

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239251**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411465**

(51) Int.Cl.  
**C30B 15/14 (2006.01)**  
**C30B 29/22 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **03.03.2015**

(54) **Układ cieplny urządzenia do wytwarzania monokryształów,  $Pr_xLa_{1-x}AlO_3$ ,  
metodą Czochralskiego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**12.09.2016 BUP 19/16**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**22.11.2021 WUP 34/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ-INSTYTUT  
MIKROELEKTRONIKI I FOTONIKI,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**SEBASTIAN TURCZYŃSKI, Łódź, PL  
DOROTA ANNA PAWLAK, Warszawa, PL  
MAREK ŚWIRKOWICZ, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Jakub Siewewiesiuk**

**PL 239251 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest układ cieplny urządzenia do wytwarzania monokryształów,  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$ , metodą Czochralskiego. Wynalazek ma zastosowanie w procesach wytwarzania wysokotemperaturowych monokryształów, wymagających zastosowania wysokich i stabilnych warunków termicznych oraz określonych gradientów temperaturowych.

Wytwarzanie wysokotemperaturowych monokryształów polega na podgrzaniu materiału wsadowego o odpowiednim składzie chemicznym do temperatury powyżej temperatury topnienia wsadu. Proces prowadzi się w urządzeniu, w którego układzie cieplnym po zainicjowaniu właściwego procesu krystalizacji, następuje formowanie monokryształu z wykorzystaniem metody Czochralskiego.

Materiał  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$ , jest roztworem stałym dwóch izomorficznych związków –  $\text{PrAlO}_3$  i  $\text{LaAlO}_3$ . Według publikacji Glazer A. M., Acta Crystallogr., Sect. A 1975, 31, 3384 oraz Howard C. J., Stokes H., Acta Crystallogr., 1998, B54, 782,  $\text{PrAlO}_3$  posiada strukturę perowskitu zniekształconą romboedrycznie. Zniekształcenie struktury jest konsekwencją obrotu i przechylenia oktaedrów  $\text{AlO}_6$ , których stopień zarówno obrotu jak i pochylenia ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem temperatury od temperatury pokojowej aż do temperatury przemiany fazowej wynoszącej około 1864K. Wówczas powstaje struktura idealnego perowskitu o symetrii regularnej.

Z publikacji E. Cohen i in., Phys. Rev., 1969, 186, 476 oraz T. Basyuk i in., Radiat. Phys. Chem., 2009, 78, S97 wiadomo że materiał  $\text{PrAlO}_3$  posiada jeszcze dwa dodatkowe przejścia fazowe poniżej temperatury pokojowej, które są wypadkową oddziaływania jon-sieć. Dotychczas brak doniesień literaturowych o otrzymywaniu materiałów  $\text{PrAlO}_3$  w postaci dużych, dobrej jakości monokryształów.

Inaczej sytuacja wygląda w przypadku materiału  $\text{LaAlO}_3$ , którego otrzymywanie w postaci dużych monokryształów jest znane z wykorzystaniem metody Czochralskiego.  $\text{LaAlO}_3$  stosowany jest głównie jako materiał podłożowy dla innych materiałów, takich jak przykładowo wysokotemperaturowe nadprzewodniki. Z publikacji M. M. C. Chou i in., J. Phys. Chem. Solids, 2008, 69, 425 oraz Y. C Chang i in., J. Cryst. Growth, 1993, 129, 362 znana jest temperatura przejścia fazowego wynosząca 833K. Jest to przejście fazowe takiego samego typu, jak w przypadku materiału  $\text{PrAlO}_3$ . Otrzymywany materiał  $\text{LaAlO}_3$  charakteryzuje się niską stałą dielektryczną i niskimi stratami w zakresie częstotliwości mikrofalowych.

