

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 290 226 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 30 B 15/22

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 30 B / 335 167 4	(22)	04. 12. 89	(44)	23. 05. 91
(71)	VEB Carl Zeiss JENA, Carl-Zeiss-Straße 1, O - 6900 Jena, DE				
(72)	Pfeifer, Egon, Dipl.-Ing.; Rudolph, Peter, Prof. Dr. sc., DE				
(73)	VEB Carl Zeiss JENA, O - 6900 Jena; Humboldt-Universität zu Berlin, Sektion Physik, O - 1040 Berlin, DE				
(54)	Verfahren zur Züchtung transparenter oxidischer Einkristalle hoher Brechzahl nach der Czochralski-Methode				

(55) oxidische Einkristalle; optische Einkristalle; Czochralski-Methode

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Züchtung transparenter oxidischer Einkristalle hoher Brechzahl nach der Czochralski-Methode. Derartige Einkristalle finden insbesondere in passiven optischen Bauelementen Verwendung. Erfindungsgemäß wird die Temperatur des Keimkristalls, des Keimhalters und der Keimstange vorzugsweise über einen Nachheizer während des gesamten Züchtungsprozesses so gesteuert, daß sie gegenüber der Temperatur des wachsenden Kristalls um einen merklichen Betrag angehoben ist, jedoch in der Verbreiterungsphase des Kristalls innerhalb des angehobenen Temperaturbereiches um einen zum Erreichen des Zieldurchmessers des Kristalls notwendigen Betrag gesenkt wird. Dadurch gelingt es, die für eine hohe Qualität und Gutausbeute der Kristalle erforderliche Ebene bzw. schwach konvexe Phasengrenzfläche Schmelze/Kristall durch gezielte Minimierung des Wärmeflusses im Kristall, unter Vermeidung einer drastischen Änderung der Prozeßparameter, einzustellen.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentanspruch:

