



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226592

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 12 82
(21) (PV 9697-82)

(51) Int. Cl.³

C 30 B 15/00,
C 30 B 15/30

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 11 11 85

(75)
Autor vynálezu

DĚDEK MILAN,
HOLAS MIROSLAV,
KVAPIL JIŘÍ ing. CSc.,
KVAPIL JOSEF ing. CSc., TURNOV,
PERNER BOHUMIL ing. CSc., OHRAZENICE

(54)

**Způsob čiření taveniny pro pěstování monokrystalů oxidů kovů
tažením z taveniny**

1

Vynález se týká způsobu čiření taveniny pro pěstování monokrystalů oxidů kovů tažením z taveniny, umožňující zkrátit dobu protavování výchozí suroviny před započetím tažení.

Monokrystaly oxidů kovů se v současné době užívají v celé řadě odvětví. Nejvýznamnější jsou ta použití, kde se zároveň požaduje vysoká optická propustnost a homogenita monokrystalů, jak je tomu například v aktivních materiálech pro lasery. Pokud monokrystal obsahuje inkluze cizí fáze, snižuje se jenom jeho optická propustnost, ale zvyšuje se zároveň nebezpečí poškození monokrystalu laserovým zářením, které se na cizí fázi může absorbovat a proměnit se na tepelnou energii. Přitom inkluze cizí fáze, zejména kelímkového kovu jsou nejběžnější závadou monokrystalů oxidů kovů pěstovaných tažením z taveniny metodou Czochralského. Kelímkový kov je korodován nečistotami a to zejména sloučeninami síry nebo uhlíku, které se mohou vyskytovat ve výchozí surovině, případně i v ochranné atmosféře. Rovněž tak i sloučeniny kyslíku, pokud nejsou kompenzovány dostatečným množstvím vodíku, způsobují korozi molybdenových nebo wolframových kelímků. Zplodiny koroze, které se rozpouštějí v tavenině, se v ní opět rozkládají za vzniku jemně rozptýleného kovu, který víří v tavenině a z ní se, zejména za podmínek rychlého konvenčního toku taveniny může zabudovávat do rostoucího monokrystalu. Je zřejmé, že tato závada se vyskytuje v největší míře ihned po roztažení nové výchozí suroviny, nebo při dodání většího množství výchozí suroviny do již použitého kelímku.

Samovolné shlukování částic kovu do větších shluků a jejich usazování na dně kelímku je relativně pomalé, což výrazně prodlužuje dobu potřebnou k přípravě jakostního monokrystalu.

Dobu potřebnou k dosažení potřebné čistoty taveniny lze podstatně zkrátit způsobem čištění taveniny pro pěstování monokrystalů oxidů kovů tažením z taveniny podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že do taveniny se v kruhu o poloměru odpovídajícím nejvýše jedné polovině průměru použitého kelímku se středem v bodu, do kterého směřuje hladinové proudění zavede do hloubky, odpovídající 2 až 25 % výšky kelímku měřeno od hladiny taveniny, kovový vodič o záporném potenciálu proti potenciálu kelímku a před započítím tažení se tento vodič z taveniny vyjme. Velikost rozdílu potenciálu vodiče a kelímku závisí na vodivosti taveniny, hloubce ponoření vodiče a dalších faktorech, takže není vhodné jej blíže definovat. Rovněž doba ponoření vodiče do taveniny je silně proměnlivá v závislosti na výchozím znečištění taveniny, požadovaném stupni jejího vyčištění, teplotě taveniny a dalších faktorech, které je třeba experimentálně v každém případě zvlášť ověřit.

Vždy dojde k rychlému shlukování částic kovu v blízkosti vodiče, přičemž část tohoto kovu přilne k vodiči, část se usadí na dně kelímku. V případě, že se při pěstování použije snadno ionizovatelné atmosféry, například argonu, vzniká na vodiči, chladnějším než kelímek a tavenina samovolně záporný potenciál, což lze v případě, že vodič je od kelímku oddělen elektricky izolující vrstvou, rovněž využít k provedení způsobu podle vynálezu. Pokud je vodič dostatečně silný, pevný a pohyblivý, lze ho použít i k prostému promíchání vícesložkových tavenin při jejich přípravě z jednotlivých složek z nichž některá vykazuje výrazně zvýšení bodu tání proti bodu tání směsi.