Z publikacji R. T. Harley i in., J. Phys. (Paris), 1973, C6, 2382 oraz T. J. Glyn i in., J. Phys. C: Solid State Phys., 1975, 8, L126 znane są pierwsze wzmianki dotyczące badań przejść fazowych w roztworach stałych  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$ , otrzymanych różnymi metodami, pozwalającymi na uzyskanie materiałów polikrystalicznych i w postaci ceramiki. Według nich, wraz ze wzrostem ilości jonów La w  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$ , następuje obniżenie temperatury przejścia fazowego. Podobnie jak w przypadku  $\text{PrAlO}_3$  za charakter tego przejścia odpowiedzialne są oktaedry  $\text{AlO}_6$ , które w temperaturze poniżej temperatury przejścia są obrócone i pochylone naprzemiennie względem siebie. Natomiast w temperaturze przejścia następuje ich wyprostowanie względem siebie przy coraz niższych temperaturach przejścia fazowego – zależnie od ilości jonów La w  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$ .

Również z późniejszych publikacji S. M. Moussa i in., J. Phys.: Condens. Matter, 2001, 13, L203 oraz B. J. Kennedy i in., Chem. Mater., 2002, 14, 2644 znane są badania nad polikrystalicznymi materiałami  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$ .

Do wytwarzania monokryształów wykorzystuje się znaną, począwszy od publikacji J. Czochralski, J. Z. Phys. Chem., 1918, 92, 219, metodę wzrostu monokryształów z roztopu, zwaną od nazwiska jej twórcy metodą Czochralskiego. Metoda ta jest szeroko stosowana dla różnych potrzeb materiałowych, a każdy typ materiału narzuca specyficzne warunki, które należy spełnić aby pomyślnie otrzymać wysokiej jakości monokryształy.

I tak w przypadku wyników przedstawionych w pracy T. *Lukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec, W Hofman, W. Szyrski – Strontium-barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties*, wskazana jest temperatura otrzymywania kryształu strontium-barium-niobate (w skrócie SBN) i wynosi ona 1500°C. Temperatura ta jest zdecydowanie niższa niż wskazana w wynalazku dotycząca materiału  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$ , którego temperatura topnienia to około 2050°C. W przypadku tak znaczących różnic temperatury w metodzie Czochralskiego – nie ma możliwości użycia zamiennie tych układów cieplnych dla różnych materiałów – w tym przypadku SBN i  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$ . W przypadku materiałów SBN, zastosowany układ cieplny posiadał odpowiednio zaprojektowane i przygotowane puste przestrzenie usytuowane pod tygłem – wykorzystane były do wprowadzenia rurki przez którą tłoczono było sprężone powietrze. Taka konstrukcja pozwalała na stworzenie odpowiednich warunków rozkładu pól temperatury, dzięki czemu

możliwy był wzrost kryształów SBN. Ten wzrost mógł się odbyć tylko i wyłącznie w obecności powietrza i w tym celu musiał być użyty tygiel platynowy, który w przeciwieństwie do irydu wykazuje odporność na szkodliwe działanie tlenu. W przypadku stosowania tygla irydowego (i ogólnie materiałów irydowych) w wysokiej temperaturze konieczne jest stosowanie atmosfery ochronnej w postaci azotu. W pracy *T. Łukasiewicz i inni – Strontium-barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties*, autorzy użyli jako zarodki włókna SBN otrzymanego inną metodą – metodą mikro-wyciągania (z ang. micro-Pulling Down). Jest to często spotykane w przypadku otrzymywania monokryształów – używanie tego samego materiału jako zarodki ułatwia wzrost monokryształów. W przypadku wynalazku dotyczącego otrzymywania monokryształów  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$  autorzy zastosowali zaródź wykonaną z pręta irydowego odpowiednio wyprofilowanego i naciętego.

