



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 926

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 08 83
(21) (PV 6071-83)

(51) Int. Cl.¹ C 30 B 29/28

(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 03 87

(75)

▲ Autor vynálezu

KVAPIL JOSEF ing. CSc.,
KVAPIL JIŘÍ ing. DrSc., TURNOV,
PERNER BOHUMIL ing. CSc., OHRAZENICE,

ZIKMUND JAN ing., TURNOV,
BOUČEK IVAN ing., MALÁ SKÁLA,
MAŠEK VÁCLAV ing., TURNOV

(54) Způsob omezení vlivu nečistot při pěstování monokrystalů hlinitoyttritického granátu aktivovaného ionty neodymu

Způsob omezení vlivu nečistot při pěstování monokrystalů hlinitoyttritického granátu aktivovaného ionty neodymu a to zejména omezení vlivu iontů vzácných zemin, zhasčejících luminiscenci iontů neodymu v krystalové mřížce monokrystalu hlinitoyttritického granátu, čímž se umožňuje při zachování laserové jakosti pěstovaných monokrystalů použít výchozí suroviny v čistotě alespoň o řád nižší a tím snížit náklady na pěstování monokrystalů, kde cíle je dosaženo tím, že se pěstuje z taveniny, jejíž složení se upraví tak, aby v ní součin atomárních koncentrací iontů neodymu a terbia byl větší než trojnásobek součtu atomových koncentrací iontů thulia, erbia a yterbia, přičemž jejich úhrnná koncentrace činí nejvýše $5 \cdot 10^{-5}$ at. % a koncentrace iontů terbia nejvýše 10^{-2} at. % a tavenina případně ještě obsahuje $5 \cdot 10^{-6}$ až $5 \cdot 10^{-3}$ at. % iontů titanu, vztaženo na celkový obsah iontů vzácných zemin.

Vynález se týká způsobu omezení vlivu iontů vzácných zemin, zhášejících luminiscenci iontů neodymu v krystalové mřížce hlinitoyttritého granátu.

Funkce aktivních laserových materiálů je podmíněna dostatečně vysokou populací elektronů v metastabilní hladině aktivátoru. Za přítomnosti příměsí schopných převádět elektrony z metastabilní úrovně aktivátoru do jeho základního stavu, vykazuje aktivní materiál nižší účinnost, protože uvolněná energie se spotřebovává k excitaci iontů příměsí nebo se mění na energii tepelnou. V souladu s tím mají takto znečištěné aktivní laserové materiály nižší luminiscenční výtěžek a případně i kratší dobu života luminiscence než stejné materiály vysoké čistoty. Takto působící nečistoty se proto označují jako látky zhášející luminiscenci.

V případě hlinitoyttritých granátů, aktivovaných ionty neodymu ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$) působí takto vedle prvků 8b skupiny Mendělejevovy periodické tabulky prvků například železa, zejména prvky těžších vzácných zemin, obsažené pravidelně v oxidu yttritém i neodymitém. Z měření doby života luminiscence iontu neodymitého Nd^{3+} v hlinitoyttritém granátu, obsahujícím současně malé množství uvedených příměsí vyplývá, že k úbytku energie z metastabilní $^4\text{F}_{3/2}$ hladiny iontu neodymitého dochází z převážné části při přenosu energie mezi $^4\text{F}_3$ hladinou neekvivalentních iontů za ionty neodymité a ve zhášení luminiscence iontů. V takovém monokrystalu se totiž převážná část čerpacího-budícího světla absorbuje na iontech Nd^{3+} , které působí pouze jako sensibilizátory předávající svoji energii aktivátorům, t.j. dalším iontům Nd^{3+} . Tato část iontů Nd^{3+} se vyskytuje

sice v relativně malé koncentraci, ale je schopna vyzářit energii jako stimulovanou emisi. Takto se depopuluje hladina $^4F_{3/2}$ iontů neodymitých vlivem iontů yterbitých, thulitých a částečně i erbitých a holmitých.

Jakostní laserový hlinitoyttritý granát se proto pěstuje z oxidu yttritého o čistotě alespoň 99,999% a z oxidu neodymitého o čistotě alespoň 99,99%. S ohledem na všeobecně známou obtížnost čištění vzácných zemin a i přítomného yttria, je získávání výchozích oxidů v uvedených čistotách mimořádně nákladné což výrazně ovlivňuje cenu laserového granátu. Při použití výchozích surovin nižší čistoty je luminescenční i laserová účinnost hlinitoyttritého granátu aktivovaného ionty neodymu relativně nízká.

Uvedené nedostatky z velké části odstraňuje způsob omezení vlivu nečistot při pěstování hlinitoyttritého granátu aktivovaného ionty neodymu podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že monokrystaly se pěstují z taveniny, jejíž složení se upraví tak, aby v ní součin atomárních koncentrací iontů neodymu a terbia byl větší než trojnásobek součtu atomárních koncentrací iontů thulia, erbia a yterbia, přičemž jejich úhrná koncentrace, vyjádřená atomovými procenty je nejvýše 5×10^{-3} a koncentrace iontů terbia je nejvýše 10^{-2} at. %.

