



⑫ PATENTSCHRIFT A5

11

624 151

②1) Gesuchsnummer: 10043/76

73 Inhaber:
Schweizerische Aluminium AG, Chippis,
Korr.-Adr.: Neuhausen am Rheinfall

② Anmeldungsdatum: 05.08.1976

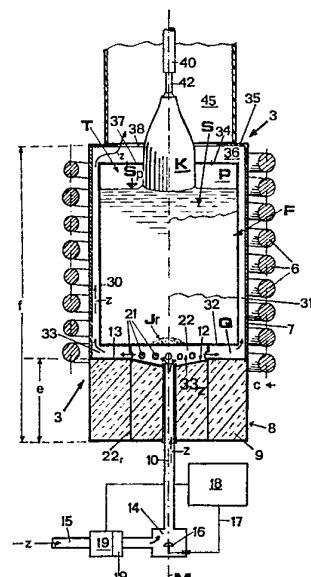
②4) Patent erteilt: 15.07.1981

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 15.07.1981

⑦2 Erfinder:
Dr. Walter Schmidt, Schaffhausen

54 Verfahren und Vorrichtung zum Züchten von Kristallen.

57) Die Entwicklung von Einschlüssen in wachsenden Kristallen bei der Kristallzucht in Iridiumtiegeln nach den an sich bekannten Verfahren wird dadurch vermieden, dass in der Schmelze lokal ein «kühler» Fleck als Keim für die Auskristallisation von Verunreinigungen geschaffen wird. Diese «kühlen» Bereiche werden vorzugsweise am Tiegelboden erzeugt und die gelösten Verunreinigungen, insbesondere Iridium, an dieser Stelle niedergeschlagen. Die für eine Abscheidung von Iridium am Tiegelboden notwendige Übersättigung ist kleiner als jene, die zu einer heterogenen Ausscheidung von Iridiumpartikeln in der Schmelze führt. Das ausgeschiedene Iridium wird am Tiegelboden festgehalten und kann damit nicht mehr in den Kristall gelangen.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Ziehen von Kristallen aus einer in einem beheizten Tiegel gehaltenen Schmelze, insbesondere von Einkristallen nach dem Czochralski-Verfahren aus einem Iridiumtiegel, dadurch gekennzeichnet, dass der Tiegelboden (32) und die diesem aufliegenden Teile der Schmelze (S) während des Zuchtvorganges auf eine noch über der Erstarrungstemperatur der Schmelze (S) liegende Temperatur abgekühlt werden.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Kühlung des Tiegelbodens (32) dieser ausserhalb der Schmelze (S) mit einem Kühlmittel (z), beispielsweise einem Gas, beaufschlagt wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Zufluss des Kühlmittels (z) während des Auslaufens des Zuchtvorganges gedrosselt wird.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Tiegel (T) an seinen Aussenflächen (30, 32) mit inertem Gas kühlend umspült wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aussenseite des Tiegelbodens (32) mit Stickstoff angeblasen wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelze (S) gelöstes Iridium (Ir) durch Auskristallisieren entzogen wird.

7. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in/an der Schmelze (S) wenigstens ein kühler Bereich als Keim für das Auskristallisieren des gelösten Iridiums (Ir) erzeugt und die Temperatur in diesem Bereich oberhalb der Erstarrungstemperatur der Schmelze gehalten wird.

8. Verfahren nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der kühle Bereich am Tiegelboden (32) erzeugt und dort das gelöste Iridium (Ir) festgehalten wird.

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Vorrichtung zum Kühlen des Tiegels (T) mittels Durchleiten eines Kühlmittels (z) durch einen dafür vorgesehenen Raum (33, 31) aufweist.

10. Vorrichtung nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass unterhalb des Zentrums des Tiegelbodens (32) ein Stauraum (33z) für einströmendes Kühlmittel (z) angeordnet ist.

11. Vorrichtung nach Patentanspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Stauraum (33z) von einem ringförmigen Kragen (22) umfangen ist und auf diesem der Tiegel (T) ruht.

12. Vorrichtung nach Patentanspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Stauraum (33z) durch Ausnehmung (21) im ringförmigen Kragen (22) mit dem umgebenden Hohlräum (33) verbunden ist.