W przypadku wytwarzania monokryształów  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$  materiał wsadowy przygotowuje się przez zmieszanie tlenków w postaci proszków o czystości co najmniej 99,995% :  $\text{La}_2\text{O}_3$ , uprzednio wygrzanego w temperaturze  $1100^\circ\text{C}$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , uprzednio osuszonych w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  w ciągu 2 h, po czym umieszcza się go w tyglu, usytuowanym we wnętrzu urządzenia do wytwarzania monokryształów metodą Czochralskiego, odizolowanym od wpływu czynników zewnętrznych, gdzie odbywa się proces krystalizacji. Wnętrze urządzenia znajduje się w komorze stalowej z płaszczem wodnym, zapewniającym jego chłodzenie i stabilizującym warunki w nim panujące. Tym samym wnętrze urządzenia w czasie procesu jest niedostępne. Obserwacja wytwarzanego monokryształu  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$  odbywa się na bieżąco za pomocą wizjerów obserwacyjnych, umieszczonych zarówno w komorze, jak i w układzie cieplnym. Obserwację prowadzi się za pomocą kamery CCD, wyposażonej w dobrej jakości obiektyw, umożliwiającą stosowanie dość znacznych powiększeń, dzięki czemu widoczne są niepożądane zaburzenia na froncie krystalizacji. Ponadto urządzenie wyposażone jest w bardzo dokładną wagę o rozdzielczości rzędu 0,01 g, która na bieżąco dokonuje pomiaru masy wyciąganego monokryształu. Mając wgląd w strefę rosnącego monokryształu oraz dysponując aktualnymi zmianami jego masy, można odpowiednio sterować parametrami procesu technologicznego w celu uzyskania najlepszych efektów. Jako atmosferę ochronną stosuje się gaz obojętny, najczęściej azot. Temperatura topnienia materiału wsadowego – w przypadku mieszaniny tlenków  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  wynosi około  $2050^\circ\text{C}$ .

Istotną częścią urządzenia jest układ cieplny, wokół którego usytuowana jest cewka indukcyjna, umożliwiająca osiągnięcie tego rzędu temperatur i ich regulację w obszarze tygla z topionym materiałem wsadowym.

W pracy T. Łukasiewicz i in., *J. Cryst. Growth* 310 (2008), 1464–1469 przedstawiony jest układ cieplny, opracowany specjalnie do wzrostu monokryształów  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , w skrócie SBN. Układ ten zbudowany jest ze stosu porowatych tulei alundowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W osi układu cieplnego, w jego wnętrzu, pozostawione jest puste miejsce, przez które wprowadzona jest od spodu metalowa rurka. Rurką tą wymuszony jest przepływ gazu roboczego, dzięki któremu następuje chłodzenie podstawy tygla a w konsekwencji uzyskuje się odpowiedni gradient temperatury. Tego typu konstrukcja układu cieplnego była niezbędna do uzyskania sprzyjających warunków wzrostu monokryształów SBN, jednak nie zapewniała warunków termicznych, koniecznych do wytwarzania wysokotemperaturowych monokryształów.

Celem wynalazku było opracowanie takiej konstrukcji układu cieplnego, która zapewnia idealne warunki termiczne zarówno w obszarze topionego materiału wsadowego, jak i w strefie wzrostu monokryształu oraz uzyskanie odpowiedniego gradientu temperatur niezbędnych do krystalizacji wysokotemperaturowych monokryształów, zwłaszcza  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{LaO}_3$ .

Układ cieplny według wynalazku charakteryzuje się tym, że pod strefą wzrostu monokryształu ma usytuowany centrycznie wzdłuż osi pionowej irydowy tygiel na topiony materiał wsadowy z materiału o odpowiednio do warunków procesu wysokiej temperaturze topnienia i odpowiednio wysokiej odporności na utlenianie w wysokich temperaturach, bezpośrednio otoczony zasypką ceramiczną (tlenek cyrkonu  $\text{ZrO}_2$ ), o odpowiednio wysokiej wytrzymałości mechanicznej i o odpowiednio niskim współczynniku przewodności cieplnej w wysokich temperaturach, i umieszczony rozłącznie na co najmniej jednej tulei, z tlenku magnezu  $\text{MgO}$ , usytuowanej na płycie, z ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz ma stos tulei, z litej ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , rozdzielających od siebie obszary zasypek, z tlenku cyrkonu  $\text{ZrO}_2$  i/lub ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i opierających się odpowiednio na płytach, z ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a ponadto w strefie wzrostu ma zaródź, zamocowaną do pręta wyciągającego usytuowanego współosiowo nad tygłem na materiał wsadowy.

