



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

244 796

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 11 03 85

(21) /PV 1675 - 85/

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 30 B 29/22

(40) Zveřejněno 13 11 85

(45) Vydáno  
01 06 88

(75)  
Autor vynálezu

PERNER BOHUMIL ing. CSc., OHRAZENICE;  
KVAPIL JIŘÍ ing. DrSc.;  
KVAPIL JOSEF ing. CSc., TURNOV;  
HENDRICH ZDENĚK ing., BAKOV N/J.

(54) Způsob úpravy suroviny pro pěstování  
monokrystalů

Způsob úpravy suroviny pro pěstování monokrystalů dvou nebo vícesložkových oxidických materiálů jako je yttritohlinitý granát nebo perovskit a to s dotacemi dalších příměsných prvků nebo bez nich, snižující korozi pěstovacího kelímku, energetickou náročnost pro protavování taveniny, zlepšení pěstovacích podmínek i jakosti pěstovaných monokrystalů, čehož se dosahuje tím, že se nejprve připraví homogenní směs příslušných práškovitých komponent v reaktivní formě s měrnými povrchy jednotlivých komponent v rozmezí 5 až 100 m<sup>2</sup>/g a poté se podrobí sintraci v prášku za teploty 1000 až 1500 °C na vzduchu po dobu, kdy zreaguje 10 až 50 % komponent mezi sebou na sloučeninu, jejíž monokrystal bude pěstován, s následujícím slisováním do výlisků tlakem 40 až 200 MPa, nebo stejnému postupu v obráceném pořadí operací, a poté se podrobí druhé sintraci při teplotě o 5 až 20 % nižší než je teplota tání dané sloučeniny s to v atmosféře, odpovídající atmosféře, jaká bude při pěstování monokrystalu v pěstovací peci, po dobu, kdy zreagují zbylé komponenty z 80 až 100 %.

Vynález se týká způsobu úpravy suroviny pro pěstování monokrystalů dvou nebo vícesložkových materiálů jako jsou například yttritohlinitý granát nebo perovskit.

Při pěstování monokrystalů oxidických materiálů z dvou nebo vícesložkových tavenin jako je například yttritohlinitý granát nebo perovskit, roztavených v kelímku z kovových materiálů například wolframu, molybdenu, iridia nebo platiny, se při přípravě taveniny běžně postupuje tak, že se práškovité jednotlivé komponenty vylisují na tablety nebo jiné výlisky, každá zvlášť, dále zhutní sintrací a po navážení v požadovaném poměru se výlisky smíchají přímo v kelímku, kde po zahřátí na potřebnou teplotu dojde k postupnému roztavení a vzájemnému rozpouštění, přičemž komponenty s nejvyššími teplotami tání se rozpouštějí v tavenině nejdéle. Je pravidlem, že jednotlivé komponenty mají teploty tání podstatně vyšší než jejich směsi. Například oxid yttritý  $Y_2O_3$  má teplotu tání  $2400^\circ C$ , oxid hlinitý  $Al_2O_3$  má teplotu tání  $2050^\circ C$ , ale sloučenina aluminátu yttria  $YAlO_3$  připravená ze směsi v molárním poměru 1 : 1 má teplotu tání jen  $1875^\circ C$ . Pokud je v kelímku zbytek taveniny po předchozím pěstování, dochází k postupnému rozpouštění jednotlivých komponent v tavenině. Aby doba rozpouštění byla přijatelná, je nutno zvýšit teplotu taveniny obvykle o 100 až  $150^\circ C$  nad její teplotu tání, čímž se zvyšuje

šuje korose kelímku se všemi dále popsanými důsledky, nehledě na zvýšenou energetickou náročnost. Některé komponenty, zejména oxidy různých dotujících příměsí, jako je například oxid chromitý, ceritý, neodymitý, ale i oxid yttritý v důsledku vyššího přehřátí, mají zvýšenou tendenci se rozkládat za uvolňování kyslíku, který napadá kelínek a způsobuje jeho zvýšenou korosi a přenos koloidních částic kovu do taveniny, čímž se současně zhoršují její vlastnosti, zejména se zvýší absorpce záření stěn kelímku, které je základem přenosu tepla do taveniny. Takto se zvyšuje gradient teploty v tavenině a dochází k jejímu nadměrnému přehřívání ve vrstvě u stěn kelímku a tím k jejímu rozkladu a také zvýšenému proudění v důsledku větších gradientů teploty. Proudění má za následek fluktuace teploty v tavenině a tím zase zhoršování optické jakosti monokrystalu.

Uvedené nedostatky lze odstranit způsobem úpravy suroviny pro pěstování monokrystalů dvou nebo vícesložkových oxidických materiálů, jako je yttritohlinitý granát nebo perovskit a to s datacemi dalších příměsných prvků nebo bez nich, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se nejprve připraví homogenní směs příslušných práškovitých komponent v reaktivní formě s měrnými povrchy jednotlivých komponent v rozsahu 5 až 100 m<sup>2</sup>/g a poté se podrobí sintraci v prášku za teploty 1000 až 1500 °C na vzduchu po dobu, kdy zreaguje 10 až 50 % komponent mezi sebou na sloučeninu, jejíž monokrystal bude pěstován s následným slisováním do výlisků tlakem 40 až 200 MPa, nebo stejnému postupu v obráceném pořadí operací a poté se podrobí druhé sintraci při teplotě o 5 až 20 % nižší než je teplota tání dané sloučeniny a to v atmosféře odpovídající atmosféře, jaká bude při pěstování monokrystalu v pěstovací peci po dobu, kdy zreagují zbylé komponenty z 80 až 100 %.

