

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlekningsskrift nr. 119587

Int. Cl. B 01 j 17/18 Kl. 12g-17/18

Patentsøknad nr. 170.852 Inngitt 5.XII 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 8.VI 1970

Prioritet begjært fra: 6.XII-66 Sveits,
nr. 17.449/66

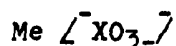
Ciba Société Anonyme,
CH 4000 Basel 7, Sveits.

Oppfinner: Heini Gränicher, Erlenbach, Sveits.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til dyrking av store monokrystaller inneholdende niob eller tantal.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til dyrking av monokrystaller i oksyderende atmosfære ved hjelp av et krystallkim som er anbragt aksialt over den i en oppvarmet digel befinnende smelte, idet det med spissen i smelten inndypede kim viderevekser under langsom dreining (Zochralski-teknikk) og som hovedbestanddel inneholder



hvor Me betyr et alkalimetall, fortrinnsvis litium, eller litium som i krystallgitteret delvis er erstattet med andre alkalimetaller, og X betyr niob eller tantal, idet man opprettholder en elektrisk kortslutning mellom krystallkimen og smelten og idet man eventuelt

tilsetter dopingsmaterialet, k a r a k t e r i s e r t ved at man foretar dyrkingen i fuktig oksyderende atmosfære, fortrinnsvis i fuktig oksygenatmosfære.

Enskjønt litiumniobiat allerede ble beskrevet som fettoelektrisk i en publikasjon fra året 1949, er det først etter 1969 rykket i midtpunktet for interessen. Grunnen hertil var søkningen etter et ferroelektrisk materiale som kunne ved værelsetemperatur lett benyttes som ettdomenekrystall for elektrooptiske elementer. Foruten anvendelsen som modulator for Laserlys studerte man muligheten for styring av lys for frembringelse av fjernsyns-stor-prosjeksjonsbilder. Det interesserer fremfor alt imidlertid også det ikke-lineære optiske forhold til blanding av to Laserstråler og til mangedobling av frekvenser. Den store interesse ble vekket da det lykkedes å dyrke monokrystaller av dette materiale, hvis overordentlig gunstige egenskaper kunne undersøkes. Etterspørselen etter spesielt store (> 20 mm lengde), optisk gode ettdomene-krystaller er derfor meget stort.

De tidligere kjente fremgangsmåter er i flere henseende utilfredsstillende:

1) Allerede i 1958 fastslo Reisman og Holtzberg (Journal Amer. Chemical Soc. 80, 6503) ved undersøkelse av fasediagrammet at en LiNbO_3 -smelte lett taper oksygen og brunfarges. Denne reduksjon kan etterpå reverseres ved en temperering i oksygen ved 1100°C , hvilket ikke alltid fører til fullstendig fargeløshet.

Denne oppoksydasjon kan foregå samtidig med krystallenes poling i det elektriske felt, hvilket tilsikter å frembringe ettdomenekrystaller.

2) Ved anvendelse av det reneste materiale nedbrytes krystallene for det meste etter dyrkingen ved kjøling, således at det bare blir igjen for anvendelse få millimeter store bruddstykker.

3) Ved frembringelse av ettdomenekrystaller ved etterfølgende temperering i O_2 -atmosfære i et elektrisk felt nedbrytes krystallene i nærheten av katoden og misfarges. Den uunngåelige etterbehandling medfører igjen at det må regnes med et ytterligere tap. De hittil største i handelen og for vitenskapelige formål oppnåelige stykker, som spenningsfri lar seg skjære ut etter fremstillingen, har terningform med ca. 5 mm kantlengde.

4) Den omtrent utelukkende anvendte høyfrekvens-induksjonsoppvarmning er ugunstig med hensyn til temperaturhomogeniteten:

Krystallene kommer fra vekstsonen for hurtig via den ferro-elektriske omvandlingstemperatur i området av vesentlig lavere temperatur. Det er allerede foreslått å anvende såkalte motstands-"after heater" (K. Nassau et al., J. Phys.Chem.Solids 27, 989 (1966)).

Høyfrekvens-generatorene krever videre meget omstendelige styringsanordninger for stabilisering av digeltemperaturen. Spesielt vanskelig er da den gradvise reduksjon av høyfrekvens-ytelsen for kjølingen etter dyrkingsprosessen.

Det er videre funnet en fremgangsmåte som i en arbeidsprosess gir spenningsfrie, forholdsvis meget store og dessuten fargeløse ettdomenekrystaller.

