



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 249

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 01 81
(21) PV 98-81

(51) Int. Cl.³
C 30 B 29/28

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 02 84

(75)

Autor vynálezu KVAPIL JIRÍ ing.CSc.
KVAPIL JOSEF ing.CSc., TURNOV
AUTRATA RUDOLF ing.CSc.
SCHAUER PETR RNDr., BRNO

(54) Způsob přípravy monokrystalů yttritohlinitého granátu, obsahujícího ionty ceru s krátkou dobou dosvitu

Způsob přípravy monokrystalů yttritohlinitého granátu s ionty ceru a krátkou dobou dosvitu jako vhodného materiálu pro detekci elektronkového záření tažením z taveniny, obsahující kysličníky ceru, yttria a hliníku v atomárním poměru (Y+Ce) : Al = $3 \pm 0,2$: 5 pod ochrannou atmosférou, sestávající z argonu a vodíku a následujícím zahříváním v atmosféře obsahující vodík nebo ve vakuu a dalším zahříváním v atmosféře obsahující volný kyslík.

Vynález se týká způsobu přípravy monokrystalů yttritohlinitého granátu, obsahujícího ionty ceru a vyznačujícího se krátkou dobou dosvitu zejména při detekci elektronového záření.

Monokrystaly yttritohlinitého granátu obsahujícího do 1 at. % ceru, vztaženo na yttrium, našly v poslední době uplatnění jako scintilátory pro detekci elektronů, zejména v evakuovaných zařízeních, například elektronových mikroskopech. Tyto monokrystaly vykazují relativně vysokou účinnost, tj. fotonovou odezvu na daný tok elektronů a zároveň výhodné chemické a fyzikální vlastnosti, které umožňují jejich používání ve vysokém vakuu s prakticky neomezenou životností. S ohledem na skutečnost, že další zvýšení účinnosti tohoto druhu scintilátoru je žádoucí již z toho důvodu, že jimi emitované světlo je v oblasti relativně dlouhých vlnových délek, kde běžné fotonásobiče již mají nižší citlivost než v oblasti krátkovlnné, byly pro tento materiál navrženy některé úpravy, zvyšující jeho luminiscenční účinnost. Jedná se především o využití přípravy monokrystalů v redukční atmosféře, doplněné vhodnou teplotou, převážně opět v redukční atmosféře. Těmito technologickými úpravami se sice docílí vysoké luminiscenční účinnosti avšak za cenu prodloužené doby života luminiscence iontů ceru, respektive prodloužení dosvitu luminiscenční emise, způsobené pomalým přenosem energie na ionty ceru. Přípravou v oxidačním prostředí, tj. v atmosféře obsahující volný kyslík anebo v atmosféře neutrální, případně prostou teplotou v atmosféře obsahující kyslík, se sice zkrátí doba dosvitu, ale zároveň se podstatně sníží luminiscenční účinnost.

Uvedený nedostatek odstraňuje způsob přípravy monokrystalů yttritohlinitého granátu, obsahujícího ionty ceru s krátkou dobou dosvitu při detekci elektronového záření podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že monokrystaly se pěstují z taveniny, obsahující ionty yttria, ceru a hliníku v atomárním poměru $(Y+Ce) : Al = 3 \pm 0,2 : 5$ pod atmosférou, složenou z 90 až 99,9 obj. % argonu a 0,1 až 10 obj. % vodíku, načež se monokrystaly zahřívají při teplotě 1500 až 1800 °C po dobu 0,5 až 50 hodin v atmosféře, obsahující alespoň 1 obj. % volného vodíku nebo ve vakuu s tlakem zbytkových plynů nejvýše 10^{-2} Pa a nato se zahřívají v atmosféře, obsahující 0,5 až 100 obj. % volného kyslíku při teplotě 1000 až 1550 °C po dobu 1 až 25 hodin.

Je výhodné, ještě před konečným zahříváním v atmosféře obsahující valný kyslík opracovat monokrystal do konečného tvaru. Tím se odstraní prutí, vznikající v povrchové vrstvě monokrystalu při mechanickém opracování. Je rovněž výhodné, pokud ochranná atmosféra použitá při pěstování obsahuje dostatek vodíku, provést první zahřívání v atmosféře vodík obsahující přímo po vypěstování monokrystalu bez jeho ochlazování v téže atmosféře, v níž byl vypěstován, případně složení atmosféry upravit přidavkem vodíku.

Pěstováním monokrystalů z taveniny pod atmosférou obsahující argon a vodík dojde k jejich úplnému vyčištění od iontů manganu, železa, kobaltu a niklu, které jinak velmi efektivně zhášejí luminiscenci ceritných iontů. Zároveň však monokrystal obsahuje nadbytek kovových iontů, což ve svých důsledcích vede k přítomnosti barevných center. Tato centra zhášejí luminiscenci a zároveň svojí intenzivní absorpcí v oblasti luminiscence ceritných iontů snižují výslednou účinnost. Zahříváním v atmosféře obsahující vodík nebo ve vakuu se odstraní nadbytek kovu, čímž vymizí tzv. "růstová" barevná centra a cerité ionty zaujmou dodekaedrické polohy. V krystalu však stále ještě přetrvávají vakance po kyslíku, které jsou možnými akceptory elektronů při ozáření, což opět vede k prodloužení doby osvitu při detekci elektronů. Z toho důvodu nás-

leduje zahřívání v atmosféře obsahující volný kyslík na nižší teploty, kdy plastická deformace krystalu a tím i difuze ceritých iontů do oktaedrických nebo tetraedrických poloh, kdy lze očekávat vznik iontů ceričitých, není výrazná. Tímto zahříváním se pouze doplní kyslíková mřížka monokrystalu a ceričité ionty nevznikají. Ionty ceričité totiž, podobně jako ionty většiny přechodových prvků zhasí luminiscenci iontů ceritých, proto je jejich přítomnost nežádoucí.