13. Vorrichtung nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlmittelzuleitung (15, 10) eine Regeleinrichtung, vorzugsweise ein Drosselventil (19), enthält.

14. Vorrichtung nach Patentanspruch 9, gekennzeichnet durch einen in die Kühlmittelzuleitung (15, 10) eingefügten Durchflusszähler.

15. Vorrichtung nach Patentanspruch 9 und 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine Regeleinrichtung (19) der Kühlmittelzuleitung (15, 10) mit einem nachgeschalteten, in den Kühlmittelstrom (z) ragenden Fühlerelement (16) verbunden ist.

16. Vorrichtung nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Tiegelboden (32) und Tiegelwand (30) Teile eines Strömungsraumes (33, 31) für das Kühlmittel (z) sind.

17. Vorrichtung nach Patentanspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass an den Kopf (36) des Strömungsraumes (33, 31) eine Abgaseinrichtung (45) für verbrauchtes Kühlmittel (z) anschliesst.

18. Vorrichtung nach Patentanspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgaseinrichtung (45) unter Zwischenschal-

tung eines Regenerators (51) für das Kühlmittel (z) mit der Kühlmittelzuleitung (15, 10) verbunden ist.

19. Vorrichtung nach Patentanspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Strömungsraum (33, 31) einerseits von Tiegelboden (32) und Tiegelwand (30) sowie anderseits von der den Tiegel (T) umfassenden Wandung (7) eines Gefäßes (3) und dessen Bodenteil (8) begrenzt ist.

20. Vorrichtung nach Patentanspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Bodenteil (8) des Gefäßes (1) mit einer Isolierschicht (9) versehen ist.

21. Vorrichtung nach Patentanspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Bodenteil (8) des Gefäßes (1) im Bereich der Vorrichtungssachse (M) von der Kühlmittelzuleitung (10) durchsetzt ist.

22. Vorrichtung nach Patentanspruch 11 und 19, dadurch gekennzeichnet, dass der den Tiegel (T) tragende ringförmige Kragen (22) an im Bodenteil (8) des Gefäßes (1) vorgesehene Versteifungselemente (22r) angefügt ist.

20

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Züchten von Kristallen aus einer in einem beheizten Tiegel gehaltenen heißen Schmelze, insbesondere von Einkristallen nach dem

25 Czochralski-Verfahren aus einem Iridiumtiegel. Darüber hinaus zielt die Erfindung auf eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung.

Zur Züchtung von hochschmelzenden Kristallen finden im allgemeinen Tiegel aus dem Platinmetall Iridium mit einem

30 Schmelzpunkt von 2454°C Verwendung, in welchen eine Schmelze bereitet wird. In diese führt man einen sog. Impfkristall ein und hebt ihn unter Steuerung von Temperatur und Geschwindigkeit langsam aus der aufgeschmolzenen Substanz heraus, wobei an dem verhältnismässig kleinen Impfkristall ein 35 grosser zylindrischer Kristall entsteht.

Als besonders nachteilig hat sich bei den herkömmlichen Iridiumtiegeln deren verhältnismässig kurzelebig Einsatzzähigkeit erwiesen. Dieser Mangel wird vor allem durch – trotz des gegenüber oxydierenden Stoffen relativ resistenten Verhaltens 40 auftretende – Korrosion während des sich in der Regel über mehrere Stunden bis zu einigen Tagen erstreckenden Zuchtvorganges hervorgerufen; die Tiegelinnenseite wird von der Schmelze so stark angegriffen, dass sich die Oberfläche zunehmend aufrauht und – so vergrössert – verstärkt korrodiert.

45 Das gelöste Iridium kann nun bei genügend hoher Lösungskonzentration an relativ kühlen Stellen, beispielsweise an der Schmelzenoberfläche oder an der Wachstumsfront, in Form kleiner bis zu einigen 100 µm grossen Kristallen ausfallen. Diese drei- bis sechseckigen Iridiumpartikel können in den 50 wachsenden Kristall eingeschlossen werden.

