



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61223 (13) A

(51) 7 C30B17/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ БОРАТУ СТРОНЦІЮ  $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ 

1

2

(21) 2002097371

(22) 11 09 2002

(24) 17 11 2003

(46) 17 11 2003, Бюл. № 11, 2003 р.

(72) Просвірнін Андрій Леонідович, Оселедчик  
Юрій Семенович, Кудрявцев Дмитро Петрович,  
Світанько Микола Вікторович(73) Просвірнін Андрій Леонідович, Оселедчик  
Юрій Семенович, Кудрявцев Дмитро Петрович,  
Світанько Микола Вікторович(57) Спосіб вирощування кристалів борату стронцію  $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ , який включає приготування шихти з  $\text{SrO}$  і  $\text{B}_2\text{O}_3$ , розплавлення її з наступним охолодженням і вирощування монокристалів на орієнтовану затравку з обертанням і програмованим витягуванням, який відрізняється тим, що в шихту вводять  $\text{B}_2\text{O}_3$  у кількості 64-65mol%

Винахід відноситься до виробництва оптичних матеріалів і може бути використаний для створення нових оптичних пристроїв (елементів).

Відомий спосіб вирощування монокристалів тетрабората стронцію [L. Bohaty, I. Liebertz, S. Stahz - Z. Kristallogr., 172 (1985), p. 135] із розплаву стехіометричного складу. Компонентами шихти є  $\text{SrO}$  і  $\text{B}_2\text{O}_3$ , які взяті в молярному відношенні 1:2. Недоліком відомого способу є одержання маленьких голчастих форми кристалів, які не годні для використання в оптиці.

Найбільш близькими за сукупністю ознак до заявляемого є спосіб вирощування кристалів бората стронцію  $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ , легованих іонами празеодиму, (Kudryavtsev D.P., Oseledchik Yu.S., Prosvirnin A.L., Svitanko N.V., Petrov V.V. The luminescence of the praseodymium-doped strontium borate  $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}\text{Pr}^{3+}$  // Ukr. J. Phys. Opt. V3 №2 - 2002 - P. 155-160), який включає приготування шихти з  $\text{SrO}$  і  $\text{B}_2\text{O}_3$ , взятих в молярному відношенні 1:2, розплавлення її, наступне охолодження і вирощування монокристалів на орієнтовану затравку з обертанням і програмованим витягуванням. В шихту вводять легуючі домішки у вигляді окислу празеодима лантаноїда  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  в кількості

$$\frac{\text{Pr}_2\text{O}_3}{\text{SrO}} = (0,2 - 1,0) \text{ моль\%}$$
 Таким чином забезпе-

чується можливість вирощування однорідних легованих монокристалів  $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}\text{Pr}^{3+}$  великих розмірів, що дає можливість використовувати їх для створення активних лазерних елементів. Недоліком відомого способу є неможливість одер-

жання нелегованих кристалів, що використовуються як оптичні пристрої (елементи) у яких відсутні полоси поглинання в усьому діапазоні прозорості.

В основу винаходу поставлено завдання створення способу вирощування кристалів бората стронцію, в якому, за рахунок нового складу шихти, забезпечується вирощування нелегованих монокристалів бората стронцію  $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ , у яких відсутні полоси поглинання в усьому діапазоні прозорості, й які можна використовувати як оптичні пристрої (елементи) з широкою полосою прозорості та високим рівнем двопротенезапомнення.

Для вирішення поставленого завдання в способі вирощування кристалів бората стронцію  $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ , що включає виготовлення шихти із  $\text{SrO}$  і  $\text{B}_2\text{O}_3$ , розплавлення її з наступним охолодженням і вирощування монокристалів на орієнтовану затравку з обертанням і програмованим витягуванням, згідно винаходу в шихту вводять  $\text{B}_2\text{O}_3$  у кількості 64-65mol%

Як встановлено, кристали бората стронцію  $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ , інконгруентно плавляться при температурі  $1012 \pm 5^\circ\text{C}$  і в наслідок цього не можуть бути вирощені способом Чохральського з використанням шихти стехіометричного складу із  $\text{SrO}$  і  $\text{B}_2\text{O}_3$ , взятих в молярному відношенні 4:7, що відповідає концентрацій 36,36mol%  $\text{SrO}$  та 63,64mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . При вирощуванні кристалів з розплаву стехіометричного складу  $\text{SrO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:7$  спостерігається ріст кристалів  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ , а при концентрації  $\text{SrO} < 34\text{mol\%}$  спостерігається ріст кристалів  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ . Таким чином, для вирощування нелегованих кристалів  $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$  модифікованим способом Чохральського