Verfahren zur Züchtung transparenter oxidischer Einkristalle hoher Brechzahl nach der Czochralski-Methode, bei der ein Keimkristall mittels Keimhalter und Keimstange rotierend aus einer in einem Tiegel befindlichen Schmelze gehoben wird, wobei zwischen Schmelze und wachsendem Kristall ein thermisches Gleichgewicht unter Realisierung einer ebenen oder schwach konvexen Phasengrenzfläche Schmelze/Kristall eingestellt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur des Keimkristalls des Keimhalters und der Keimstange vorzugsweise über einen Nachheizer so gesteuert wird, daß sie gegenüber der Temperatur des wachsenden Kristalls während des gesamten Züchtungsverlaufes um einen zur Minimierung oder Richtungsumkehr des Wärmeflusses in Keimkristall, Keimhalter und Keimstange notwendigen Betrag angehoben ist, jedoch in der Verbreiterungsphase des wachsenden Kristalls innerhalb des angehobenen Temperaturbereiches auf einen zum Erreichen des Zieldurchmessers des Kristalls notwendigen Wert abgesenkt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Züchtung transparenter oxidischer Einkristalle hoher Brechzahl nach der Czochralski-Methode. Solche Einkristalle, die transparent für die ihrer Schmelztemperatur entsprechenden charakteristischen Wärmestrahlung sind und gleichzeitig eine hohe optische Brechzahl besitzen, wie z. B. PbMoO_4 , TeO_2 , Wismutsilikate und -germanate, finden insbesondere Verwendung in passiven optischen Bauelementen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, oxidische, optisch transparente Einkristalle hoher Brechzahl nach der Czochralski-Methode zu züchten, bei der ein Keimkristall mittels Keimstange rotierend aus einer in einem Tiegel befindlichen Schmelze gezogen wird. Dabei bildet die Einstellung einer bestimmten Lage und Form der Phasengrenzfläche Schmelze/Kristall eine entscheidende Voraussetzung und gleichzeitig ein zentrales Problem für die Herstellung optisch homogener und spannungsfreier Einkristalle. Aufgrund der Tatsache, daß der Wärmefluß in Kristall und Schmelze bei den für diese Materialien typischen Schmelztemperaturen ($> 700^\circ\text{C}$) maßgeblich durch Strahlung realisiert und deshalb vom Transmissionsvermögen im entsprechenden Wellenlängenbereich bestimmt wird, welches wiederum für den Kristall meist deutlich größer im Vergleich zur Schmelze ist, tendiert die Phasengrenzfläche dazu, sehr weit in die Schmelze hineinzuragen und damit eine konvexe Form in Richtung Schmelze anzunehmen (K. Th. Wilke, J. Böhm: Kristallzüchtung, Verlag der Wissenschaften der DDR, Berlin 1988; B. Perner, J. Kvapil, Jos. Kvapil, Czech. J. Phys. B 24, 1091 (1974)). Eine Vielzahl von Untersuchungen zeigen, daß eine stark gekrümmte Phasengrenzfläche, insbesondere durch Kern- bzw. Facettenbildung im Kristallzentrum, die optische Homogenität der gezüchteten Kristalle negativ beeinflusst (z. B. C. D. Brandie, J. Cryst. Growth 42, 400 (1977); S. Miyazawa, S. Cryst. Growth 49, 515 (1980); K. Takagi et al., J. Cryst. Growth 32, 89; (1976) K. Sugii et al., J. Cryst. Growth 10, 127; (1971)). Die beste Kristallqualität wird bei einer ebenen bzw. nahezu ebenen, leicht konvexen Phasengrenzfläche erreicht. Die Form der Phasengrenzfläche und damit ihre Ebenheit wird in erster Linie durch die Temperaturverteilung in Schmelze und Kristall bestimmt, wobei in oxidischen Schmelzen das Strömungsregime maßgeblich die Temperaturverteilung beeinflusst. Einige bisher bekannte Lösungen zur Einebnung der Phasengrenzfläche nutzen hierfür einen Strömungszustand der Schmelze, der sich beim Übergang von natürlicher zu erzwungener Konvektion einstellt und wird durch die kritische Reynoldszahl Re^* gekennzeichnet (z. B. B. Cockayne et al., J. Mat. Sci. 11; 259; (1976); D. C. Miller et al., J. Cryst Growth 44, 121 (1978); K. Takagi et al., J. Cryst. Growth 32, 89 (1976)). Dieser Zustand ist dadurch charakterisiert, daß die Temperaturverteilung in der Schmelze unterhalb der Phasengrenzfläche homogenisiert wird und damit die Phasengrenzfläche eingeebnet wird. Die kritische Reynoldszahl ist abhängig von den Materialeigenschaften der Schmelze und von solchen technologischen Parametern, wie Tiegelgröße, Temperaturgradienten der Schmelze, Kristalldurchmesser und Rotationsgeschwindigkeit des Kristalls. Da die Rotationsgeschwindigkeit des Kristalls die größten Freiheitsgrade besitzt, erfolgt die Einstellung des o. g. Konvektionsregimes oberhalb der kritischen Reynoldszahl am effektivsten über die Variation der Rotationsgeschwindigkeit. Die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit auf den kritischen Wert und darüberhinaus bringt jedoch eine Reihe von Problemen mit sich, die einer Verbesserung der Kristallqualität entgegenwirken. Erstens besteht bei Überschreitung eines bestimmten Wertes der Rotationsgeschwindigkeit des Kristalls die Gefahr der Entwicklung turbulenter Strömungen, die vor allem im Randgebiet des Kristalls zu Einschlüssen, insbesondere gasförmiger Art, führen (J. C. Brice et al., J. Crystal Growth 24/25, 429, (1974)). Zweitens führt die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit des Kristalls zu stark unterkühlten Gebieten auf der Schmelzoberfläche, die der Grenzschicht zwischen rotationsbedingter erzwungener und natürlicher Konvektion am Tiegelrand zuzuordnen sind. Dieser Umstand kann zu Unkontrollierbarkeit des Kristalldurchmessers führen (N. Kobayashi, J. Cryst. Growth 52, 425 (1981)). Drittens treten mit Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit des Kristalls erhebliche mechanische Belastungen für den Kristall, insbesondere für den Keimkristall auf. Liegt die Fließgrenze, d. h. die Temperatur, bei der sich der Kristall elastisch zu