Derartige Iridium-Einschlüsse gehören zu den Kristalldefekten, die sehr schwer beherrschbar sind. Sie treten entweder vereinzelt auf oder sind bänderförmig im Kristall verteilt. Die Dichte der Einschlüsse schwankt von nahezu einschlussfreien 55 Kristallen bis zu einigen hundert Einschlüssen je Kubikzentimeter Kristallkörper. Da jeder Einschluss ein weit über seine Grösse hinausragendes Spannungsfeld erzeugt, stellen die Einschlüsse relativ grosse Defekte dar. Darüber hinaus ist jeder Einschluss potentieller Entstehungsort von Versetzungen, welche die Kristallqualität zusätzlich beeinträchtigen.

Angesichts dieser Gegebenheiten hat sich der Erfinder das Ziel gesetzt, das Verfahren der eingangs erwähnten Art zu verbessern und eine Vorrichtung zu schaffen, mit deren Hilfe das Entstehen von Einschlüssen in wachsenden Kristallen 60 weitestgehend vermieden wird.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der Tiegelboden und die diese aufliegenden Teile der Schmelze während des Zuchts-

vorganges auf eine noch über der Erstarrungstemperatur der Schmelze liegende Temperatur abgekühlt werden. Diese Maßnahme schafft lokal einen «kühlen» Fleck in der Schmelze, welcher als Keim für die Ausscheidung von Verunreinigungen aus der Schmelze wirkt. Sie ermöglicht die Herstellung von nahezu einschlissfreien Kristallen.

Gemäß einem weiteren Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die kühlen Bereiche am Tiegelboden erzeugt und dort die gelösten Verunreinigungen, insbesondere Iridium, niedergeschlagen. Die für eine Abscheidung von Iridium am Tiegelboden notwendige Übersättigung ist kleiner als jene, die zu einer heterogenen Ausscheidung von Iridumpartikeln in der Schmelze führt. Das ausgeschiedene Iridium wird am Tiegelboden festgehalten und kann somit nicht mehr in den Kristall gelangen.

Zur Kühlung – zumindest – des Tiegelbodens wird dieser vorteilhafterweise ausserhalb der Schmelze mit einem Kühlmittel beaufschlagt, beispielsweise mit reinem Stickstoff.

Im Rahmen der Erfindung liegt es, die Außenflächen des Tiegels insgesamt mit inertem Gas als Kühlmittel zu umspülen; die Korrosion der Tiegelwandung wird gedämpft und die Lebensdauer des Tiegels gesteigert. Sowohl bei der beschriebenen Stickstoffkühlung als auch bei Durchführung des Wärmeentzuges in anderer Weise ist darauf zu achten, dass die Temperatur des Tiegelbodens nicht unter die Erstarrungstemperatur der Schmelze absinkt, da ansonsten festes Schmelzenmaterial, beispielsweise Gadolinium-Gallium-Granat (GGG), am Tiegelboden auskristallisiert, was zu einem Verlust der Keimwirkung des Iridiums führt. Zudem kann der sich bildende Hügel aus festgewordenem Schmelzenmaterial im Extremfall mit dem wachsenden Kristall zusammenstoßen.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens zeichnet sich durch einen kühlbaren Tiegel aus, wobei bevorzugtmassen zumindest der Tiegelboden einen Hohlraum für ein strömendes Kühlmittel begrenzt und dieser Hohlraum an eine Kühlmittelleitung angeschlossen ist.

Vorteilhafterweise ist im Zentrum des Tiegelbodens unter diesem ein Stauraum für das zuströmende Kühlmittel oder Gas angeordnet, um die stärkste Kühlung in diesem Zentrum zu erzielen, dort also die Ausscheidung der Verunreinigungen zu erwirken.

Jener Stauraum wird erfindungsgemäß von einem ringförmigen Kragen umfangen, der gleichzeitig den Tiegel trägt. Der Stauraum ist durch Ausnehmungen im ringförmigen Kragen mit dem umgebenden Hohlraum des Tiegelbodens verbunden, so dass das Kühlmittel aus dem Stauraum in den nachgeschalteten Hohlraum übertragen kann; Tiegelboden und Tiegelwand sind Teile eines grösseren Strömungsraumes für das Kühlmittel.