Postup operací se určí podle povahy jednotlivých směsí, zejména z hlediska dobré lisovatelnosti, aby výlisky byly co nejkompaktnější. V této fázi dojde reakcemi v pevném stavu k částečnému vzniku požadované sloučeniny a zreaguje obvykle 10 až 50 % komponent, což lze stanovit rentgenograficky. Potom se provede další sintrace a to v atmosféře odpovídající té, která bude při pěstování monokrystalu, aby se surovina upravila do potřebného redukováného nebo oxidovaného stavu. Atmosféra, v níž se provede druhá sintrace, nemusí být zcela totožná té, v níž se bude monokrystal pěstovat, musí však odpovídat možnému rozsahu v jejím složení, vhodném pro pěstování. Tuto druhou sintraci je možno v řadě případů provádět přímo v pěstovacím kelímku před vlastním pěstováním. Při druhé sintraci dojde k zreagování 80 až 100 % komponent v pevném stavu a tím, žekomponenty zreagují v pevném stavu, vytvoří se požadovaná sloučenina o nižší teplotě tání, čímž se omezí jak teplota tak doba nutná k protavení při použití oddělených komponent a přirozeně se omezí korose kelímku se všemi dalšími nepříznivými důsledky pro jakost a čistotu jak taveniny tak monokrystalu.

#### Příklad 1

Při přípravě monokrystalu yttritohlinitého granátu dotovaného ionty neodymu a ceru  $\text{Nd,Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  pro lasery bylo postupováno podle vynálezu a to tak, že výchozí práškovité suroviny, oxid neodymitý, ceritý, yttritý a hlinitý, vyžíhané na 700 až 900 °C měly měrné povrchy a to oxidy vzácných zemin 10 až 15 m<sup>2</sup>/g, oxid hlinitý 70 m<sup>2</sup>/g, byly naváženy do směsi složené z 54,03 hmot.% oxidu yttritého, 42,44 hmot.% oxidu hlinitého, 3,42 hmot.% oxidu neodymitého a 0,30 hmot.% oxidu ceritého. Směs byla dokonale zhomogenizována a vylisována do výlisků o průměru 35 mm a výšce 150 mm v isostatickém lisu tlakem 100 MPa. Výlisky byly podrobeny sintrací v superkantalové peci při teplotě

1450 °C po dobu 12 hodin. Rentgenovou fázovou analýzou bylo zjištěno, že směs zreagovala ze 40 % na granátovou fázi. Poté byla podrobena druhé sintraci při teplotě 1750 °C po dobu 1 hodiny v atmosféře složené z 70 obj.% argonu a 30 obj.% vodíku. Po ukončení sintrace bylo rentgenovou analýzou zjištěno, že surovina obsahuje již 80 % granátové fáze. Takto upravená surovina bylo po naplnění do molybdenového kelímku protavena během 2 hodin při teplotě 1980 °C v atmosféře, složené z 80 obj.% argonu a 20 obj.% vodíku, bez patrné korose pěstovacího kelímku. Z takto připravené taveniny byl vypěstován monokrystal s dokonalými optickými vlastnostmi a dobrou laserovou funkcí. Protavování suroviny při dosud běžném použití jednotlivých oddělených komponent trvalo nejméně 8 až 10 hodin při teplotě 2050 až 2080 °C.

#### Příklad 2

Při přípravě monokrystalu yttritohlinitého perovskitu aktivovaného ionty neodymu a chromu  $\text{Nd,Cr:YAlO}_3$  pro lasery, byly použity obdobné suroviny jako v příkladu 1, toliko místo oxidu ceritého byl použit oxid chromitý, s měrným povrchem  $55 \text{ m}^2/\text{g}$ . Byla připravena práškovitá směs o složení 67,77 hmot.% oxidu yttritého, 30,95 hmot.% oxidu hlinitého, 1,18 hmot.% oxidu neodymitého a 0,10 hmot.% oxidu chromitého, která po zhomogenizování byla podrobena sintraci při 1350 °C po dobu 20 hodin, kdy zreagovalo 30 % na perovskitovou fázi. Na to byla surovina slisována v isostatickém lisu tlakem 120 MPa na roubíky o průměru 45 mm a výšce 150 mm. Roubíky byly umístěny do molybdenového kelímku do pece pro pěstování monokrystalů a tam v atmosféře, složené z 33 obj.% vodíku a 67 obj.% argonu podrobena druhé sintraci při teplotě 1800 °C po dobu 1 hodiny, kdy v surovině bylo již 95 % perovskitové fáze. Dalším zvýšením teploty na 1910 °C byla během 2 hodin dokonale tavenina protavena a z ní vypěstován opticky jakostní monokrystal. Korose kelímku nebyla nikterak patrná. Při běžném použití oddělených komponent trvalo protavení 12 hodin při teplotě 1980 až 2000 °C.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

244 798

Způsob úpravy suroviny pro pěstování monokrystalů dvou nebo vícesložkových oxidických materiálů, jako je yttritohlinitý granát nebo perovskit, vyznačený tím, že se nejprve připraví homogenní směs příslušných práškovitých komponent v reaktivní formě s měrnými povrchy jednotlivých komponent v rozmezí 5 až 100 m<sup>2</sup>/g a poté se podrobí sintraci v prášku za teploty 1000 až 1500 °C na vzduchu po dobu, kdy zreaguje 10 až 50 % komponent mezi sebou na sloučeninu, jejíž monokrystal bude pěstován s následným slisováním do výlisků tlakem 40 až 200 MPa, nebo stejnému postupu v obráceném pořadí operací a poté se podrobí druhé sintraci při teplotě nižší o 5 až 20 % než je teplota tání dané sloučeniny a to v atmosféře odpovídající atmosféře, jaká bude při pěstování monokrystalu v pěstovací peci, po dobu, kdy zreagují zbylé komponenty z 80 až 100 %.