deformieren beginnt, deutlich unter dem Schmelzpunkt, kommt es zur Deformation bzw. Zerstörung des Keimkristalls und des Kristalls. Viertens ist die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit des Kristalls mit starken Diskontinuitäten der Wachstumsgeschwindigkeit, bis hin zum Rückschmelzen, verbunden. Das kann Ausgangspunkt der Bildung neuer Kristalldefekte sein. Diese Probleme können dazu führen, daß die kritische Rotationsgeschwindigkeit des Kristalls zur Einebnung der Phasengrenzfläche praktisch nicht eingestellt werden kann, ohne daß es vorher zu polykristallinem Wachstum bzw. zur Zerstörung des Keimes und des Kristalls kommt.

Um diese Schwierigkeiten in Verbindung mit der Erhöhung der Kristallrotation zu umgehen, werden deshalb auch Lage und Form der Phasengrenzfläche mit einer entsprechenden Temperaturverteilung in Schmelze und Kristall durch Veränderungen an der Züchtungsanordnung eingestellt. Gemäß S. Ch. Atabajew et al. (Untersuchungen zum konvektiven Wärmeaustausch bei der Züchtung von $PbMoO_4$ -Einkristallen, AdW d. UdSSR u. AdW d. Arm. SSR, Moskau u. Aschtarak 1987) wurden drei verschiedene Anordnungen erprobt, die sich in den Positionen der als Heizquelle fungierenden HF-Spule zum Tiegel unterscheiden. Dadurch konnten Größe und Vorzeichen des Temperaturgradienten entlang der Tiegelwand verändert werden. Die angestrebte ebene Phasengrenzfläche Schmelze/Kristall wurde jedoch nicht realisiert. Zur Verringerung des Temperaturgradienten in der Schmelze wird gemäß DD-WP 202901 unter dem Schmelztiegel der Kristallzuchtanlage ein ringförmiger, von der HF-Spule des Tiegels miterhitzter Tiegelbodenheizer angeordnet. Es bleibt jedoch ein entsprechend großes radiales Temperaturgefälle besonders in Tiegelbodennähe erhalten.

Gemäß DD-WP C30B, 3304313 wird zur Behebung dieses Mangels ein konstruktiv verbesserter Tiegelbodenheizer vorgeschlagen, jedoch ist auch diese Maßnahme nicht ausreichend, um eine solche Temperaturhomogenisierung in der Schmelze zu erreichen, daß sich eine ebene Phasengrenzfläche einstellt.

Es ist auch bekannt, zur Verhinderung einer extrem konvexen Phasengrenzfläche und Minimierung des Wärmeflusses von der Phasengrenzfläche in Richtung Kristall eine ungekühlte Keimstange, einen keimkristallhalter aus Saphir, einen um den Keimkristallhalter manschettenförmig angeordneten Wärmereflektor und ein Diaphragma auf dem Tiegel zwecks Reduzierung der Wärmeverluste der Schmelze einzusetzen (A. Ch. Grigorjan, M. M. Geworkjan, Prom. Armenii 12, 40 ([1976])). Über die Art und Weise der Heizung und über die Steuerung des Züchtungsprozesses bei einer solchen Anordnung ist jedoch nichts ausgesagt. Da durch das Diaphragma und ohne Nachheizer ein großer axialer Temperaturgradient im Kristall entsteht, läßt diese Anordnung jedoch stark verspannte bzw. gesprungene Kristalle erwarten.