Jener Strömungsraum wird einerseits von Tiegelboden und Tiegelwand sowie andererseits von der den Tiegel umfassenden Wandung eines Gefäßes und dessen Bodenteil begrenzt. Letzterer ist mit einer Isolierschicht versehen, um die Wirkung des Kühlmittels zu erhöhen.

Das Gefäß umgibt also den die Schmelze aufnehmenden Tiegel in Abstand, so dass der Strömungsraum für das den Tiegel umspülende Kühlmittel ohne besonderen technischen Aufwand hergestellt werden kann. Gerade die Einfachheit der Anordnung zeigt im Hinblick auf die mit ihr erzielbaren Verbesserungen für die Kristallzüchtung den der Erfindung innerwohnenden erheblichen Fortschritt.

Das Kühlmittel bzw. Gas gelangt bei einer bevorzugten Ausgestaltung der Vorrichtung durch ein im Bereich der Vorrichtungssachse angeordnetes Steigrohr in den Stauraum und bildet – von diesem ausgehend – einen Kühlmantel um den Tiegel. Das verbrauchte Kühlmittel strömt in eine oberhalb des Tiegels angebrachte Abgaseinrichtung und kann von dieser, falls gewünscht, über einen Regenerationskreislauf dem Steigrohr erneut zugeführt werden.

Insbesondere im Hinblick auf den Wunsch nach einer konstanten Temperatur im Bereich des Tiegelbodens auch bei schwankender Schmelzen-Temperatur soll die Zuführung des Kühlmittels automatisch geregelt und etwa am Ende des

5 Zuchtvorganges gedrosselt werden. Hierzu ist in die Kühlmittelleitung ein Drosselventil oder ein ähnliches Reglement eingebaut, welches den Kühlmittelfluss in Abhängigkeit von der effektiven Schmelze-Temperatur steuert.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels sowie anhand der Zeichnung. Diese zeigt in:

Fig. 1: den teilweise geschnittenen Aufriss einer Kristallzuchtvorrichtung;

Fig. 2: ein vergrössertes Detail aus Fig. 1 in geschnittenem Aufriss.

Im Gehäuse 1 eines Ziehgerätes A zur Züchtung von Kristallen K – beispielsweise von Einkristallen nach dem sog. Czochralski-Verfahren – sitzt auf einem um die Geräteachse M aufragenden Traggestell 2 ein Gefäß 3, dessen Abstand b zur Bodenplatte 4 des Gehäuses 1 über ein Huborgan 5 in Richtung der Geräteachse M verändert werden kann.

20 Das von einer Hochfrequenz-Induktionsspule 6 in Abstand c zu seiner zylindrischen Wandung 7 umgebene Gefäß 3 weist einen hohlen Bodenteil 8 der Stärke e von etwa einem Drittel seiner Gesamthöhe f auf; der hohle Gefäßbodenteil 8 ist mit einem Isoliermaterial 9 gefüllt und im Bereich der Geräteachse 30 M von einem zu dieser koaxialen Rohr 10 durchsetzt, das oberhalb der – eine trichterähnliche Mulde 12 bildenden – Deckplatte 13 des Gefäßbodenteils 8 in den Innenraum Q des Gefäßes 3 mündet und bodenwärts in einem beispielsweise quaderförmigen Behälter 14 endet. Aus diesem ragt eine 35 rohrförmige Leitung 15 vom Gehäuse 1 ab und ist an eine nicht weiter dargestellte Stickstoffleitung angeschlossen.

Wie Fig. 2 verdeutlicht, enthält der quaderförmige Behälter 14 eine Fotozelle 16, die über eine Leitung 17 mit einem Regler 18 verbunden ist; dieser steuert in Abhängigkeit von 40 Signalen der Fotozelle 16 ein Ventil 19 in der Gasdurchführleitung 15 und bestimmt so das Mass des Gasdurchflusses, dessen Menge durch einen Durchflusszähler 19a registriert werden kann.