(13) A

(11) 61223

(19) UA

шихта повинна мати концентрацію  $B_2O_3$  від 64mol% до 65mol% (відповідно концентрація  $SrO$  від 36mol% до 35mol%)

Спосіб здійснюється таким чином шихту готують з  $SrO$  і  $B_2O_3$ , ( $SrCO_3$ ,  $H_3BO_3$ ) взятих в співвідношенні 36-35mol%  $SrO$ -64-65mol%  $B_2O_3$ . Шихту перемішують і плавлять в платиновому тиглі. В розплав, нагрітий до температури плавлення ( $1012\pm 5$ )°C, вставляють реверсивно-обертаючу мішалку, встановлюють температуру розплаву вище температури плавлення не більше ніж на (10-20)°C, вводять орієнтовану затравку в контакт з розплавом, частково розчиняють затравку, після чого знижують температуру розплаву до темпера-

тури кристалізації і нижче для забезпечення росту монокристала і кристал витягують при безперервному його обертанні з регульованою швидкістю витягування і зниженням температури по програмі в відповідності з тепловими характеристиками кристала і тепловими умовами в зоні росту, а потім відривають кристал від розплаву і охолоджують по програмі

Спосіб був випробуваний в лабораторних умовах. Були вирощені кристали  $Sr_4B_{14}O_{25}$ . Для одержання розплаву використовували платиновий тигель об'ємом 90см<sup>3</sup>, при цьому маса взятих реактивів наведена в таблиці 1

Таблиця

Розрахункові значення маси реактивів в розглянутих прикладах

№ приклада	C( $B_2O_3$ )mol%	C( $SrO$ )mol%	M( $H_3BO_3$ ) Кваліф ОСЧ г	M( $SrCO_3$ ) Кваліф ОСЧ г
1	64	36	299,7	201,3
2	64,5	35,5	302,7	198,8
3	65	35	305,7	196,5

Тигель розміщувався в печі опору, в положення, при якому градієнт температури в приповерхневому шарі розплаву, виміряний незахищеною платино-платино-родієвою термопарою, складав (80-100)°C/см. Розплав нагрівали вище температури кристалізації ( $1012\pm 5$ )°C на (10-20)°C. В розплав опускалась платинова мішалка, яка реверсивно оберталась з швидкістю 60об/хв і періодом зміни напрямку обертання 5хв. Процес гомогенізації розплаву тривав (5-6)год.

Орієнтовану по кристалографічній осі X, Y або вздовж напрямку [201] затравку вводили в піч до стикання з розплавом при температурі (1020-1025)°C в точці теплового центру. В процесі розчину затравки температура швидко знижувалась до температури кристалізації. При досягненні температури кристалізації установлювались швидкість зниження температури (2-4)°C/доб і швидкість витягування кристала (2-3)мм/доб. Кристал розрощувався до діаметра (20-25)мм. Установлювалась швидкість виймання кристалу (1-2)мм/доб. При досягненні довжини кристала більше 10мм кристал піднімали до відрива від розплаву і охолоджували з пачкою з швидкістю 20°С/год.

Нелеговані кристали борату стронцію  $Sr_4B_{14}O_{25}$  одержані вперше. Рентгенографічні дослідження показують, що одержані кристали  $Sr_4B_{14}O_{25}$ , як і  $Sr_4B_{14}O_{25} RE^{3+}$  (RE=Eu, Pr), відносяться до моноклінної кристалографічної системи, просторова група C2/m, параметри ґратки

$a=16,384 \text{ Å}$ ,  $b=7,762 \text{ Å}$ ,  $c=16,619 \text{ Å}$ , кут  $\beta=119,18^\circ$ . В порівнянні з легуваними мають більшу широкую прозорість в УФ(<190нм) та ІЧ діапазоні і у яких відсутні смуги поглинання в усьому діапазоні прозорості з високим рівнем двоприменезаломлення і також не містяться в міжнародній базі рентгенометричних даних кристалічних речовин.

Рекомендований спосіб вирощування забезпечує в порівнянні з існуючими перевагу одержання нового (виключно) нелегованого кристалу, що дозволяє використовувати одержані кристали як оптичні пристрої (елементи), які мають широкую прозорість у УФ діапазоні (<190нм) і у яких відсутні смуги поглинання в усьому діапазоні прозорості від 190нм до 350нм з високим рівнем двоприменезаломлення.