Weiterhin sind Lösungen bekannt, die zur Steuerung der Wärmebilanz des Kristalls verschiedene Nachheizerkonfigurationen, insbesondere aktive, d. h. getrennt von der Tiegelheizung, aufweisen (z. B. JP 58-104092, EP 0104559, US 4645569). Diese Lösungen gehen davon aus, daß die Wärmebilanz des Kristalls durch Strahlung und bei vorhandenen Gasatmosphären im Züchtungscontainer durch Konvektion unmittelbar an der Kristalloberfläche bestimmt wird. Das spielt bei optischen Kristallen jedoch eine untergeordnete Rolle und damit verfolgen diese Lösungen eine falsche Zielrichtung für diese Materialien.

Es ist des weiteren bekannt, daß bei optisch transparenten Kristallen hoher Brechzahl der Lichteileffekt im wachsenden Kristallvolumen bedeutsam wird (Sperroy, Sess, Radiation Heat Transfer, Tokyo 1971).

Mit zunehmender Brechzahl n erhöht sich der Anteil der Wärmestrahlung parallel zur Ziehrichtung, d. h. parallel zur Mantelfläche des Kristalls. Dieser Anteil beträgt etwa das $\sqrt{1-1/n^2}$ -fache der gesamten Wärmestrahlung im Kristall. Im Falle $n = 2$ breiten sich somit in einem zylindrischen Kristall ca. 90% der gesamten Wärmestrahlung ähnlich wie in einem Lichtleiter aus. Die dadurch transportierte Wärmemenge muß letztendlich vom Kristallkeim und von der Keimhalterung/Keimstange abgeführt werden. Die oben genannten Lösungen bezüglich Nachheizerkonfigurationen entsprechen jedoch in Konstruktion und Wirkungsweise nicht diesem Umstand. Es wird lediglich eine Homogenisierung der Temperaturverteilung, nicht aber eine Reduzierung des Wärmeflusses im Kristall erreicht, die aber in Verbindung mit einer entsprechenden Temperaturverteilung in der Schmelze zur Einebnung der Phasengrenzfläche notwendig wäre, um optisch homogene und spannungsfreie Einkristalle in hoher Gutausbeute zu erhalten.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung verfolgt das Ziel, die Züchtung hochbrechender transparenter Oxid-Einkristalle in hoher Qualität, d. h. optisch homogenen und spannungsarm und in hoher Gutausbeute zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Züchtung transparenter oxidischer Einkristalle hoher Brechzahl nach der Czochralski-Methode zu schaffen, bei dem die Einebnung der Phasengrenzfläche Kristall/Schmelze durch eine geeignete Maßnahme zur Beeinflussung des Wärmeflusses im Kristall, unter Vermeidung drastischer Änderungen der Prozeßparameter wie Rotationsgeschwindigkeit, Hub- und Wachstumsgeschwindigkeit, bewirkt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Züchtung transparenter oxidischer Einkristalle hoher Brechzahl nach der Czochralski-Methode, bei der ein Keimkristall mittels Keimhalter und Keimstange rotierend aus einer in einem Tiegel befindlichen Schmelze gehoben wird, wobei zwischen Schmelze und wachsendem Kristall ein thermisches Gleichgewicht unter Realisierung einer ebenen oder schwach konvexen Phasengrenzfläche Schmelze/Kristall eingestellt wird dadurch gelöst, daß die Temperatur des Keimkristalls, des Keimhalters und der Keimstange vorzugsweise über einen Nachheizer so gesteuert wird, daß sie gegenüber der Temperatur des wachsenden Kristalls während des gesamten Züchtungsverlaufes um einen zur Minimierung oder Richtungsumkehr des Wärmeflusses in Keimkristall, Keimhalter und Keimstange notwendigen Betrag angehoben ist, jedoch in der Verbreiterungsphase des wachsenden Kristalls innerhalb des angehobenen Temperaturbereiches auf einen zum Erreichen des Zieldurchmessers des Kristalls notwendigen Wert abgesenkt wird.