Způsobem podle vynálezu lze tak podstatně zkrátit dobu nutnou k dosažení čistoty taveniny potřebné pro přípravu jakostních monokrystalů oxidů kovů, případně využít výchozích surovin, které obsahují například stopy síry, uhlíku nebo dalších nečistot.

P ř í k l a d 1

Byly pěstovány monokrystaly korundu tažením z taveniny v iridiovém kelímku o vnitřním průměru 60 mm a vnitřní výšce 65 mm v peci s vysokofrekvenčním ohřevem a dusíkovou ochrannou atmosférou. Pokud byly monokrystaly pěstovány ihned po roztavení výchozí suroviny, byly tyto monokrystaly v horní části lehce zakaleny, což zmenšovalo jejich využitelnost v délce cca 45 mm. Pokud byla výchozí surovina před započítím pěstování udržována v roztaveném stavu po dobu 9 hodin, byl vypěstovaný monokrystal zcela čistý, protože tavenina byla na počátku pěstování dostatečně vyčištěna. Uvedenou dlouhou dobu protavování bylo možno zkrátit na 15 minut postupem podle vynálezu tím, že po roztavení byl do taveniny do hloubky 5 mm pod její hladinu v místě do kterého směřovalo proudění na hladině taveniny zaveden iridiový drát o průměru 1,2 mm, na který byl přes odpor 10 Ω připojen záporný pól akumulátoru o napětí 6 V, zatím co kladný pól byl připojen k vodou chlazenému plášti pece, který je vodivě spojen s kelímkem. Před zahájením tažení byl drát z taveniny vyjmut a vypěstované monokrystaly byly čisté v celé své délce, což odpovídá dobře vyčištěné tavenině.

P ř í k l a d 2

Byly pěstovány monokrystaly yttritohlinitého granátu o průměru 28 mm a délce 100 mm tažením z taveniny rychlostí 2 mm/hod. Ochranná atmosféra se skládala ze směsi 98 obj. % argonu a 2 obj. % vodíku. Výchozí suroviny byly taveny v molybdenovém kelímku o vnitřním průměru 80 mm a vnitřní výšce 80 mm. Ohřev byl odporový. Jako výchozích surovin bylo použito kysličníku hlinitého a yttritického, které s ohledem na způsob přípravy obsahovaly stopy sloučenin síry, které spolu s dusíkem a kyslíkem adsorbovaných na použitých kysličnicích způsobovaly nepatrnou korozi na molybdenovém kelímku. Tavenina pak obsahovala jemné částičky kelímkového kovu, které se jen pomalu shlukovaly v bodu na hladině taveniny, ležícím v ose kelímku, kam směřuje tepelné proudění taveniny. V praxi bylo možno získat monokrystal o použitelné délce 50 až 60 mm až po druhém nebo třetím pěstování nebo po neúnosně dlouhém tavení výchozích surovin. Proto byl podle vynálezu do pláště pece přes pružnou izolační spojku zaveden molybdenový drát o průměru 2 mm, kterým byla tavenina, připravovaná z výchozích kysličníků promíchávána, čímž se také daleko rychleji roztavil kysličník yttritický

a poté byl drát umístěn tak, že v ose kelímku zasahoval do taveniny 10 mm hluboko pod její hladinu v místech, kam směřovalo hladinové proudění. Vlivem teplem ionizované atmosféry a teplotního gradientu v ní, se na tyči ustálil potenciál - 0,015 V proti kelímku. Za uvedených podmínek se tavenina vyčistila za 15 až 20 min a po vyjmutí drátu bylo započato s tažením, při kterém byly vypěstovány monokrystaly o použitelné délce 75 až 80 mm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob čištění taveniny pro pěstování monokrystalů oxidů kovů tažením z taveniny, vyznačený tím, že se do taveniny v kruhu o poloměru odpovídajícím nejvýše jedné polovině použitého kelímku se středem v bodu, do něhož směřuje hladinové proudění, zavede do hloubky, odpovídající 2 až 25 % výšky kelímku, měřeno od hladiny taveniny, kovový vodič o záporném potenciálu proti potenciálu kelímku a před započatím tažení se tento vodič z taveniny vyjme.