Ved den anvendte apparatur dreier det seg om den vanlige Zochralski-teknikk (sml. f.eks. A. Smakula, "Einkristalle", Springer-Verlag, Berlin 1962). Til forskjell fra de andre dyrkningsmetoder som arbeider med høyfrekvensoppvarmning anvender man i foreliggende tilfelle en SiC-motstandsoppvarmning. For eksempel befinner LiNbO_3 -smelten seg i en platina-digel som står sentrert i et vertikalt, tre ganger høyere MgO-keramikkrør uten å berøre dette. Keramikkrøret omsluttet over hele lengden av et varmeelement. Temperaturmåling for regulering og kontroll foregår ved hjelp av Pt-PtRh (10%) termoelementer, hvorav ett befinner seg umiddelbart under digelbunnen. Ved den anvendte regulering kan temperaturen på termoelementet holdes konstant ved $1250^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$.

Kimene resp. de dannede krystaller er halvledende og fra ca. 700°C og høyere også ioneledende. Den ved motstandsoppvarmningen frembragte kortslutning mellom kime og smelte muliggjør bortføring av polarisasjonsladninger, som oppstår ved omdannelse i den ferro-elektriske fase. Kortslutningen hindrer opptreden av et ytre felt og dermed nødvendigheten for å anvende ekstra energi for dette felt.

En gasstilførsel nedenifra muliggjør å velge ovnsatmosfæren etter ønske. Det er nødvendig med en oksyderende, fuktig atmosfære, hvortil det kan være tilblandet den inerte gass.

Eventuelt tempereres den dannede monokrystall på samme sted ved temperaturer under smeltepunktet, men i fuktig oksygen eller en O_2 -blanding med minst en inert gass.

Med denne dyrkningsapparatur kan det dyrkes reproducerbare store, rene MeNbO_3 - eller MeTaO_3 -krystaller eller -blandingskrystaller (Me har den ovenfor angitte betydning) av 15-18 mm diameter og 30-50 mm lengde som ikke har noen tendens til nedbrytning.

Kontrollforsøk:

A) I et parallell-forsøk dyrkes det under helt identiske betingelser med det eneste unntak at det ble anvendt tørr istedenfor fuktig oksygen. Det opptrådte ved avkjølingsprosessen, som ventet, sprengning av monokrystallen som beviser at for fremstilling av reneste og sprengningsfrie store monokrystaller er det uomgjengelig nødvendig med nærvær av vanndamp i dyrkningsatmosfæren.

B) Etter kjent metode ble det i et ytterligere parallell-forsøk dyrket med en atomprosent MgO og deretter temperert i O_2 -atmosfære. Det gis her et optimalt MgO-konsentrasjonsområde som bevirker spenningsnedsettelse og som ikke bør over- eller underskrides. Slike krystaller var etter å ha blitt tatt ut fra dyrkningsapparatet uten unntak brunfarget og ble først vannklare ved O_2 -temperering ved anlegg av et elektrisk felt. Allikevel sprengtes disse krystaller fortrinnsvis i den del som befant seg i nærheten av katoden.

Undersøkelser av dette fenomen viser opptreden av et IR-dobbeltbånd ved 2900 cm^{-1} ved alle MgO-dopede krystaller. Det ble fastslått at ved tempereringsbehandlingen i det elektriske felt ble MgO ved en elektrolytisk prosess spesielt anrikt i nærheten av katoden, mens IR-dobbeltbåndet ikke var å påvise i delområder som var i nærheten av anoden. Dette fører i nærheten av anoden til fargeløs krystallstruktur, men bevirker imidlertid uhomogenitet i den samlede krystall og plaserer tendensen til sprengning bare mer til området i nærheten av katoden.

Ovenfor dette har fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen følgende viktige fordeler, samtidig med en forenkling av apparaturen ved krystalldyrking:

- a) Overordentlig høy renhet og homogenitet av monokrystallene.
- b) Reproduserbar dyrking av store (over 40 mm lengde), spenningsfrie, optisk kvalitativt høyverdige alkaliniobiat- resp. -tantalat-krystaller, med få småvinkelkorngrenser og en liten tetthet av forlengninger.
- c) Av etseslipebilder fremgår at ifølge dyrkningen dyrkes takket være den elektriske kortslutning, krystaller som i retning av C-aksen (001) praktisk talt bare består av ett ferroelektrisk domene. Det opptrer bare ganske få områder med anderledes orienterte domener. En etter krystalldyrkingen tilknyttet tempereringsbehandling kan derfor i mange tilfeller helt utelates.

Disse fordeler oppnås ved samvirke ifølge oppfinnelsen av

fuktig oksyderende atmosfære (uten støkiometrisk definert H_2O - eller OH^- -innbygning i krystallgitteret), den elektriske kortslutning mellom krystallkim og digel (resp. smelten) og det ved den elektriske motstandsoppvarmning for krystalldyrkningen bedre regulerbare temperaturfall.

Eksempel på fremstilling av en $LiNbO_3$ -monokrystall.

