserového svazku v desce využívající odraz na plochách desky (slab) a vyříznutých sečně z monokrystalu, tj. tak, aby šířka desky byla co největší. To má za následek i zobrazení šlírové struktury ve světelném svazku emitovaném takto zhotovenou deskou. Naproti tomu monokrystaly ytritohlinitého granátu pěstované s plochým fázovým rozhraním jsou sice bez středových facet, ale mají zpravidla mosaikovou strukturu, která obvykle vznikne i tehdy, kdy tento tvar rozhraní vznikne až během růstu při přeměně rozhraní kuželovitého na ploché obvyklým zrychlením rotace nebo zvětšením průměru monokrystalu, protože při této přeměně dochází k náhlému zrychlení růstové rychlosti jeho obvodové části, což zejména monokrystaly s obsahem neodymu nesnášejí bez vzniku poruch.

Uvedené nedostatky lze odstranit způsobem pěstování bezmozaikových monokrystalů ytritohlinitého granátu s plochým fázovým rozhraním podle vynálezu, vyznačeného tím, že monokrystaly se táhnou z taveniny pod ochrannou atmosférou obsahující 50 až 98 % obj. argonu a nebo hélia, 2 až 50 % obj. vodíku a jejíž obsah vody poklesne během růstu nejdříve pěstované části monokrystalu o délce odpovídající 100 až 300 % jeho největšího průměru z 3 400 až 1 000 na 600 až 10 ppm objemových. Na počátku pěstování vlivem vyššího, ale pro molybdenové kelímky ještě neškodného obsahu vodní páry v použité redukční atmosféře se silně potlačí tvorba barevných center v monokrystalu. Rostoucí monokrystal málo absorbuje záření vycházející z taveniny, je proto relativně chladný a fázové rozhraní má tvar kužele, což při přibližně kolmé orientaci dislokací k fázovému rozhraní zaručuje jejich vymizení do povrchu monokrystalu. Následným snížením obsahu vodní páry se zvyšuje absorpce nově rostoucí části monokrystalu, což vede ke zpomalení růstu v jeho osové oblasti. Fázové rozhraní se relativně pomalu zplošťuje - a to i v případě, že při uvedené změně se zároveň snižuje rychlost rotace monokrystalu. Přispívá k tomu i rozšiřování monokrystalu během růstu jeho nejdříve pěstované části. Zvýšení optické absorpce rostoucího monokrystalu při snížení obsahu vody ochranné atmosféry je rovněž přímo úměrné obsahu dusíku v této atmosféře, protože dusík může být vázán v krystalové mřížce jako N^{3-}. Proto je vhodné, nejpozději během snižování obsahu vody upravit obsah dusíku v ochranné atmosféře na 0,005 až 5 % objemových. Válcová část monokrystalu je prostá strukturních poruch a vzhledem k růstu s plochým fázovým rozhraním neobsahuje krystalonomické facety.

Způsobem podle vynálezu lze proto připravovat ytritohlinitý granát, který je s ohledem na příznivou polohu šlír dekorujících fázové rozhraní, vhodnou surovinou pro laserové tyče a desky větších rozměrů.

Příklad 1

Monokrystaly ytritohlinitého granátu s obsahem 0,65 % hmot. Nd byly pěstovány tažením rychlostí 0,8 mm h^{-1}, z molybdenových kelímků objemu 1 l umístěných v odporovém topném tělesu s molybdenovým stíněním. Celek spolu s tažicí tyčí byl umístěn v kovovém, vodou chlazeném plášti, opatřeném vnějším sušicím okruhem s nucenou cirkulací použité ochranné atmosféry o základním složení 70 % obj. Ar, 25 % obj. He a 5 % obj. H_2. Do uvedeného vnějšího okruhu bylo vloženo čidlo vlhkoměru, čerpadlo a sušicí vložka s náplní molekulového síta.

