

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248913

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 09 08 84
/21/ PV 6073-84

(51) Int. Cl.⁴
C 30 B 13/14
C 30 B 15/10

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 01 88

(75)
Autor vynálezu

PERNER BOHUMIL ing. CSc., OHRAZENICE, KVAPIL JIŘÍ ing. DrSc.,
KVAPIL JOSEF ing. CSc., HOLAS MIROSLAV, JANÁK KAREL,
DĚDEK MILAN, TURNOV, PLEŠTIL ZDENĚK ml., MÍROVÁ pod Kozákovem

(54) Způsob pěstování monokrystalů z tavenin kovových oxidů

Způsob pěstování monokrystalů z tavenin kovových oxidů, jednak jednosložkových, jednak vícesložkových, jako je safír, rubín, granát apod., umožňující vypěstování jakostních monokrystalů při maximálním využití taveniny obsažené v kelímku, kde cíle je dosaženo tím, že teplotní režim se upraví tak, aby izoterma maximální teploty, měřeno při 80 až 120 % pěstovacího příkonu na vnitřní válcové stěně prázdného kelímku ležela při jednosložkových taveninách ve vzdálenosti 0,2 až 20 % a při vícesložkových taveninách ve vzdálenosti 20 až 40 % vnitřní výšky kelímku od jeho dna a gradient teploty směrem k hornímu okraji kelímku byl 5 až 15 °C/cm a směrem k dolnímu okraji kelímku 1 až 4 °C/cm.

Vynález se týká způsobu pěstování monokrystalů z tavenin kovových oxidů, jednak jednosložkových, jednak vícesložkových, který umožňuje využít až 100 % taveniny obsažené v kelímku pro přeměnu v jakostní monokrystal.

Pěstování monokrystalů kovových oxidů tažením z taveniny zejména Czochralského metodou umožňuje přípravu těchto monokrystalů v jakosti a rozměrech potřebných pro řadu technických aplikací například v optice, elektronice, laserové technice, pro detekci záření a podobně.

Velikost vypěstovaných monokrystalů je určena především objemem použitého kelímku. Při dosud běžně používaném způsobu lze však pro přeměnu na jakostní monokrystal využít okolo 50 % taveniny obsažené v kelímku, protože při další krystalizaci, respektive krystalovém růstu dochází k růstu defektní části monokrystalu, kterou není možno využít pro výrobu elementů, a naopak tato část může být zdrojem prasklin, které postupují i do bezdefektní části monokrystalu, který tak znehodnotí.

V případě vícesložkových tavenin pak monokrystaly obsahují buď příměsi, které vstupují do monokrystalu většinou v nižší koncentraci, než je jejich obsah v tavenině, což vede k neúnosnému vzrůstu jejich koncentrace v tavenině, nebo pokud příměsi neobsahuje a jedná se například o krystalizaci čisté dvousložkové taveniny, nelze dodržet prakticky přesně stechiometrické složení obou oxidů v tavenině, zejména pro různou těkavost oxidů při tavení, takže s postupujícím růstem monokrystalu se nestechiometrie taveniny dále zvyšuje a nadstechiometrická složka se začne chovat jako nežádoucí příměs.

Svrchu uvedené nepříznivé vlivy se projeví zvláště po poklesu hladiny taveniny do oblasti sníženého teplotního gradientu a růst se stává nestabilní a v monokrystalu vznikají defekty, snižující jeho výtěžnost.

Obtíže spojené se změnou teplotního pole v blízkosti fázového rozhraní krystal/tavenina lze podstatně omezit způsobem pěstování monokrystalů z tavenin kovových oxidů jednak jednosložkových, jednak vícesložkových, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že teplotní režim se upraví tak, aby izoterma maximální teploty, měřeno při 80 až 120 % pěstovacího příkonu na vnitřní válcové stěně prázdného kelímku, ležela při jednosložkových taveninách ve vzdálenosti 0,2 až 20 % a při vícesložkových taveninách ve vzdálenosti 20 až 40 % vnitřní výšky kelímku od jeho dna a gradient směrem k hornímu okraji kelímku byl 5 až 15 °C/cm a směrem k dolnímu okraji kelímku 1 až 4 °C/cm.

V principu je zapotřebí splnit jednak podmínku optimálního proudění taveniny, jednak omezit snahu monokrystalu v jednosložkových taveninách, zarůstat hluboko do taveniny v důsledku zvýšeného odvodu tepla zářením monokrystalu, čehož se docílí právě tím, že izoterma maximální teploty leží co nejbližší ke dnu kelímku a teplotní gradient je 5 až 15 °C/cm. Při vícesložkových taveninách se při úpravě teplotního režimu podle vynálezu, kdy izoterma maximální teploty leží ve vzdálenosti 20 až 40 % vnitřní výšky kelímku od jeho dna se docílí výrazně dostředného proudění taveniny, nutného pro vytvoření kuželovitého fázového rozhraní od počátku pěstování a tento tvar rozhraní umožňuje vyklínění defektů vzniklých při nasazení růstu do stran krystalu.