Układ cieplny zawiera tygiel irydowy, w kształcie walca. Tuleja, na której umieszczony jest tygiel, usytuowana jest na płycie, która umieszczona jest na co najmniej jednej tulei z litej ceramiki alundowej

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , opartej na dolnej płycie z ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na obrzeżach układu usytuowana jest tuleja kwarcowa, oparta na dolnej płycie i docieplona kocem ceramicznym z tlenku cyrkonu  $\text{ZrO}_2$ , przy czym przestrzeń pomiędzy tulejami i płytami wypełniona jest zasypką z tlenku cyrkonu  $\text{ZrO}_2$ .

W strefie wzrostu monokryształu nad tygłem usytuowany jest bierny dogrzewacz irydowy.

Strefa wzrostu monokryształu wraz z biernym dogrzewaczem otoczona jest stosem tulei z litej ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , przy czym ten stos tulei otoczony jest tuleją z porowatej ceramiki alundowej.

Zarówno bierny dogrzewacz, jak stos tulei go otaczający oraz tuleja z porowatej ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  są przykryte płytami alundowymi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z otworami technologicznymi na pręt wyciągający.

W obrębie strefy wzrostu monokryształu do pręta wyciągającego zamocowana jest zaródź z pręta irydowego.

Układ cieplny według wynalazku stanowi bardzo stabilną konstrukcję, mogącą wytrzymać długotrwałe oddziaływanie bardzo wysokich temperatur przy zachowaniu wysokich parametrów, takich jak przykładowo wytrzymałość mechaniczna, wraz z pełną stabilnością położenia tygla.

Ponadto zapewnia zachowanie optymalnych warunków termicznych w obszarze topionego materiału wsadowego i w strefie wzrostu monokryształów. Dzięki temu układ według wynalazku zapewnia dużą powtarzalność procesów technologicznych.

Układ cieplny według wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym rys. 1 przedstawia jego przekrój wzdłuż osi pionowej i rys. 2 – kształt zarodzi z pręta irydowego, w widoku z boku, nie ograniczając zakresu jego stosowania.

#### P r z y k ł a d

W układzie cieplnym, przedstawionym na rysunku, znajduje się usytuowany centrycznie wzdłuż osi pionowej tuż poniżej strefy wzrostu 1 – tygiel irydowy 2 w kształcie walca o średnicy 50 mm i wysokości 50 mm, bezpośrednio otoczony zasypką 3 z tlenku cyrkonu  $\text{ZrO}_2$ . Tygiel 2 umieszczony jest rozłącznie na tulei 4 z tlenku magnezu  $\text{MgO}$ , która usytuowana jest na płycie 6 z ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ułożonej na tulei 7 z litej ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na płycie 6 jest również umieszczona tuleja 5 z litej ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oddzielająca zasypkę 3 z  $\text{ZrO}_2$  od zasypki ceramicznej 11 z tlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Taki układ zapewnia pełną stabilność konstrukcji, uniemożliwiającą osunięcie i przesunięcie tygla 2.

Tuleje 4, 5 i 7 wraz z płytką 6 oparte są na płycie 8 z ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na której usytuowana jest również tuleja kwarcowa 9 o dużej średnicy, docieplona kocem 10 z  $\text{ZrO}_2$ , na obrzeżach układu. Przestrzeń pomiędzy tulejami 7 i 9 i płytkami 6 i 8 wypełniona jest zasypką 11 z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Powyżej górnej linii tygla irydowego 2 znajduje się górna część układu cieplnego, w której wokół strefy wzrostu i znajduje się bierny dogrzewacz irydowy 12 oraz tuleja 13 z litej ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , która otoczona jest tuleją 14 z ceramiki porowatej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Bierny dogrzewacz 12 oraz tuleje 13 i 14 są odpowiednio przykryte płytkami 15 z litej ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W płytkach 15 są umieszczone centrycznie otwory technologiczne na irydowy pręt wyciągający 16, na którego końcu zamocowana jest zaródź 17. Zaródź 17 jest wykonana z pręta irydowego, specjalnie wyprofilowanego.