Monokrystaly byly pěstovány při stálé rychlosti otáčení 7 min^{-1} tak, že během prvých 40 mm tažení byly rozšířeny na konečný průměr 43 mm, který byl udržován až do konce pěstování, tj. do dosažení délky 160 mm. Počáteční vlhkost činila 2 160 ppm objemu. Po vytažení 15 mm bylo spuštěno čerpadlo sušicího okruhu tak, aby po vytažení 50 mm vlhkost poklesla na 102 ppm objemu. Vypěstovaný monokrystal byl prohlédnut v polarizovaném světle ve směru kolmém k ose růstu a bylo zjištěno, že při růstu posledních 115 mm bylo fázové rozhraní ploché. Z uvedené části monokrystalu byly po předběžném rozřezání a po temperaci ve vodíku při teplotě 1 800 °C po dobu 12 h zhotoveny 2 laserové desky o rozměrech 6 x 28 x 110 mm se skloněnými čelními plochami původního průřezu 6 x 28 mm, které při průhledu těmito plochami nevykazovaly žádný dvojlom. Naproti tomu zcela podobné monokrystaly pěstované po celou dobu růstu v atmosféře s vlhkostí 1 650 ppm objemu, kde však zploštění fázového rozhraní bylo docíleno plynulým zvyšováním otáček ze 7 min^{-1} na 25 min^{-1} poskytly laserové desky, které při průhledu ve funkčním směru vykazovaly dvojlom až 10 mm/cm.

Příklad 2

Monokrystaly ytritohlinitého granátu aktivované 0,7 % hmot. Nd o průměru 18 mm a délce 120 mm byly pěstovány tažením rychlostí 1 mm h^{-1} z taveniny v molybdenovém kelímku objemu 250 ml, umístěného v odporovém topném tělesu opatřeném molybdenovým stíněním. Celek spolu s tažicí tyčí byl umístěn v ocelovém plášti chlazeném vodou, na jehož boku byla příruba, k níž byla připevněna trubka s uzavřeným koncem. Prostor pláště a trubky bylo možno oddělovat klapkou ovladatelnou vně pláště. V trubce byla uložena široká miska naplněná P_2O_5. Při provozu byly plášť a trubka naplněny směsí 90 % Ar + 10 % H_2. Počáteční vlhkost činila 2 600 ppm objem, trubka byla uzavřena klapkou. Obsah N_2 měřený hmotovým spektrografem byl nižší než 0,001 %. Růst monokrystalu probíhal při rychlosti rotace 5 min^{-1} tak, že po vytažení 25 mm bylo dosaženo konečného průměru. Po vytažení 20 mm byla otevřena klapka, čímž se atmosféra v plášti dostala do styku s P_2O_5. Zároveň byl obsah N_2 v atmosféře upraven na 1,1 % obj. Vypěstované monokrystaly vykazovaly v délce posledních 80 mm pouze malé okrajové facety, protože fázové rozhraní při růstu této části monokrystalu se z původně kuželovitého přeměnilo na ploché, bez vzniku mozaiky. Silné hnědé zbarvení válcové části monokrystalu bylo odstraněno temperací na vzduchu při teplotě 1 500 °C po dobu 48 h. Z těchto monokrystalů bylo možné zhotovit laserové tyče o průměru 12 mm a délce 75 mm. V případě, že takové tyče měly být zhotoveny z monokrystalů pěstovaných s kuželovitým fázovým rozhraním, potom potřebný průměr použitých monokrystalů činil, s ohledem na středovou facetovou oblast 40 až 45 mm a objem kelímků použitých pro pěstování činil 1 l.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob pěstování bezmozaikových monokrystalů ytritohlinitého granátu s plochým fázovým rozhraním, vyznačený tím, že monokrystaly se táhnou z taveniny pod ochrannou atmosférou obsahující 50 až 98 % obj. argonu a nebo hélia a 2 až 50 % obj. vodíku, jejíž vlhkost poklesne během růstu nejdříve pěstované části monokrystalu o délce odpovídající 100 až 300 % jeho největšího průměru z 3 400 až 1 000 na 600 až 10 ppm objemových.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že nejpozději během snižování vlhkosti atmosféry se obsah dusíku v ní upraví na 0,005 až 5 % objemových.