Erfindungsgemäß wird zum Beispiel über einen programmiert gesteuerten Nachheizer die Temperatur des Keimkristalls und des Keimkristallhalters zur Temperatur des Kristalls um einen merklichen Betrag angehoben, so daß der Wärmefluß im Keimkristall und Keimkristallhalter, wo der Wärmetransport durch den Übergang von Strahlung zu Leitung charakterisiert ist, so verringert

wird, daß die Phasengrenze deutlich aus der Schmelze angehoben wird und sich auf diese Weise einebnet. Mit der Einebnung der Phasengrenze wird die Bildung von Facetten, insbesondere Kernfacetten weitestgehend ausgeschlossen, wodurch Qualität und Ausbeute bei der Züchtung der Einkristalle erhöht werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend am Beispiel der Züchtung von PbMoO_4 -Einkristallen näher erläutert werden. Dazu zeigen schematisch

Fig. 1: die örtliche Temperaturverteilung in der Züchtungsanordnung entlang der Züchtungsachse (ohne Kristall)
Fig. 2: Zeitlicher Verlauf der Heizleistungen P_{HF} , P_{W} und der Temperaturen T_{TW} , T_{TB} über den gesamten Züchtungsprozeß.

PbMoO_4 besitzt einen Schmelzpunkt von 1065°C . Das spektrale Maximum der dafür charakteristischen Wärmestrahlung liegt bei ca. $\lambda = 2,1 \mu\text{m}$ und für diesen Wellenlängenbereich ist der PbMoO_4 -Einkristall praktisch transparent. Im Gegensatz dazu adsorbiert die PbMoO_4 -Schmelze in diesem Wellenlängenbereich beträchtlich. Daraus folgt ein deutlicher Unterschied der effektiven Wärmeleitfähigkeiten von Kristall und Schmelze ($\lambda_{\text{eff, Kristall}}/\lambda_{\text{eff, Schmelze}} \approx 0,25$). Weiterhin besitzt PbMoO_4 eine hohe Brechzahl ($n \approx 2,6$), so daß der Lichtleitoeffizient im wachsenden PbMoO_4 -Einkristall stark ausgeprägt ist. Die PbMoO_4 -Züchtung nach der Czochralski-Methode erfolgt mit einer Züchtungsanordnung, die vorteilhaft einen HF-geheizten Pt-Tiegel, einen Tiegelbodenheizer gemäß DD-WP C30B/3304313 und einen programmiert steuerbaren aktiven Widerstandsnachheizer mit konischer Form umfaßt. Unter Nutzung einer solchen Züchtungsanordnung können bei einer Tiegelgröße von 70 mm Durchmesser und 50 mm Höhe bei einer Einwaage von ca. 800 g Ausgangsmaterial Kristalle mit einem Durchmesser von ca. 40 mm und einer Länge von ca. 60 mm über den Bereich des Parallelwachstums gezüchtet werden. Der Züchtungsprozeß wird stetig mit zwei Thermoelementen, die an Tiegelwand und Tiegelboden positioniert sind, überwacht. Nach dem Aufschmelzen des Ausgangsmaterials im Pt-Tiegel wird die Temperatur der Schmelze so eingestellt, daß einerseits eine axiale Temperaturverteilung gemäß Fig. 1 in der Züchtungsanordnung erreicht wird, wobei unter 1 der Temperaturbereich der Schmelze, unter 2 der Temperaturbereich von Keimkristall und wachsendem Kristall und unter 3 der Temperaturbereich von Keimhalter und Koimstange dargestellt sind, und andererseits sich beim Eintauchen eines rotierenden Keimkristalls, der mittels Keimhalter an einer Keimstange befestigt ist, in die Schmelze ein thermisches Gleichgewicht zwischen diesem und der Schmelze einstellt. Der so charakterisierte „Arbeitspunkt“ wird auf empirischen Wege durch Einstellung der HF-Leistung, der Lage des Tiegels zur HF-Spule und der Leistung des Widerstandsnachheizers erreicht. Im Temperaturbereich von Keimstange und Keimhalter wurde annähernd die Schmelztemperatur $T_m = 1065^\circ\text{C}$ eingestellt. Als Rotationsgeschwindigkeit für den Keimkristall werden 40 U min^{-1} gewählt. Sie wird über den gesamten Züchtungsverlauf konstant gehalten. Nach dem Eintauchen des Keimkristalls wird eine Hubbewegung von 1 bis 3 mm h^{-1} realisiert. Bei konstanter Temperatur der Schmelze, kontrolliert durch die Thermoelemente, erfolgt eine Verlängerung des Keimes um ca. 5 mm. Die Phase der Kristallverbreiterung wird durch Senkung der Leistung des Widerstandsnachheizers, die eine Verringerung der Temperatur der Schmelze, gemessen an der Tiegelwand, um ca. 3–4 K bewirkt, eingeleitet, wodurch der Wärmefluß im Keimkristall und im Verbreiterungsgebiet des Kristalls zunimmt und somit der Kristalldurchmesser wächst. Nach Erreichen des angestrebten Kristalldurchmessers wird die Leistung des Widerstandsnachheizers konstant gehalten. Das Wachstum mit konstantem Kristalldurchmesser wird lediglich durch geringfügige Änderungen der Temperatur der Schmelze über einen Temperatur-HF-Leistungsregler der Tiegelheizung eingestellt. Fig. 2 zeigt den schematischen Verlauf von Heizleistungen der HF-Tiegelheizung P_{HF} und des Widerstandsnachheizers P_{W} sowie den Temperaturverlauf der Meßstellen an Tiegelwand T_{TW} und Tiegelboden T_{TB} in den Züchtungsphasen der Keimkristallverlängerung 4, der Kristallverbreiterung 5 und des Parallelwachstums 6. Die so mit schwach konvexer Phasengrenzfläche gezüchteten PbMoO_4 -Einkristalle weisen keine Facetten bzw. keinen Kern im Kristallinneren auf, sind spannungsarm und optisch homogen.