Działanie układu cieplnego, przedstawionego na rysunku, polega na tym, że zaródź 17 z pręta irydowego, zamocowana do irydowego pręta wyciągającego 16, sprzężonego z obrotowym układem mechanicznym, (nie pokazanym na rysunku), dotyka do powierzchni stopionego – o temperaturze około  $2050^\circ\text{C}$  – materiału wsadowego w tyglu irydowym 2. Przy określonych parametrach procesu zachodzi monokryształizacja poprzez przyłączanie cząstek stopionego materiału wsadowego do zarodzi 17 z pręta irydowego, którego odpowiednie wyprofilowanie i nacięcie zapewniają dobre warunki przyczepności i wzrostu krystalizującego materiału.

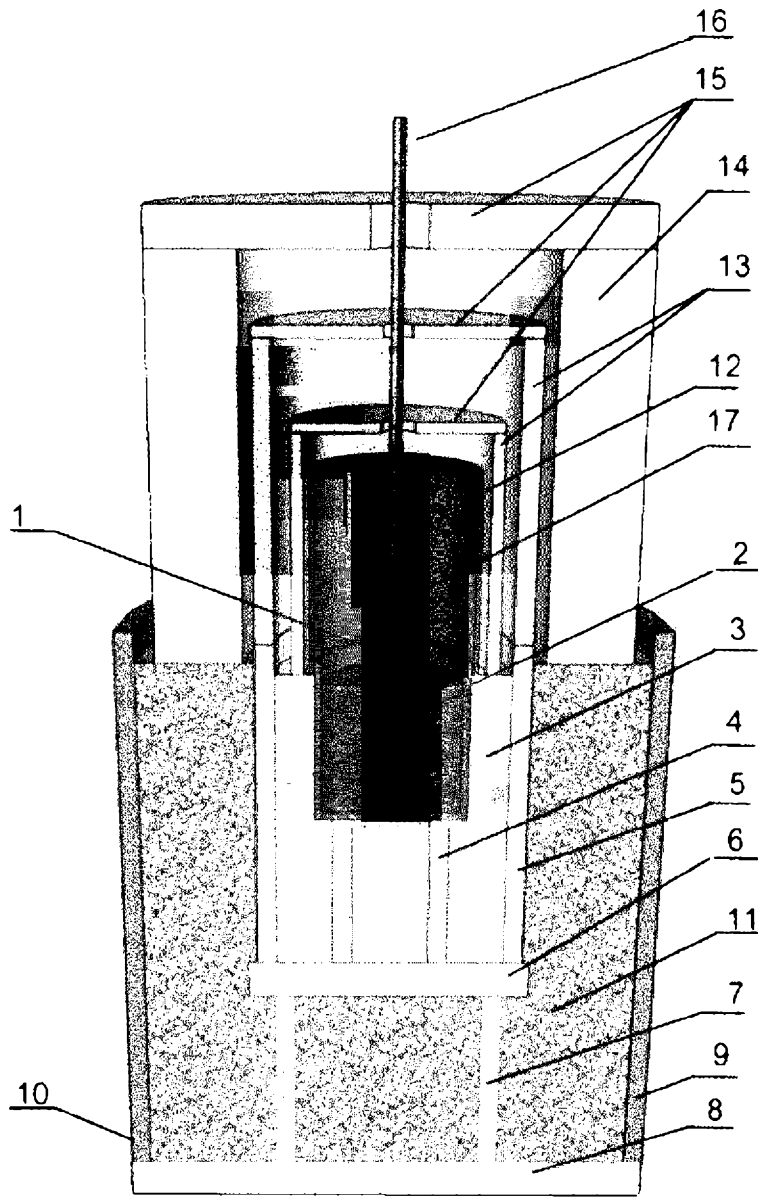
Zarówno w obszarze topionego materiału wsadowego, jak i w strefie 1 wyciąganego monokryształu dzięki utrzymywaniu optymalnych warunków termicznych uzyskuje się gradient temperatur niezbędnych do krystalizacji monokryształu.

