



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212197

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 24 12 80
(21) (PV 9298-80)

(51) Int. Cl.³
C 30 B 15/00

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 02 84

(75)
Autor vynálezu

KVAPIL JIŘÍ ing. CSc., KVAPIL JOSEF ing. CSc., TURNOV, PERNER BOHUMIL
ing. CSc., OHRAZENICE

(54) Způsob přípravy monokrystalů oxidů kovů s řízeným obsahem iontů železa

Způsob přípravy monokrystalů oxidů kovů s řízeným obsahem iontů železa k rozšíření aplikace těchto monokrystalů v odvětvích, využívajících luminiscenčních vlastností těchto monokrystalů tak, že výchozí surovina obsahuje alespoň $5 \cdot 10^{-4}$ hmot. % iontů železa a při tažení součet radiální a vertikální složky elektrických gradientů vzhledem k ose tažení, měřený v místech od stykové linie taveniny, krystalu a prostředí v peci, je záporný.

Nelze-li součtu radiální a vertikální složky elektrického gradientu takového, aby byl záporný, dosáhnout volbou a úpravou teplotního pole, lze použít další elektrody, připojené k cizímu elektrickému zdroji.

Vynález se týká způsobu přípravy monokrystalů oxidů kovů s řízeným obsahem iontů železa tažením z taveniny pod redukční ochrannou atmosférou.

Monokrystaly oxidů kovů nacházejí velmi široké použití zejména pro své význačné mechanické a optické vlastnosti. Obecně přitom platí, že jakost těchto monokrystalů vzrůstá se snižujícím se obsahem nečistot. Mezi nejobvyklejší nečistoty patří ionty železa, které se v používaných výchozích surovinách běžně vyskytují. Přitom čištění výchozích surovin do iontů železa není vždy snadné a dostatečné. Zbývající příměs iontů železa, často v koncentracích nižších než 10^{-3} hmot. % potom nepříznivě ovlivňuje vlastnosti monokrystalů vypěstovaných z takové suroviny. Například v monokrystalech rubínu způsobuje příměs 10^{-3} až 10^{-2} hmot. % iontů železa změnu barvy z červené na oranžovou a příměs $10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$ hmot. % iontů železa zhoršení funkce rubínu jako aktivního materiálu v laseru.

Totéž platí pro laserový yttritohlinitý granát s ionty neodymu, protože v obou případech ionty železa zhasíjí luminiscenci iontů chromitých Cr^{3+} , respektive iontů neodymitých Nd^{3+} . Také v případě, kdy jsou monokrystaly oxidů kovů použity jako luminiscenční materiál (scintilátor nebo termoluminiscenční materiál) je příměs většího množství iontů železa na závadu.

Na druhé straně se ukázalo, že monokrystaly s extrémně nízkou koncentrací iontů železa nejsou pro určitá použití vhodné, protože mohou vykazovat značnou citlivost vůči fotonovému záření. To se projevuje zejména u monokrystalů pěstovaných v redukčních podmínkách, např. tažením pod atmosférou vzácného plynu a vodíku, kdy ionty železa přítomné ve výchozí surovině se redukuje a do monokrystalu zabudovávají jen ve velmi omezené míře nebo jen do části u zárodku, která byla vypěstována nejdříve.

Tyto obtíže odstraňuje způsob přípravy monokrystalů oxidů kovů s řízeným obsahem iontů železa do 10^{-3} hmot. % tažením z taveniny podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že surovina tavená v kelímku obsahuje alespoň $5 \cdot 10^{-4}$ hmot. % iontů železa, přičemž součet radiální a vertikální složky elektrických gradientů vzhledem ke směru tažení monokrystalů měřitelný elektricky izolovanými elektrodami v místech vzdálených nejvýše o $2/3$ poloměru hladiny taveniny od stykové linie krystal, tavenina a prostředí pěstovací pece, zmenšený o potenciál případné další elektrody, umístěné nad měřicími elektrodami a v oblasti, kde teplota je nejvýše o 300°C nižší než teplota tuhnutí taveniny a připojené k cizímu elektrickému zdroji, jehož opačný pól je připojen ke kelímku, je záporný.

Velikost a smysl příslušné složky elektrického gradientu se určí z měření v bodech na téže radiále nebo vertikále, vzdálených o jednotkovou délku jako hodnota nalezená v místě vzdálenějším od stykové linie krystal, tavenina a prostředí, zmenšená o hodnotu nalezenou v místě bližším této linii.

Atmosféra obsahující vzácný plyn umožňuje přitom přenos elektrického náboje. Příslušný elektrický gradient vzniká buďto samovolně jako následek teplotního gradientu, kde teplejší místa emitují elektrony a proto na nich vzniká oproti chladnějším místům náboj kladný, nebo může být opraven pomocí elektrody nebo elektrod připojených k cizímu elektrickému zdroji. Tyto elektrody musí ovšem být na místech dostatečně teplých, aby byla zaručena elektrická vodivost okolí.