Způsobem podle vynálezu lze tak za použití výchozích kysličníků hlinitého a yttritého, které obsahují ještě spektrálně dokazatelné množství nečistot, jako například železa, připravit monokrystaly yttritohlinitého granátu, obsahujícího cerité ionty, které se vyznačují mimořádně vysokou luminiscenční účinností a krátkou dobou dosvitu při detekci elektronového záření, čímž je předurčeno jejich použití například v elektronových mikroskopech.

Příklad 1.

Monokrystaly yttritohlinitého granátu s příměsí 0,1 at. % ceru vztaženo na obsah yttria, byly pěstovány tažením z taveniny směsi kysličníků yttria, ceru a hliníku obsahující ionty uvedených kovů v poměru (Y+Ce) : Al = 3,08 : 5. Výchozí kysličníky byly taveny v molybdenovém kelímku o průměru 80 mm a výšce 85 mm pod atmosférou složenou z 94 obj. % argonu a 6 obj. % vodíku. Monokrystaly o průměru 26 mm a délce 80 mm byly taženy na zárodcích orientovaných tak, aby osa růstu byla rovnoběžná s krystalografickým směrem $\langle 111 \rangle$. Po skončeném pěstování byly monokrystaly zahřívány přímo v pěstovací peci v téže atmosféře při teplotě 1750 °C po dobu 40 hodin, načež byly rychlostí 200 °C/hod ochlazeny na pokojovou teplotu. Poté byly znovu zahřívány na vzduchu v elektrické odporové peci na teplotu 1430 °C po dobu 4 hodin. Zjištěná doba dosvitu činila 100 ns, přičemž uvedený způsob přípravy se jevil zároveň jako optimální pokud jde o intenzitu světelného toku ozáření elektronovým svazkem. Tak například monokrystaly, které nebyly na závěr přípravy zahřívány v atmosféře obsahující volný kyslík, vykazovaly sice o 3 až 5 % lepší účinnost, ale dvojnásobnou dobu dosvitu.

Příklad 2.

Byly pěstovány monokrystaly yttritohlinitého granátu s obsahem 0,3 at. % iontů ceru vztaženo na obsah yttria tažením z taveniny, obsahující kysličníky yttria, ceru a hliníku, přičemž atomární poměr činil (Y+Ce) : Al = 2,9 : 5. Výchozí kysličníky byly taveny ve wolframovém kelímku o průměru 100 mm a výšce 120 mm pod ochranou atmosférou, obsahující 99 obj. % argonu a 1 obj. % vodíku. Vypěstované monokrystaly o průměru 30 mm a délce 100 mm byly ihned po vypěstování ochlazeny rychlostí 300 °C/hod na pokojovou teplotu a poté zahřívány ve vakuu za tlaku zbytkových plynů $8 \cdot 10^{-4}$ Pa při teplotě 1690 °C po dobu 2,5 hod. Z monokrystalů byly zhotoveny jednostranně leštěné destičky o průměru 19 mm a síle 0,8 mm, očištěny a zahřívány v atmosféře složené z 95 obj. % vodní páry a 5 obj. % vzduchu při teplotě 1100 °C po dobu 45 hod. Tyto destičky byly s úspěchem použity k detekci elektronů v rastrovaném elektronovém mikroskopu. Byl-li jakkoli změněn postup jednotlivých zahřívání nebo pěstování prováděno v oxidační atmosféře za použití iridiového kelímku, byl výsledný obraz v elektronovém mikroskopu za použití stejných pozorovaných preparátů vždy méně kontrastní než při použití destiček připravených způsobem podle tohoto příkladu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy monokrystalů yttritohlinitého granátu, obsahujícího ionty ceru s krátkou dobou dosvitu pro detekci elektronového záření, vyznačený tím, že monokrystaly se pěstují z taveniny, obsahující ionty ceru, yttria a hliníku v atomárním poměru $(Y+Ce) : Al = 3 \pm 0,2 : 5$ pod atmosférou složenou z 90 až 99,9 obj. % argonu a 10 až 0,1 obj. % vodíku, načež po ochlazení na pokojovou teplotu se zahřívají při teplotě 1500 až 1800 °C po dobu 1,5 až 50 hodin v atmosféře, obsahující alespoň 1 obj. % vodíku nebo ve vakuu s tlakem zbytkových plynů nejvýše 10^{-2} Pa a poté se zahřívají v atmosféře, obsahující 0,5 až 100 obj. % volného kyslíku při teplotě 1000 až 1550 °C po dobu 1 až 25 hod, případně se před zahříváním v atmosféře obsahující 0,5 až 100 obj. % volného kyslíku opracují na konečný tvar, nebo zahřívání v atmosféře, obsahující alespoň 1 obj. % vodíku se provádí v atmosféře, v níž byl monokrystal pěstován, případně přidavkem vodíku upravené a to bez ochlazení monokrystalu na pokojovou teplotu.