



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

221217
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 30 B 29/28

(22) Přihlášeno 11 08 81
(21) {PV 6016-81}

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 01 86

(75)
Autor vynálezu ZIKMUND JAN ing., TURNOV

(54) Způsob přípravy suroviny pro pěstování monokrystalů granátů

1

2

Způsob přípravy suroviny pro pěstování monokrystalů granátů obecného vzorce $Me_3Re_2O_{12}$, kde Me je hliník nebo galium a Re jsou vzácné zeminy, zvláště gadolinium, yttrium, neodým, která umožňuje již při prvních pěstovacích cyklech dosáhnout reprodukovatelných a jakostních monokrystalů a odstraňuje potíže, které vznikaly při pěstování ze směsi vysocečistých kyslíčků, které v prvních cyklech poskytovaly krystaly tmavě až černě zbarvené. Cíle je dosaženo tím, že je použito směsi hydratovaných kyslíčků hliníku nebo galia a šťo-
vanů vzácných zemin, která po homogeniza-
ci se žihá na 450 °C po dobu 24 hodin a
poté sintruje na vzduchu na teplotu 1450 až
1500 °C a nato isostaticky lisuje.

Vynález se týká způsobu přípravy suroviny pro pěstování monokrystalů granátů obecného vzorce $\text{Me}_3\text{Re}_3\text{O}_{12}$, kde Me je hliník nebo galium, Re je yttrium, gadolinium, neodym a ostatní vzácné zeminy.

Pro pěstování monokrystalů yttritohlinitého granátu nebo galiumgadolinium granátu, eventuálně ostatních granátů uvedeného typu, se používá stechiometrických navážek vysoce čistých kysličníků předem isostaticky lisovaných a sintrovaných. Postup je však značně zdlouhavý, neboť vyžaduje trojnásobnou sintraci jednotlivých kysličníků, suroviny se poměrně špatně stavují vlivem vyšších teplot tání čistých kysličníků proti bodu tání výsledného granátu, takže dochází k značnému opotřebení kelímků. Hlavní nevýhodou je však nereprodukovatelné pěstování monokrystalů granátů během prvních 3 až 6 pěstovacích cyklů, kdy dochází k růstu tmavě zbarvených až černých monokrystalů, zejména, je-li pěstovací atmosféra slabě redukční (argon s obsahem vodíku do 2 % objemových). Je to způsobeno částečnou redukcí kysličníků vzácných zemin a vznikem nestechiometrických kysličníků vlivem nutnosti použití vyšších teplot. Monokrystaly granátů, obsahující tyto nižší kysličníky se vyznačují tmavým zbarvením a protože mají podstatně vyšší tepelnou absorpci, mění radikálně odvod tepla rostoucím monokrystalem a tím také celý teplotní režim pěstovacího systému. Proto jsou první pěstovací cykly těžko zvládnutelné, monokrystaly jsou většinou malé, nedokonalé a s nevyhovující optickou jakostí.

Tyto obtíže se dosud odstraňují tak, že tmavě zbarvené monokrystaly se podrobí oxidační temperaci při 1500 °C a vytemperovanými krystaly, které jsou již bezbarvé a neobsahující nestechiometrické kysličníky vzácných zemin, se doplňují kelímky pro další pěstovací cykly, takže po v průměru pětinasobném opakování tohoto způsobu jsou pak další pěstovací cykly reprodukovatelné. Postup je ovšem značně zdlouhavý a neekonomický. Jsou sice známy i pokusy odstranit tyto nevýhody spolusrážením výchozích surovin jako hydroxidů nebo společným mletím kysličníků v kulovém mlýnu v prostředí organických rozpouštědel. Tyto postupy však nezaručují dodržení přesné stechiometrie produktu, nebo při nich dochází k značnému znečištění suroviny a proto se v praxi pro pěstovací účely neuvžívají.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy suroviny pro pěstování monokrystalů granátů podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se použije směsi hydratovaných kysličníků hliníku nebo galia a šťovanu vzácných zemin, směs se homogenizuje a poté žihá při 450 °C. po dobu 24 hodin a na to se sintruje na vzduchu při teplotě 1450 až 1500 °C, chladný sintrát isostaticky lisuje a znovu podrobí oxidační

sintraci při 1450 až 1500 °C, případně před isostatickým lisováním se ještě sintrát podrobí záhřevu v redukční atmosféře při teplotě 50 °C pod bodem tání výsledného granátu.

