

293038

公告本

申請日期	81.10.30.
案 號	81108669
類 別	C ₃₀ B ^{29/16} , 9/08

85年9月24日修正
補充

(85年9月修正頁)

(以上各欄由本局填註)

293038

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	鉀-鋰-鈮晶體之製造方法
	英 文	"METHOD OF MANUFACTURING POTASSIUM -LITHIUM-NIOBATE CRYSTALS"
二、發明 人	姓 名	1. 路卡斯·約翰尼斯·安納·瑪麗亞·貝克 2. 約翰尼斯·法蘭西斯庫斯·瑪麗亞·希利森 3. 馬丁·歐瓦柯克
	國 籍	荷蘭
	住、居所	荷蘭恩特荷芬市格諾內梧茲路1號
三、申請人	姓 名 (名稱)	荷蘭商飛利浦電池廠
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭恩特荷芬市格諾內梧茲路1號
	代 表 人 姓 名	福·傑·史密特

裝 訂 線

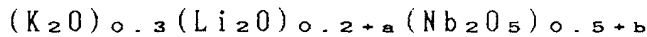
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

84年7月8日 修正
補充

五、發明說明 ()

發明說明

本發明係關於一種從含有鉀、鋰和鈮化合物之熔體中製造具有一種對應於下列通式之組成之鉀—鋰—鈮晶體的方法。



其中

$$-0.01 < a < 0.01$$

$$-0.005 < b < 0.005$$

本發明係也關於此組成之晶體。

上述之單晶晶體係可用於加倍光波頻率之裝置上。在上述裝置中，將這種所謂的主波通過一種鉀—鋰—鈮 (PLN) 之非線性光學介質，因而形成一種所謂的次諧波。後者波的頻率為主波頻率的兩倍。

在首段中所描述之方法係由歐洲專利申請案 EP409.339 與別處而得知。在其中所描述之方法能夠製造具有鎢青銅型之非中心對稱正方晶體結構之化學計量的鉀—鋰—鈮 (PLN)。使用這種材料，具有 790-920 毫微米頻率範圍之波長的主波頻率可在室溫下加倍。因為此已知材料也在此頻率範圍具有高程度的雙折射，所以選配紅(外)光(主波)與藍光(次諧波)之最佳相位係為可行的。當從目前如 (Al, Ga)As 雷射之半導體雷射而出的輻射波長位在約 800 毫微米範圍時，此已知材料則非常適合與此類雷射組合使用。所產生的短波光可用於高密度資料儲存與閱讀上述資料(高密度數據記錄)。

本申請者頃發現此已知方法之缺點為所製造的晶體相當

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

本申請者頃發現此已知方法之缺點為所製造的晶體相當地小。例如，迄今仍不可能生長出具有超過3.5立方毫米晶體體積的晶體。此晶體體積不足以使上述晶體成功地用於頻率加倍的裝置上。此外，上述相當小的晶體具有裂痕且其組成不足為均質的。

本發明之一個目的為克服上述的缺點。本發明更特定言之在於提供一種製造具有均質組成之相當大PLN晶體的方法。根據本發明方法所製造的晶體應具有超過10立方毫米的晶體體積，而較佳地係為超過60立方毫米。

這些目的可藉在首段中所提類型之方法而達成，根據本發明此方法係以熔體也包含釩化合物為特徵。

根據本發明之方法能製造遠超過可由先前技藝所得的晶體大小之PLN晶體。例如，具有10毫米x4毫米x1.5毫米最小尺寸之晶體(晶體體積為60立方毫米!)可藉一種簡單方法而得到。並且，以此所製造的晶體為非常均質之組成。例如，藉X-射線分析方法，不要的 Li_3NbO_4 相在由本發明之方法所製造的晶體中並無觀察到。此外，此晶體無裂痕。

在PLN結晶化過程中添加釩化合物之正確作用(迄今)尚不清楚。可能地為上述化合物在熔體中催化本身穩定的 Li_2CO_3 轉化成 Li_2O 。 Li_2CO_3 在熔體中可以母化合物存在。若使用另一種Li化合物作為母化合物， Li_2CO_3 係可藉在熔體中從大氣捕捉 CO_2 而在熔體中形成。相對於熔體之總金屬含量，僅0.1原子%釩之添加對所獲得之PLN晶體的大小

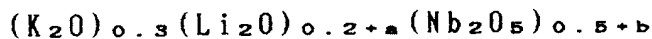
五、發明說明(3)

及品質有良好效果。在本文中須了解熔體之總金屬含量係指熔體中Li, P和Nb離子量之總和。頃發現所添加的鈮無介入結晶態PLN之正方晶體結構中。

一個根據本發明方法的較優具體實施例係以由相對於熔體之總金屬含量計算熔體之鈮量少於10原子%為特徵。較大量之上述化合物會增加須要的正方PLN相以外之其它相在晶體中形成的風險。此會逆影響晶體之均質性。若鈮係以20原子%或更多的量添加入, PLN不會在熔體中產生晶體。當相對於總金屬含量以鈮化合物之形式將1原子%鈮添加入熔體中時, 可得最佳結果。