P ř í k l a d 1

Byly pěstovány monokrystaly safíru tažením z taveniny Czochralského metodou. Teplotní režim byl podle vynálezu upraven tak, že izoterma maximální teploty, měřeno na vnitřní válcové stěně prázdného kelímku termočlánkem W-Re, ležela 10 mm ode dna kelímku a gradient směrem k hornímu okraji kelímku byl průměrně 8 °C/cm a k spodnímu okraji kelímku 2 °C/cm.

Bylo pěstováno v zařízení, jehož topný systém byl tvořen osmi do kruhu sestavenými topnými články z wolframového drátu o ϕ 3,6 mm formovaných do tvaru obráceného písmene W o výšce 130 mm. Uvnitř topného systému byl umístěn wolframový kelímek o průměru 80 mm a

výšce 90 mm, jehož horní okraj ležel ve stejné rovině jako horní okraj topného systému. Stínění bylo provedeno z molybdenových plechů a to 9 vodorovných stínění se vzájemnou roztečí 5 mm pod kelímkem, 8 stínících molybdenových válců okolo kelímků s roztečí 7 mm a 8 vodorovných stínících plechů se vzájemnou roztečí 5 mm nad kelímkem.

Celek byl umístěn ve vodou chlazeném vakutěsném plášti. Vypěstované jakostní monokrystaly měly průměr 50 až 60 mm a na monokrystal se podařilo přeměnit 95 % taveniny.

P ř í k l a d 2

V obdobném zařízení byly pěstovány monokrystaly safíru, přičemž izoterma maximální teploty ležela téměř u dna kelímků a teplotní gradient směrem k hornímu okraji kelímků byl 11 °C/cm. Byly vypěstovány jakostní monokrystaly o průměru 65 až 80 mm a váze 2 600 g a v monokrystaly se podařilo přeměnit téměř veškerou taveninu.

P ř í k l a d 3

Způsobem podle vynálezu byly pěstovány monokrystaly rubínu. Izoterma maximální teploty ležela 20 mm nade dnem kelímků, teplotní gradient byl směrem k hornímu okraji kelímků 8 °C/cm, k spodnímu okraji 2 °C/cm. Tento teplotní režim byl upraven v pěstovacím zařízení s obdobným topným systémem jako v příkladu 1, uvnitř topného systému byl umístěn molybdenový kelímkem o průměru 80 mm a výšce 110 mm tak, že horní okraj kelímků byl 15 mm nad horním okrajem topného systému.

Stínění bylo provedeno molybdenovými plechy se vzájemnou roztečí 7 mm v sedmi vrstvách a nad kelímkem byla stínící nástavba, složené ze 4 koncentrických válců, 1 kužele a 3 vodorovných přepážek s otvorem o ϕ 45 mm pro tažení monokrystalu. Celý systém byl umístěn ve vodou chlazeném vakuotěsném plášti. V kelímku bylo roztaveno 2 000 g suroviny oxidu hlinitého a 0,3 % hmot. oxidu chromitého. V ochranné atmosféře tvořené argonem a vodíkem byly vypěstovány monokrystaly rubínu o váze 550 g opticky zcela čisté v celé své délce.

P ř í k l a d 4

Obdobně při vytvoření stejného teplotního režimu jako v příkladě 3, tj. poloze izotermy maximální teploty 20 mm ode dna kelímků a teplotních gradientech 8 °C/cm směrem k hornímu okraji kelímků a 2 °C/cm směrem k dolnímu okraji kelímků, byly pěstovány monokrystaly yttritohlinitého granátu. Rozdíl proti příkladu 3 byl v tom, že kelímkem měl průměr 130 mm a výšku 120 mm a jeho horní okraj ležel 25 mm nad horním okrajem topného systému.

V kelímku bylo roztaveno 3 500 g suroviny, sestávající z oxidu hlinitého a yttritického a byly vypěstovány monokrystaly o váze 1 700 g opticky jakostní v celé své délce.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob pěstování monokrystalů z tavenin kovových oxidů, jednak jednosložkových, jednak vícesložkových, tažením z rotačně symetrického kelímků, vyznačený tím, že teplotní režim se upraví tak, aby izoterma maximální teploty, měřeno při 80 až 120 % pěstovacího příkonu na vnitřní válcové stěně prázdného kelímků, ležela při jednosložkových taveninách ve vzdálenosti 0,2 až 20 % a při vícesložkových taveninách ve vzdálenosti 20 až 40 % vnitřní výšky kelímků od jeho dna a gradient teploty směrem k hornímu okraji kelímků byl 5 až 15 °C/cm a směrem k dolnímu okraji kelímků 1 až 4 °C/cm.