Po osiągnięciu przez monokryształ wymiarów średnicy  $\phi$  18÷22 mm i długości 30÷40 mm odrywa się go od cieczy i studzi. Podczas studzenia monokryształu uzyskuje się jednorodne pole temperaturowe w przestrzeni go otaczającej.

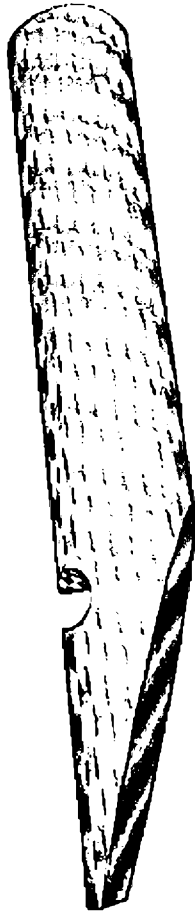
## Zastrzeżenia patentowe

1. Układ cieplny urządzenia do wytwarzania monokryształów,  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$ , metodą Czochralskiego, zawierający tygiel irydowy na topiony materiał wsadowy, umieszczony centrycznie wzdłuż osi pionowej oraz usytuowany współosiowo nad nim pręt wyciągający, **znamienny tym**, że pod strefą wzrostu (1) monokryształu ma tygiel irydowy (2), bezpośrednio otoczony zasypką ceramiczną z tlenku cyrkonu  $\text{ZrO}_2$  (3), i umieszczony rozłącznie na co najmniej jednej tulei z tlenku magnezu  $\text{MgO}$  (4), usytuowanej na płycie z ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6) oraz ma stos tulei z litej ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5, 7), oddzielających od siebie obszary zasypek z litej ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4, 11), i opierających się na płytkach z ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6 i 8), a ponadto w strefie wzrostu (1) ma zaródź irydową (17), zamocowaną do pręta wyciągającego (16), usytuowanego współosiowo nad tygłem (2).
2. Układ cieplny **znamienny tym**, że ma tygiel irydowy (2), w kształcie walca.
3. Układ według zastrz. 1, **znamienny tym**, że płytka (6) umieszczona jest na co najmniej jednej tulei (7) z litej ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  opartej na płycie (8) z ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
4. Układ według zastrz. 3, **znamienny tym**, że na płycie (8) oparta jest tuleja kwarcowa (9) docieplona kocem ceramicznym z tlenku cyrkonu  $\text{ZrO}_2$ , (10), usytuowana na obrzeżach układu, przy czym przestrzeń pomiędzy tulejami (7, 9) i płytkami (6, 8) wypełniona jest zasypką z tlenku cyrkonu  $\text{ZrO}_2$  (11).
5. Układ według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w strefie wzrostu (1) monokryształu nad tygłem (2) usytuowany jest bierny dogrzewacz irydowy (12).
6. Układ według zastrz. 5, **znamienny tym**, że strefa wzrostu (1) monokryształu wraz z biernym dogrzewaczem (12) otoczona jest stosem tulei (13) z litej ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
7. Układ według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stos tulei (13) otoczony jest tuleją (14) z porowatej ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
8. Układ według zastrz. 5 albo 6, **znamienny tym**, że bierny dogrzewacz (12), stos tulei (13) oraz tuleja (14) są przykryte płytkami (15) z ceramiki alundowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z otworami technologicznymi na pręt wyciągający (16).
9. Układ według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do pręta wyciągającego (16) zamocowana jest zaródź (17) z pręta irydowego.

## Rysunki



Rys. 1



Rys. 2.