Příklad 1

Byla připravena surovina pro pěstování monokrystalu yttritého granátu způsobem podle vynálezu přesrážením kysličníku yttritého čistoty 4N pro monokrystaly kyselinou šťavelovou v 15%ním stechiometrickém nadbytku v prostředí zředěné kyseliny dusičné a byl získán šťovan yttritý v 95%ním výtěžku. Po jeho vysušení byl analyticky zjištěn obsah čistého kysličníku yttritého vyžiháním vzorku při 1500 °C. Stanovení bylo provedeno třikrát a to současně se stanovením obsahu kysličníku hlinitého v hydratovaném kysličníku hlinitém. Podle zjištěných přepočítávacích faktorů (pro šťovan yttritý $f = 0,42980$ a pro hydratovaný kysličník hlinitý $f = 0,6917$) byly vypočteny navážky pro přípravu směsi se stechiometrií yttritohlinitého granátu, v tomto případě na 100,0 g hydratovaného kysličníku hlinitého bylo použito 2138,85 g šťovanu yttritého. Směs byla dokonale zhomogenizována a poté žihána na 450 °C po dobu 24 hodin do rozložení šťovanu a poté sintrována na vzduchu při teplotě 1500 °C po dobu 12 hodin. Po isostatickém vylišování byla použita pro pěstování nedotovaného monokrystalu yttritohlinitého granátu. Monokrystal byl pěstován metodou Czochralskiho z molybdenového kelímku s navážkou 450 g suroviny v mírně redukční atmosféře argonu s 2 obj. % vodíku. Získaný monokrystal o váze 220 g vykazoval dobrou optickou kvalitu a vyznačoval se namodralým zbarvením a luminiscencí, které po oxidační temperaci vymizely.

Příklad 2

Byla připravena surovina podle vynálezu pro pěstování monokrystalu galiumneodymitého granátu. Bylo použito kysličníku galitého čistoty 5N v jemně práškovité formě s faktorem $f = 0,99064$ a šťovanu neodymitého, připraveného srážením dusičnanu neodymitého kyselinou šťavelovou v 15% přebytku. Obsah kysličníku neodymitého byl stanoven jako v příkladu 1 a zjištěn $f = 0,53366$. Byla připravena směs o složení 170,64 g kysličníku galitého a 341,19 g šťovanu neodymitého, zhomogenizována, žihána při 450 °C po dobu 24 hodin a poté sintrována na vzduchu při 1450 °C a sintrát isostaticky lisován a použit pro pěstování Czochralskiho metodou z platinového kelímku a vysokofrekvenčním ohřevem v ochranné atmosféře dusíku s 5 obj. % kyslíku. Byl získán ze vsázky 400 g kvalitní fialový monokrystal o váze 150 g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy suroviny pro pěstování monokrystalů granlátů obecného vzorce $Me_3Re_3O_{12}$, kde Me je hliník nebo galium a Re jsou vzácné zeminy, zejména gadolinium, yttrium nebo neodym, vyznačený tím, že se použije směsi hydratovaných kysličníků hli-

níku nebo galia a šťovanů vzácných zemin, směs se homogenizuje, žihá při teplotě 450 °C po dobu 24 hodin, poté sintruje na vzduchu při teplotě 1450 až 1500 °C, chladný sintrát isostaticky lisuje a znovu podrobí oxidační sintraci při 1450 až 1500 °C.