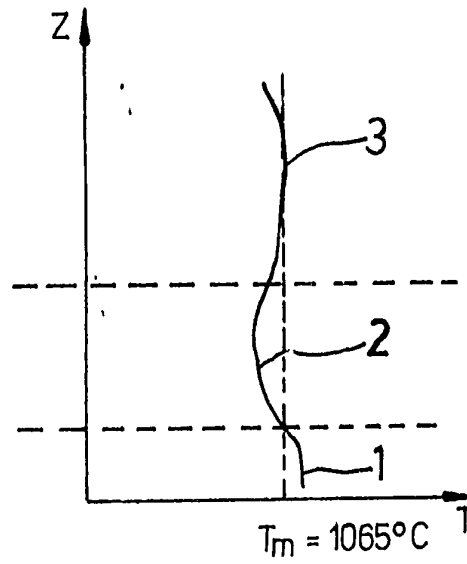


Fig. 1

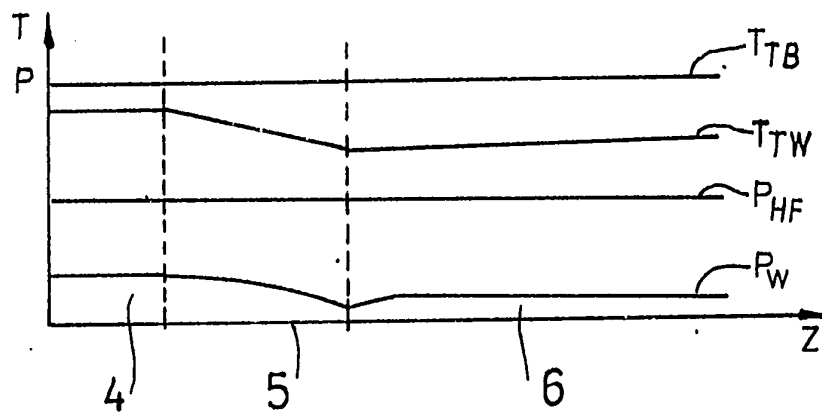


Fig. 2