頃發現所有種類的鈮化合物可使用於根據本發明之方法中。而使用 V_2O_5 、 KVO_3 、 $LiVO_3$ 與 $K_{0.6}Li_{0.4}VO_3$ 可得良好的結果。 V_2O_5 化合物具有額外實際的優點, 即當將一定重量的量之上述化合物引入熔體時, 不須考慮將熔體之其它化合物的重量作調整。此外也可在熔體中添加不同鈮化合物之混合物。

本發明係也關於一種具有對應於下列通式之組成之鉀—鋰—鈮晶體



其中

$$-0.01 < a < 0.01$$

$$-0.005 < b < 0.005$$

。此晶體係以其體積最小為10立方毫米為特徵。

本發明將藉模範具體實施例作較詳細地解說。

五、發明說明(4)

模範具體實施例

將 538.84 克 K_2CO_3 、250.48 克 Li_2CO_3 、1428.52 克 Nb_2O_5 與 22.72 克 V_2O_5 以粉末形式充分混合且在 $1050^\circ C$ 下於 Pt 熔化坩堝中熔融。為使均質性達到最佳，將熔體在此溫度下維持約 6 小時。接著，將熔體快速冷卻至 PLN 之結晶化溫度，即 $975^\circ C$ 。一粒晶種懸浮於熔體中。PLN 晶體之晶體成長係藉連續地以每天 $1^\circ C$ 之速率將熔體冷卻至 $970^\circ C$ 而獲得。將熔體維持在此溫度直至獲得須要大小之晶體。接著，將熔劑以每小時 $5-10^\circ C$ 之速率冷卻至室溫。此結晶具有 60 立方毫米 (尺寸: 10 毫米 x 4 毫米 x 1.5 毫米) 或更大之晶體體積。由此所得之最大 PLN 晶體的尺寸為 8 毫米 x 8 毫米 x 2.5 毫米 (體積為 160 立方毫米)。x-射線實驗顯示無不要之異相存在於單晶物質中。且無裂痕存在。此類晶體之組成為 $K_3Li_{1.97}Nb_{5.03}O_{15.06}$ 。由此製造之晶體的 ICP-放射光譜分析顯示無鈮介入晶格中 (鈮之偵測極限: 百萬分之七)。上述組成之晶體特別適用於在室溫下選配 821 毫微米紅雷射光之直接相位。頃設定加倍晶體效率之頻率為 13.5 ± 2 微微米 / 伏特。

在比較測試中，將前段中所描述之方法係在相等的條件且用相同 PLN 組成下重覆，除了在 PLN 之結晶化時期無鈮化合物存在於熔體中。所得的晶體非常小。最大晶體體積為 3.2 立方毫米 (尺寸: 2.5 毫米 x 2.5 毫米 x 0.5 毫米)。頃發現此晶體不是完全無不均質結晶態夾雜物。相當數量的晶體具有裂痕。

五、發明說明(5)

在最佳熔體後之研究係包括進行一連串的結晶，其中鈮化合物濃度為不相同。當將20原子% V_2O_5 形式之鈮添加入每莫耳金屬離(Li, P和Nb)之溶體中，PLN之形成完全被抑制住。在上述條件下並無觀察到晶體增長。當將10原子%鈮添加入熔體中，相對於無添加鈮之測試，所得之PLN晶體的品質與大小仍顯著地增加。當將約1原子%鈮添加入熔體時可得最佳結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

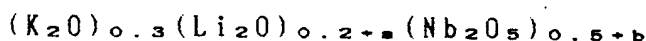
訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 鉀-鋰-鈮晶體之製造方法)

85.9.24 修正
年 月 日
補充

本發明係提供一種從含有鉀、鋰和鈮化合物之熔體中製造具有一種對應於下列通式之組成之鉀-鋰-鈮晶體的方法。



其中

$$-0.01 < a < 0.01$$

$$-0.005 < b < 0.005$$

藉添加小量的鈮，較佳地為 V_2O_5 形式，可得到相當大的晶體。此外，此類晶體之均質性遠比根據先前技藝所得之晶體為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

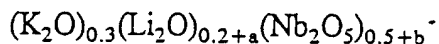
裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱： "METHOD OF MANUFACTURING POTASSIUM -LITHIUM-NIOBATE CRYSTALS")

The invention provides a method of manufacturing potassium-lithium-niobate crystals having a composition which corresponds to the formula



where

$$-0.01 < a < 0.01$$

$$-0.005 < b < 0.005$$

from a melt comprising potassium, lithium and niobium compounds. By adding a small quantity of vanadium, preferably in the form of V_2O_5 , considerably larger crystals are obtained. In addition, the homogeneity of these crystals is much better than that of the crystals obtained by the method according to the prior art.

附註：本案已向 國：地區： 申請專利·申請日期： 案號：
歐洲 1991.10.1 91202551.7

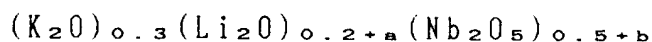
經濟部中央標準局印製

84年7月8日 修正
補充

六、申請專利範圍

公告本

1. 一種從包含鉀、鋰和鈮化合物之熔化物中製造鉀—鋰—鈮晶體之方法，該晶體具有相當於如下化學式之組成



此處

$$-0.01 < a < 0.01$$

$$-0.005 < b < 0.005$$

，其特徵在於該熔化物亦包含一種鈮化合物，以及在於該熔化物之鈮含量少於以熔化物之總金屬含量計算之10原子%。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵為 V_2O_5 係使用作為鈮化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線