



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248386

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 30 B 29/24

/22/ Přihlášeno 02 09 85
/21/ PV 6249-85

(40) Zveřejněno 12 06 86

(45) Vydáno 16 11 87

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob přípravy monokrystalů hlinitanů lantanidů nebo/a yttria
s perovskitovou strukturou

Způsob pěstování monokrystalů hlinitanů lantanidů nebo/a yttria s perovskitovou strukturou, obsahující ionty přechodných prvků jako je chrom, molybden nebo wolfram, pro použití jako aktivní materiál v laserech, přičemž ani po dlouhodobém používání v daném typu laseru se nemění jeho aktivní parametry, čehož se dosahuje tím, že se pěstují z taveniny, obsahující na každý gramiont lantanidů nebo/a yttria 1 ± 0,05 gramiontu hliníku a přechodných prvků, pod atmosférou obsahující 2 až 50 obj. % vodíku a 98 až 50 obj. % vzácného plynu, například argonu za tlaku 0,1 0,1 ± 0,05 MPa, potom se zahřívají nejprve v atmosféře obsahující 5 až 100 obj. % vodíku za tlaku 0,08 až 1 MPa nebo ve vakuu o nejvyšším tlaku zbytkových plynů 0,01 Pa a při teplotě 1 400 až 1 800 °C po úhrnnou dobu 2 až 25 h, případně po tomto zahřívání se zahřívají v atmosféře obsahující 1 až 100 obj. % kyslíku a znovu v atmosféře obsahující 5 až 100 obj. % vodíku za tlaku 0,08 až 1 MPa, případně ve vakuu o nejvyšším tlaku zbytkových plynů 0,01 Pa při teplotě 1 400 °C po dobu 1 až 15 h, přičemž zahřívání v atmosféře obsahující vodík lze provádět v pěstovacím zařízení bezprostředně po vypěstování monokrystalu bez jeho předchozího ochlazení.

Vynález se týká způsobu přípravy monokrystalů hlinitanů lanthanidů a/nebo yttria s perovskitovou strukturou, obsahujících ionty přechodných prvků, jako je chrom, molybden nebo wolfram, s vysokou odolností proti tvorbě nežádoucích barevných center.

Monokrystaly hlinitanů vzácných zemin a/nebo yttria s perovskitovou strukturou jsou perspektivními luminiscenčními a zejména laserovými aktivními materiály. Proti podobným monokrystalům s granátovou strukturou lze složení perovskitových monokrystalů obecného složení $Y_{1-x}Ln_xAlO_3$, kde Y je yttrium, Ln je prvek nebo prvky lanthanidů o atomovém čísle 57 až 71, Al je hliník, O je kyslík a $0 \leq x \leq 1$, měnit v relativně širokých mezích a pokud jde o laserové vlastnosti mají poněkud nižší hodnotu průřezu laserového přechodu než monokrystaly s granátovou strukturou, což je ale výhodné při použití v klíčovém provozu.

Výhodná je i polarizace světelné emise uvedených monokrystalů s perovskitovou strukturou. Naproti tomu jsou tyto monokrystaly, zejména technicky důležité yttritohlinité perovskity, náchylné ke strukturním a optickým poruchám a zejména k tvorbě barevných center.

Barevná centra, respektive anomálně zvýšená absorpce v různých částech spektra se výrazně projevují zejména v monokrystalech obsahujících současně ionty vzácných zemin a ionty přechodných prvků.

Uvedenou nežádoucí tvorbu barevných center lze odstranit způsobem přípravy monokrystalů hlinitanů lanthanidů nebo/a yttria s perovskitovou strukturou, obsahující ionty přechodných prvků, jako je chrom, molybden nebo wolfram, jehož podstata spočívá v tom, že se pěstují z taveniny, obsahující na každý gramiont lanthanidů nebo/a yttria $1 \pm 0,05$ gramiontu hliníku a přechodných prvků pod atmosférou obsahující 2 až 50 obj. % vodíku a 98 až 50 obj. % vzácného plynu jako je argon za tlaku $0,1 \pm 0,05$ MPa a poté se zahřívají v atmosféře obsahující 5 až 100 obj. % vodíku za tlaku 0,08 až 1 MPa nebo ve vakuu o nejvyšším tlaku zbytkových plynů 0,01 Pa při teplotě 1 400 až 1 800 °C po dobu 2 až 25 h.

V některých případech je výhodné po tomto prvním zahřívání zahřívát monokrystal v atmosféře, obsahující 1 až 100 obj. % kyslíku za tlaku $0,1 \pm 0,15$ MPa při teplotě 1 400 až 1 800 °C po dobu 2 až 25 h a znovu v atmosféře obsahující 5 až 100 obj. % vodíku nebo ve vakuu o nejvyšším tlaku zbytkových plynů 0,01 Pa při teplotě 1 400 až 1 800 °C po dobu 1 až 15 h.

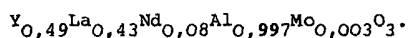
První zahřívání v atmosféře obsahující vodík lze provádět přímo v pěstovacím zařízení bezprostředně po vypěstování monokrystalu bez předchozího ochlazení.

Způsobem podle vynálezu lze připravit monokrystaly hlinitanů lanthanidů nebo/a yttria s perovskitovou strukturou pro použití jako aktivní materiál v laserech, přičemž ani po dlouhodobém používání v daném typu laseru se nemění jeho aktivní parametry.