45 Im Gefäßraum Q ruht auf einem durch Ausnehmungen perforierten – und sich auf einem Versteifungsring 22 des Gefäßbodenteils 8 abstützenden – ringförmigen Kragen 22 ein Tiegel T aus Iridium, dessen Innenraum P eine Schmelze S aufnimmt – im gewählten Beispiel eine Schmelze S aus Gadolinium-Gallium-Granat (GGG). Der im Verlaufe des Züchtungsvorganges sinkende Schmelzenspiegel S_p kann dank des Huborganes 5 in konstantem Abstand h zur Bodenplatte 4 des Gehäuses 1 gehalten werden.

50 Die zylindrische Tiegelwand 30 bildet mit der diese umfassenden Wandung 7 des Gefäßes 3 einen Ringraum 31, welcher an einem Ende an den von der Deckplatte 13 des Gefäßbodenteils 8 und den Tiegelboden 32 begrenzten Raum 33 sowie andernends an einem zwischen dem Tiegeldeckel 34 und dem Gefäßdeckel 35 vorhandenen Kopfraum 36 anschliesst.

Als Tiegeldeckel 34 bzw. als Gefäßdeckel 35 dienen flache 60 Ringelemente, welche mittige Ausnehmungen 37 bzw. 31 umgeben (Fig. 2).

Über den mittigen Ausnehmungen 37 bzw. 38 von Tiegeldeckel 34 bzw. Gefäßdeckel 35 ist ein vertikaler Ziehstab 40 mit an ihm – gemäß Fig. 1 unter Verwendung einer Klemmeinrichtung 41 – koaxial festgelegtem Impfkristall 42 zu erkennen; an letzterem bildet sich während einer von einem Ziehorgan 43 gesteuerten Bewegung ein aus der Schmelze S bei etwa

1800°C wachsender Kristall K.

Aus der Gaszuführleitung 15 strömt gemäss den Pfeilen z (Fig. 2) Stickstoff in den quaderförmigen Behälter 14 und von diesem durch das Steigrohr 10 in den Ringkragen 22. Innerhalb des vom Ringkragen 22 umgebenen Stauraumes 33z wirkt der einströmende Stickstoff z als Kühlmittel auf den überspannenden Tiegelboden 32 und tritt – weiterhin kühlend – durch die Ausnehmungen 21 in den Tiegelbodenraum 33 über.

Anschliessend steigt der Stickstoff bzw. das Kühlmittel z im Ringraum 31 auf und verlässt das Gefäss 3 durch die Deckelausnehmung 38. Auf dem Gefässdeckel 35 sitzt zum Ableiten des Kühlmittels z ein Abgasrohr 45. Aus diesem kann das verbrauchte Kühlmittel z gemäss Fig. 1 über eine Leitung 50 sowie einen symbolisch angedeuteten Regenerator 51 zur Gaszuführleitung 15 zurückgebracht werden.

In Fig. 2 ist ein einem Feld F für das gewählte Beispiel dargestellt, dass sich an der durch die Induktionsspule 6 erhitzten Zylinderwand 30 des Iridiumtiegels T das in der Schmelze S vorhandene Ga_2O_3 in $\text{Ga}_2\text{O} + \text{O}_2$ zersetzt. Der anfallende

Sauerstoff oxidiert das Iridium; das IrO_2 zerfällt seinerseits in $\text{Ir} + \text{O}_2$.

Der gekühlte Tiegelboden 32 bildet insbesondere in dem vom Ringkragen 22 erzeugten Stauraum 33z eine Keimstelle 5 zum Ansammeln des in der Schmelze S und aus der Zylinderwand 30 gelösten Iridiums Ir. Letzteres wird am Tiegelboden 32 festgelegt und so dem entstehenden Kristall K ferngehalten.

Um zu verhindern, dass die Temperatur des gekühlten Tiegelboden 32 unter die Erstarrungstemperatur der 10 Schmelze S absinkt – und so festes GGG am Tiegelboden 32 auskristallisiert –, wird die Kühlmittelzufuhr mit Hilfe der Fotozelle 16 und des Reglers 18 durch das Ventil 19 gesteuert.