Utgangsmaterialets innsmelting: Rent $LiNbO_3$ -pulver presses med et rent stempel av kunststoff inn i en på forhånd veiet platina-digel og smeltes i dyrkningsovnen. Under oppvarmningen tilføres nedenifra med en gjennomstrømningshastighet på 0,5 liter pr. time en fuktig O_2 -strøm som på forhånd ble ført gjennom en ved konstant temperatur ved $25^\circ C$ holdt vaskeflaske med destillert vann, således at det er sikret det til denne temperatur tilsvarende vanndamp-partieltrykk i oksygenstrømmen.

Det i smelten sterkt sammenfallende materiale kompletteres flere ganger ved hjelp av porsjoner på ca. 2 g ved hjelp av en lang kvartstrakt som ikke skal berøre smelten.

Tilsetning av dopingsmateriale: For visse formål, f.eks. Laser-teknikk, er det ønskelig med dopede monokrystaller. Som tilsetninger er det f.eks. mulig med oksyder av de sjeldne jordarter, jordalkalier eller overgangselementene. I slike tilfeller avkjøles digelen ennå før tilsetning av de siste 2-4 g $LiNbO_3$, og den nøyaktig veiede, avkjølte smelte blandes deretter med det hertil foreskrevne dopingsmateriale.

Spesielt fordelaktig er anvendelsen av oksyder av de sjeldne jordarter, hvorav det f.eks. kan nevnes Nd_2O_3 eller Pr_2O_3 .

I foreliggende tilfelle tilsettes 0,5 atomprosent Nd_2O_3 som pulverisert materiale til den avkjølte smelte. Deretter strør man oppå det tilbakeblivende i beregningen medinntatte $LiNbO_3$ for ved ny oppvarmning å utelukke fordampningstap av dopingsmidlet og gjentar smeltingen.

Temperatur-innregulering: Under digelen befinner det seg to termoelementer. Det ene blir for temperaturovervåking tilknyttet en mV-skriver, det andre til en temperaturregulator. Reguleringstermoelementet befinner seg meget nær varmeelementet, for å oppnå en bedre temperaturkonstans i digelen. Således kan reguleringssvingninger fra $\pm 4^\circ C$ til $\pm 0,8^\circ C$ i digelen forbedres. Etterat materialet er smeltet i digelen, innstilles begynnelsestemperaturen. Denne befinner seg i de fleste tilfeller ca. $15-20^\circ C$ over smeltepunktet.

119587

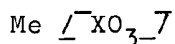
Den røntgenografiske orienterte kim (f.eks. vekstretning parallell eller loddrett til c-aksen) fastgjøres over smelten og sentreres til krystallholderen ved hjelp av platintråd. Krystallholderen forbindes elektrisk ledende med platinadigelen over mekanismen til krystalltrekning og over en tilførsel til digelavsatsen. Hvis mulig bibeholdes kimet ved tilsvarende temperaturregulering i begynnelsen i sin størrelse og forandrer under de første 2-4 mm av trekkingen ikke sin diameter.

Krystalltrekking: Krystalltrekkingen foregår ifølge Zochralsky-metoden som f.eks. beskrevet av Smakula. Under trekkingen må temperaturen senkes for å få krystallens ønskede konstante diameter. En trekkhastighet på 1-2 cm/time og en kimdreiehastighet på 0,2-1 omdreining pr. sekund har vist seg fordelaktig.

Temperering og avkjøling: Etterat krystallen har fått den ønskede lengde senkes digelen så vidt at krystallen løsner fra smelten. Derved unngås at krystallen skyves i forhold til ovnen og undergår sterke temperaturforandringer eller rystelser. Deretter tildekkes ovnen, den fuktige oksygenstrøm økes til 1 liter pr. time, temperaturen innstilles til ca. 50 - 80°C under smeltepunktet og krystallen tempereres i 12 timer. Deretter senkes temperaturen i løpet av 36 timer til værelsetemperatur.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til dyrking av monokrystaller i oksyderende atmosfære ved hjelp av et krystallkim som er anbragt aksialt over den i en oppvarmet digel befinnende smelte, idet kimet som er indyppt med spissen i smelten vokser videre under langsam dreining (Zochralski-teknikk) og som hovedbestanddel inneholder



hvor Me betyr et alkalimetall, fortrinnsvis litium eller litium som i krystallgitteret delvis er erstattet med andre alkalimetaller og X betyr niob eller tantal, idet man opprettholder en elektrisk kortslutning mellom krystallkimen og smelten og idet man eventuelt tilsetter dopingsmaterialer, k a r a k t e r i s e r t ved at man foretar dyrkingen i fuktig oksyderende atmosfære, fortrinnsvis i fuktig oksygenatmosfære.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at man arbeider i strømmende fuktig oksygenatmosfære som har et vandamppartielltrykk som tilsvarer en temperatur på 25°C.

Anførte publikasjoner:

J.Amer.Chem.Soc. vol. 80, p. 6505