Je-li součet obou složek gradientu záporný, převažuje emise elektronů z oblasti styku taveniny a krystalu do okolního plynu, takže se ionty železa oxidují a mohou se zabudovávat do rostoucího monokrystalu. Obsah železa v tavenině neklesá a dotace je téměř homogenní. V případě opačného, tj. kladného, součtu obou složek elektrického gradientu dochází v uvedené oblasti k dopadu elektronů. Ionty železa se redukuje až na kov, který z taveniny o vysoké teplotě těžké, respektive se slévá s kelímkovým kovem. Rostoucí monokrystal je potom prostý železa. Pokud tavenina obsahuje zároveň ionty molybdenu, nebo pokud je použit molybdenový kelímek, dochází při použití suché atmosféry k přednostnímu zabudovávání iontů

železa a číní-li jejich obsah v tavenině alespoň $2 \cdot 10^{-3}$ hmot. %, nezabudovávají se ionty molybdenu ve zjištětné míře.

Pouze při použití vlhké atmosféry, s obsahem větším než 10^{-3} obj. % H_2O , může se docílit současného zabudovávání iontů molybdenu i železa. Naopak pro růst monokrystalů, obsahujících jen ionty molybdenu je třeba tavit surovinu nejprve za působení celkové kladné elektrického gradientu po dobu 1 až 3 hodin a poté smysl gradientu změnit a pěstovat monokrystal.

Způsobem podle vynálezu lze tak řídit obsah iontů železa v monokrystalech oxidů kovů a tím i rozšířit aplikace těchto monokrystalů zejména v odvětvích, kde se využívá jejich luminiscenčních vlastností.

P ř í k l a d 1

Byly pěstovány monokrystaly korundu o průměru 70 mm Czochralského metodou tažením z taveniny obsahující 10^{-2} hmot. % iontů železa v molybdenovém kelímku o vnitřním průměru 80 mm. Jako ochranné atmosféry bylo použito směsi 98 obj. % argonu a 2 obj. % vodíku. Elektrický gradient nad taveninou byl měřen pomocí pohyblivého molybdenového drátu pokrytého s výjimkou konce sloušičím jako čidlo kyslíčnickem hlinitým, který byl na drát nanesen plasmovým hořákem. Úpravou teplotního pole byl ve vzdálenosti nejvýše 25 mm od stykové linie plynu, taveniny a krystalu ovlivněn elektrický gradient natolik, že vykazoval průměrné hodnoty radikální složky + 0,02 V/cm a vertikální složky - 0,04 V/cm.

Za těchto podmínek obsahovaly vypěstované monokrystaly korundu $6 \cdot 10^{-4}$ hmot. % iontů železa a méně než $2 \cdot 10^{-4}$ hmot. % iontů molybdenu, což představuje mez citlivosti použité spektrální metody. Při použití výchozí suroviny (taveniny) s obsahem iontů železa pod $2 \cdot 10^{-4}$ hmot. % obsahovaly vypěstované monokrystaly $8 \cdot 10^{-3}$ hmot. % iontů molybdenu a analyticky nezjištětné množství železa.

P ř í k l a d 2

Byly pěstovány monokrystaly yttritohlinitého granátu o průměru 25 mm Czochralského metodou tažením z taveniny za použití wolframového kelímku o vnitřním průměru 80 mm. Výchozí surovina obsahovala $5 \cdot 10^{-3}$ hmot. % iontů železa. Jako ochranné atmosféry bylo použito směsi 97 obj. % helia a 3 obj. % vodíku. Vzhledem k tomu, že použité teplotní pole vyvolávalo elektrický gradient, jehož obě složky byly kladné, železo ani molybden se do monokrystalu nezabudovávaly a obsah železa v tavenině po několika hodinách tavení poklesl na neměřitelně malou hodnotu. Elektrický gradient nad taveninou byl měřen stejným způsobem jako v příkladu 1.

Při nové tavbě stejné výchozí suroviny byl do výše 35 mm nad hladinu taveniny, kde teplota činila 1 820 °C, vložen izolovaný vodič o průměru 3 mm stočený do kruhu o průměru 40 mm, na který bylo vloženo napětí +2 V oproti ostatním dílům zařízení. Za těchto podmínek měly složky elektrického gradientu hodnotu +0,4 V/cm a +0,3 V/cm, takže součet složek činil +0,4 + 0,3 - (+2) = -1,3 V/cm a vypěstované monokrystaly yttritohlinitého granátu obsahovaly $8 \cdot 10^{-4}$ hmot. % iontů železa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy monokrystalů oxidů kovů s řízeným obsahem iontů železa do 10^{-3} hmot. % tažením z vlastní taveniny vyznačený tím, že surovina tavená v kelímku obsahuje alespoň $5 \cdot 10^{-4}$ hmot. % iontů železa, přičemž součet radiální a vertikální složky elektrických gradientů vzhledem ke směru tažení krystalu, měřitelný elektricky izolovanými elektrodami v místech vzdálených nejvýše o $2/3$ poloměru hladiny taveniny od stykové linie krystalu, taveniny a prostředí pěstovací pece, zmenšený o potenciál případné další elektrody, umístěné nad měřicími elektrodami v oblasti, kde teplota je nejvýše o 300°C nižší, než je teplota tuhnutí taveniny, a připojené k cizímu elektrickému zdroji, jehož opačný pól je připojen ke kelímku, je záporný.