Pak

$$C_{Nd} \times C_{Tb} \geq K[C_{Tm} + C_{Er} + C_{Yb}] ,$$

kde $K = 3$ a C_{Nd} , C_{Tb} , C_{Tm} , C_{Er} a C_{Yb} jsou atomární koncentrace jednotlivých prvků.

Atomární koncentraci lze vyjádřit jako počet iontů na hmotnostní jednotku taveniny, případně i jinými způsoby. Nejobvyklejší je vyjádření atomovými procenty z celkového obsahu yttria a ostatních vzácných zemin, tj. kationtů, obsazujících přednostně dodekaedrické plochy v krystalové mřížce granátu.

Příměs již zcela malých množství terbia v hlinitoyttritém granátu má za následek zpomalení přenosu energie z iontů Nd^{3+} na jiné ionty vzácných zemin, což souvisí s uvolňováním elektronů z iontů Tb^{3+} , vyvolané čerpáním laserové výbojky při aktivní laserové funkci.

Tyto elektrony se přednostně zachycují v kyslíkové mřížce přes kterou se přenos energie uskutečňuje na další ionty vzácných zemin, které s ohledem na nízkou koncentraci jsou od iontů neodymu v relativně velké vzdálenosti.

Škodlivé působení iontů vzácných zemin zhasějících luminiscenci je dále možno potlačit příměsí malých množství iontů titanitých a to i v koncentracích, kdy se jejich absorpce ještě podstatně neprojeví. Příměs iontů Ti^{3+} zrychlí přenos energie z iontů Nd^{3+} působících jako sensibilátory na ty ionty Nd^{3+} , které jsou aktivátory, tj. na kterých dochází k stimulované emisi. Tím se dále omezí ztráty energie z iontů Nd^{3+} jako celku. Je proto výhodné, aby výchozí tavěnina obsahovala 10^{-6} až 10^{-3} hmot.% iontů Ti^{3+} , což odpovídá $4 \cdot 10^{-6}$ až $4 \cdot 10^{-3}$ at.% titanu vztaženo na yttrium a další vzácné zeminy.

Vedle již uvedeného pozitivního vlivu iontů terbitých, se vzhledem k jeho nízké koncentraci uplatňuje i další kladné jejich působení, neboť jsou schopny přijímat energii excitovaných iontů thulitých, erbitých a zejména yterbitých, většinou ze dvou iontů excitovaných do nízkých energetických hladin současně. Tuto energii potom předávají zpět iontům neodymitým, takže ochází alespoň k částečné regeneraci energie, spotřebované při přechodu z sensibilizujících iontů Nd^{3+} na ionty zhasějící luminiscenci, tj. ionty erbité, thulité a yterbité. Pouze ionty holmité nemohou svoji energii terbitým iontům předávat. Ionty samarité a dysprosité absorbují světlo emitované ionty neodymitými a zvyšují tak ztráty laserového resonátoru. Je proto výhodné volit takové výchozí suroviny, kde je obsah holmia, samaria a dysprosia minimální. Negativní vlivy erbia, thulia a yterbia lze způsobem podle vynálezu snížit. Vliv iontů ostatních vzácných zemin převážně s nižšími protonovými čísly je podstatně menší a v nízkých koncentracích funkci laserového resonátoru z hlinitoyttritého granátu prakticky neovlivňuje.

Způsobem podle vynálezu lze snížit nároky na čistotu výchozích oxidů yttritého resp. neodymitého o jeden řád, což umožňuje podstatně snížit náklady na pěstování těchto monokrystalů.

Příklad 1

233 928

Ve vzorcích oxidu yttritého čistoty 4N byly po odstranění kationtů 8b skupiny periodické soustavy prvků stanoveny pomocí rentgenluminiscence doprovázející vzácné zeminy. Pro další použití byly vybrány partie oxidu yttritého s potlačeným obsahem dysprosia, holmia a samaria. Partie s vyšší koncentrací těchto prvků byly použity pro pěstování materiálů pro méně náročná použití jako například pro luminofory nebo šperkový granát. Metodou neutronové aktivační analýsy byl stanoven tento obsah vzácných zemin v atomových procentech: Ce $7,7 \cdot 10^{-5}$, Eu $9 \cdot 10^{-6}$, Yb $3 \cdot 10^{-5}$, Tb $3 \cdot 10^{-6}$, Tm 10^{-6} . Erbium nebylo metodou neutronové aktivační analýsy dokázáno a metodou rentgenluminiscenční analýsy byla jeho koncentrace o více než řád menší než u ostatních vzácných zemin. Tento oxid yttritý byl použit jako výchozí surovina pro pěstování monokrystalů hlinitoyttritého granátu $Y_3Al_5O_{12}$ aktivovaného neodymem. Náplň kelímku obsahovala 300 g oxidu yttritého, 20 g oxidu neodymitého a 235,75 g oxidu hlinitého. Atomové procento neodymu vztaženo na yttrium činilo 4,27. Po dosazení do rovnice $C_{Nd} \cdot C_{Tb} \neq K(C_{Tm} + C_{Er} + C_{Yb})$ vychází:

$$4,27 \cdot 3 \cdot 10^{-6} \neq 3(3 \cdot 10^{-5} + 10^{-6})$$

$$1,275 \cdot 10^{-5} \neq 9 \cdot 10^{-5}$$

K násobitel součtu atomových koncentrací yterbia a thulia je větší než součin atomových koncentrací neodymu a terbia. Z toho důvodu byla přídavkem terbia zvýšena jeho koncentrace na 10^{-4} %, tj. o řád více, než je minimální koncentrace nutná ke kompensaci škodlivých účinků yterbia, thulia, europia. Hmotnostně tento přírůstek činil 0,5 mg oxidu terbitého a byl výhodně dávkován ve formě roztoku dusičnanu terbitého o známé koncentraci a to tak, že roztokem se ovlhčil lisovaný oxid yttritý, poté vyžíhal na teplotu 1500°C a použil jako výchozí surovina pro pěstování monokrystalu. Do výchozí suroviny bylo dále přidáno 10^{-4} at.% titanu, čemuž odpovídalo pro použité navážky 10^{-3} g kysličníku titaničitého. Z taveniny takto upravené byl vypěstován monokrystal hlinitoyttritého granátu, z něhož byly zpracovány laserové tyče o rozměrech 6 . 60 mm. Pro porovnání byly vedle těchto tyčí proměřovány i laserové

tyče stejných rozměrů, zhotovené jednak z monokrystalu, kde jako výchozí suroviny bylo použito oxidu yttritého čistoty 5N, jednak z monokrystalu, kde jako výchozí suroviny bylo použito oxidu yttritého čistoty 4N bez úpravy podle vynálezu, jednak z monokrystalu, kde jako výchozí suroviny bylo použito oxidu yttritého čistoty 4N, upraveného podle vynálezu toliko terbiem. Byly zjištěny tyto prahové energie:

z monokrystalu z oxidu yttritého 4N+Tb+Ti	3,2 J
z monokrystalu z oxidu yttritého 5N	3 J
z monokrystalu z oxidu yttritého 4N	10 J
z monokrystalu z oxidu yttritého 4N+Tb	4,2 J

Příklad 2

V oxidu yttritém čistoty 4N byly po předběžném přečištění stanoveny pomocí rentgenluminiscenční analýsy následující obsahy vzácných zemin v atomových procentech:

Ce $3 \cdot 10^{-4}$, Yb $5 \cdot 10^{-6}$, Tb $5 \cdot 10^{-5}$, Tm 10^{-6} , Er 10^{-6} , Dy 10^{-6} .

Tento oxid yttritý byl použit pro pěstování monokrystalu hlinítoyttritého granátu aktivovaného neodymem z taveniny obsahující ještě 5 at.% neodymu, přičemž použitý oxid hliníový obsahoval ještě oxid titaničitý o koncentraci $5 \cdot 10^{-4}$ hmot. %.

Dosažením shora zjištěných hodnot do vztahu

$$C_{Nd} \cdot C_{Tb} = K(C_{Yb} + C_{Tm} + C_{Er}), \text{ vycházelo } 5,5 \cdot 10^{-5} \neq 3 \cdot (5 \cdot 10^{-6} + 10^{-6} + 10^{-6}), \\ 25 \cdot 10^{-5} \neq 21 \cdot 10^{-6},$$

takže obsah terbia postačil na kompensaci škodlivého vlivu dalších vzácných zemin. Z vypěstovaného monokrystalu z této suroviny byly vyrobeny laserové tyče a jejich měřením bylo dosaženo obdobných výsledků jako v příkladě 1.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

233 928

Způsob omezení vlivu nečistot při pěstování monokrystalů hlinitoyttritého granátu, aktivovaného ionty neodymu, vyznačený tím, že monokrystaly se pěstují z taveniny, jejíž složení se upraví tak, aby v ní součin atomárních koncentrací iontů neodymu a terbia byl větší než trojnásobek součtu atomových koncentrací iontů thulia, erbia a yterbia, přičemž jejich úhranná koncentrace, vyjádřená atomovými procenty je nejvýše $5 \cdot 10^{-3}$ a koncentrace iontů terbia je nejvýše 10^{-2} a tavenina případně ještě obsahuje $5 \cdot 10^{-6}$ až $5 \cdot 10^{-3}$ at.% iontů titanu, vztaženo na celkový obsah iontů vzácných zemin.