P ř í k l a d 1

V molybdenovém kelímku o objemu 300 ml byla pod ochrannou atmosférou složenou z 2,5 obj. % vodíku a 97,48 obj. % argonu, znečištěnou 0,02 obj. % metanu tavena směs obsahující 50,1 mol. % oxidu hlinitého, 24,2 mol. % oxidu yttritového, 25,0 mol. % oxidu lanthanitového a 0,7 mol. % oxidu neodymitového. S ohledem na obsah uhlíku v ochranné atmosféře došlo k rozpuštění molybdenu z kelímku do taveniny, přičemž po 6 h tavení při 1 980 °C kdy se již ustavil rovnovážný stav, činil obsah molybdenu v tavenině vyjádřený jako oxid molybdenitý 0,018 mol. % a obsah ostatních složek činil 50,098 mol. % oxidu hlinitého, 24,198 mol. % oxidu yttritového, 24,987 mol. % oxidu lanthanitového a 0,699 mol. % oxidu neodymitového.

Tavenina tedy obsahovala na každý gramiont Y + La + Nd 0,995 37 gramiontu Al + Mo. Z této taveniny byly vypěstovány monokrystaly o průměru 28 mm a délce 105 mm, jejichž složení lze vyjádřit vzorcem



Z monokrystalů byly zhotoveny hranolky o rozměrech $6 \times 6 \times 80$ mm, které byly zahřívány ve vakuu o tlaku zbytkových plynů 2×10^{-3} Pa při teplotě 1700°C po dobu 10 h. Z hranolků byly zhotoveny laserové tyče o průměru 5 mm a délce 75 mm, které byly zkoušeny v pulsním laseru vybaveném xenonovou výbojkou, postříbeným reflektorem a výstupním zrcadlem o reflexivitě 25 % pro vlnovou délku 1060 ± 10 nm.

Při čerpání 60 J vykazovaly výstupní energii 410 mJ, zatímco tyče, které nebyly po vypěstování zahřívány ve vakuu pouze 120 mJ a tyče, které byly po vypěstování zahřívány na vzduchu při 1770°C po dobu 10 h nevykazovaly laserovou funkci, protože ionty molybdenu o vysokém mocnoství umožnily vznik barevných center s vysokou absorpcí a negativním vlivem na intenzitu luminiscence iontů neodymu.

Příklad 2

Z taveniny o složení 49,3 mol. % oxidu yttritového, 0,7 mol. % oxidu neodymitového, 49,8 mol. % oxidu hlinitého a 0,23 mol. % oxidu chromitého, což znamená, že na každý gramiont $\text{Y} + \text{Nd}$ připadlo 1,0006 gramiontu $\text{Al} + \text{Cr}$, obsažené v molybdenovém kelímku o objemu 300 ml byly taženy pod ochrannou atmosférou, složenou z 20 obj. % vodíku a 80 obj. % argonu o úhranném tlaku 0,12 MPa pěstovány monokrystaly yttritohlinitého perovskitu YAlO_3 , obsahující 0,51 mol. % oxidu neodymitového a 0,05 mol. % oxidu chromitého o průměru 25 mm a délce 120 mm.

Z opticky jakostních částí monokrystalu byly zhotoveny hranolky o rozměrech $6 \times 6 \times 80$ mm, které byly zahřívány ve vodíku o tlaku 0,2 MPa při teplotě 1600°C po dobu 2 h. Poté byly zahřívány v čistém kyslíku o tlaku 0,11 MPa při teplotě 1500°C po dobu 22 h.

Z hranolků byly zhotoveny laserové tyče stejných rozměrů jako v příkladu 1, které také byly stejně zkoušeny. Při čerpání 60 J činila výstupní energie 880 mJ. Laserová tyč zhotovená ze čtyřhranu zahřívání pouze ve vodíku vykazovala za stejných podmínek 615 mJ a tyč zahřívání pouze v kyslíku jen 450 mJ a měla zákal.

Zahřívání ve vodíku bylo možno s úspěchem nahradit zahříváním v ochranné atmosféře po dobu 5 h při teplotě 1780°C provedeném přímo v pěstovacím zařízení přímo po vypěstování monokrystalu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy monokrystalů hlinitanů lantanidů nebo/a yttria, obsahující ionty přechodných prvků, jako je chrom, molybden nebo wolfram, s perovskitovou strukturou, vyznačený tím, že se pěstují z taveniny, obsahující na každý gramiont lantanidů nebo/a yttria $1 \pm 0,05$ gramiontu hliníku a přechodných prvků pod atmosférou obsahující 2 až 50 obj. % vodíku a 98 až 50 obj. % vzácného plynu jako je argon, za tlaku $0,1 \pm 0,05$ MPa a potom se zahřívají v atmosféře obsahující 5 až 100 obj. % vodíku za tlaku 0,08 až 1 MPa nebo ve vakuu o nejvyšším tlaku zbytkových plynů 0,01 Pa při teplotě 1400 až 1800°C po dobu 2 až 25 h.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že po zahřívání v atmosféře obsahující vodík nebo ve vakuu se zahřívají v atmosféře obsahující 1 až 100 obj. % kyslíku za tlaku $0,1 \pm 0,15$ MPa při teplotě 1400 až 1800°C a případně poté znovu v atmosféře, obsahující 5 až 100 obj. % vodíku za tlaku 0,08 až 1 MPa, případně ve vakuu o nejvyšším tlaku zbytkových plynů 0,01 Pa při teplotě 1400 až 1800°C po dobu 1 až 15 h.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že zahřívání v atmosféře obsahující vodík se provádí v pěstovacím zařízení bezprostředně po vypěstování monokrystalu bez jeho předchozího ochlazení.