Hierdurch erreicht man die automatische Regelung der Kühlmittel- bzw. Gaszufuhr für eine konstante Bodentemperatur. Ausserdem ist es möglich, den Gasdurchfluss gegen Ende 15 des Zuchtvorganges zu drosseln, um dem bekannten Absinken der effektiven Temperatur im Zentrum des Tiegelboden 32 während des Zuchtvorganges zum Erhalt der konstanten Bodentemperatur entgegenzuwirken.

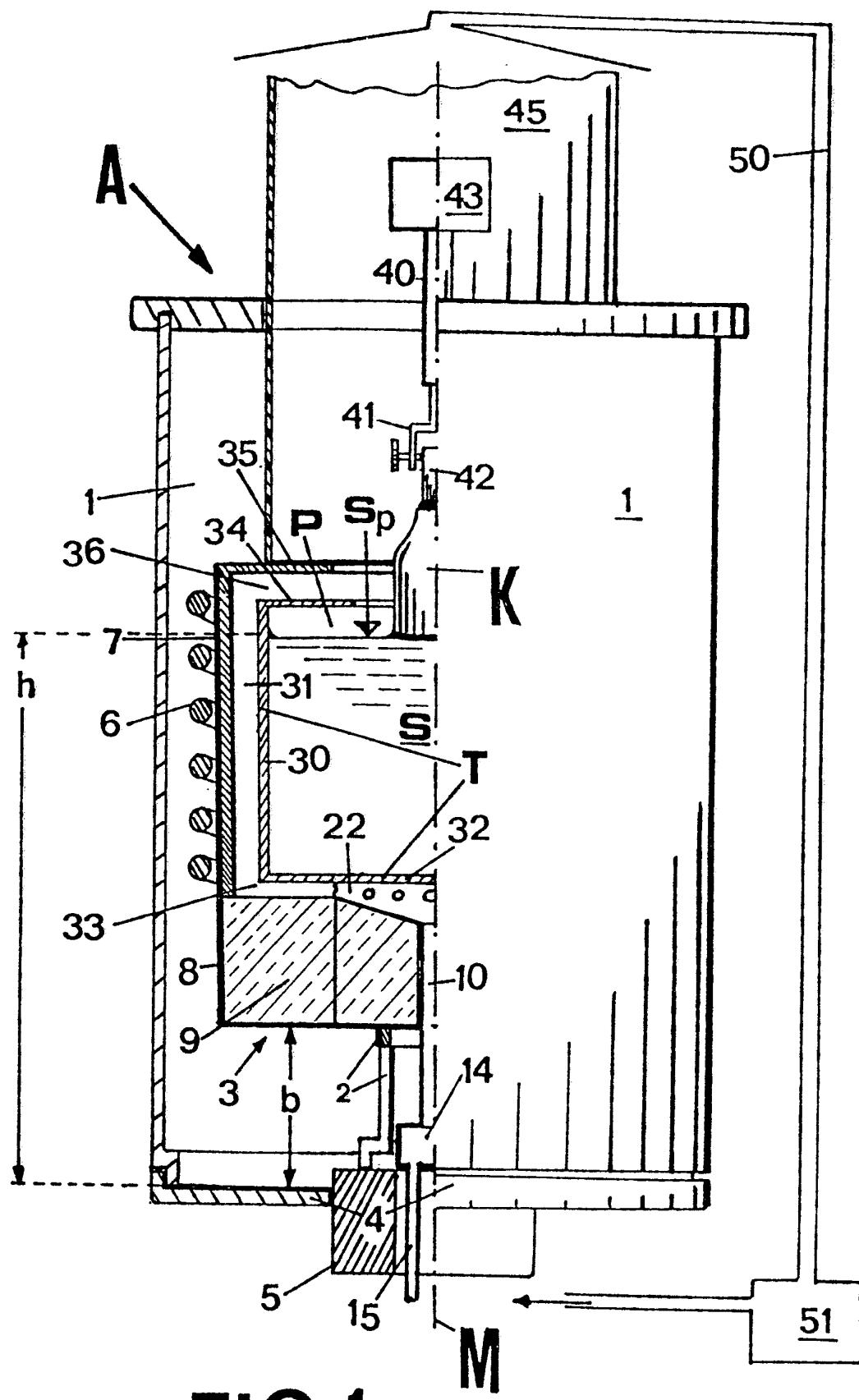


FIG.1

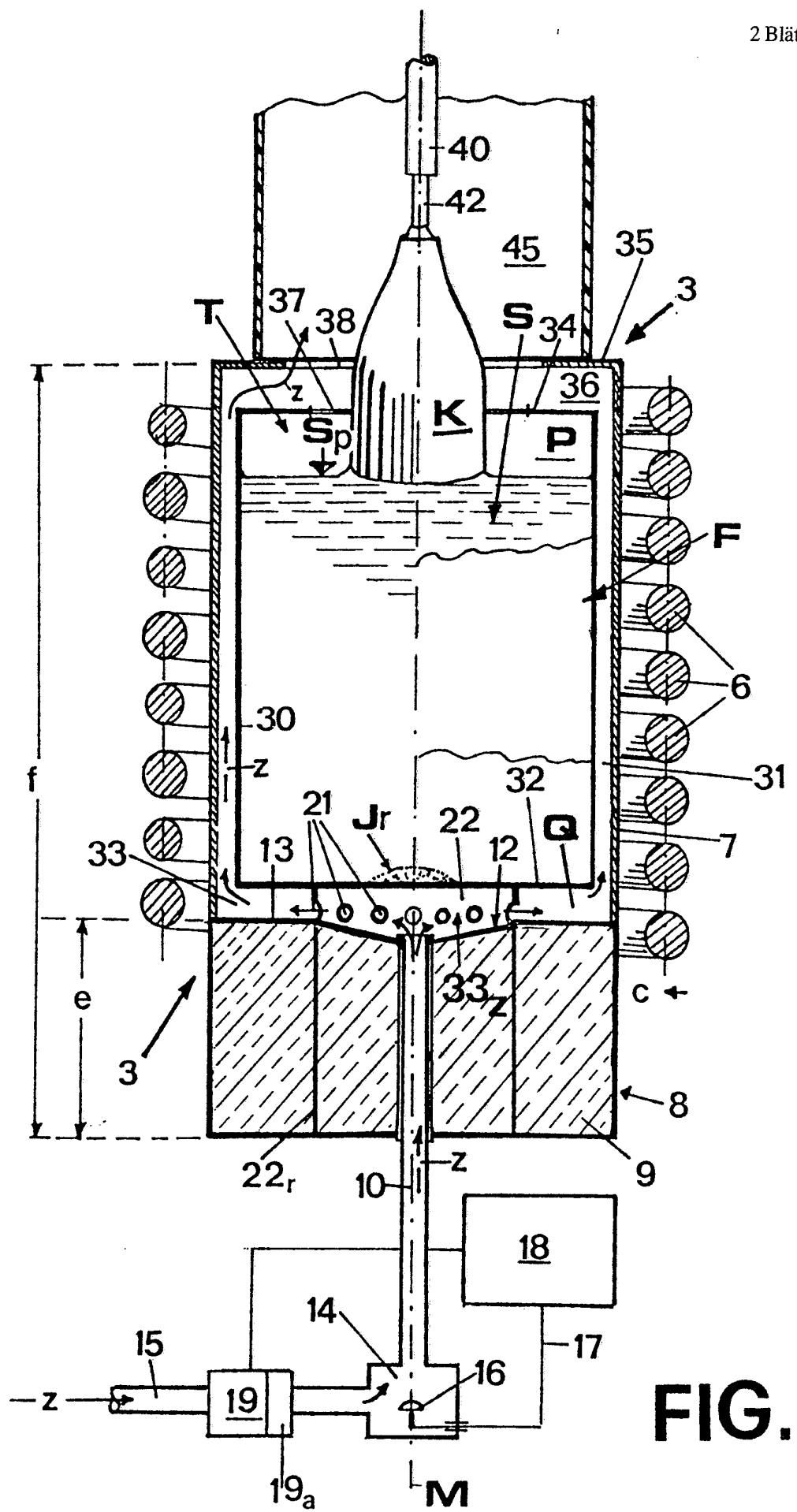


FIG. 2