



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 398 255 B**

PATENTSCHRIFT

(12)

(21) Anmeldenummer: 1780/92

(22) Anmeldetag: 4. 9.1992

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1994

(45) Ausgabetag: 25.11.1994

(51) Int.Cl.⁵ : **H01L 41/22**
C30B 7/10

(56) Entgegenhaltungen:

AT-PS 379831 US-PS4382840 US-PS4481069 US-PS4559208
US-PS4578146 US-PS4678535
JUMAS ET AL. "CRYSTAL GROWTH OF BERLINITE..." IM
JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH VOL. 80, NR. 1, JÄNNER 1987,
SEITEN 133-148

(73) Patentinhaber:

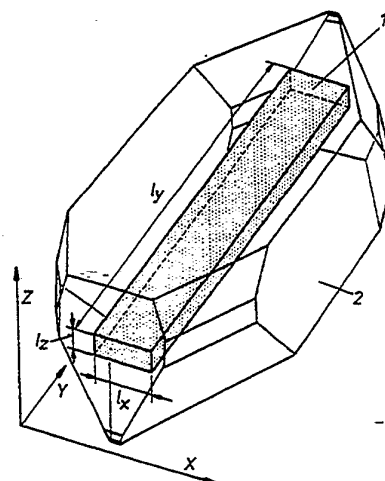
AVL GESELLSCHAFT FÜR VERBRENNUNGSKRAFTMASCHINEN
UND MESSTECHNIK MBH. PROF.DR.DR.H.C. HANS LIST
A-8020 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

KREML PETER W. DR.
GRAZ/RAGNITZ, STEIERMARK (AT).
VOBORSKY GABRIELE
GRAZ, STEIERMARK (AT).
POSCH UWE DIPL.ING.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
WALLNÖFER WOLFGANG MAG.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) HYDROTHERMALZUCHTVERFAHREN ZUM ZÜCHTEN VON GROSSEN KRISTALLEN ODER KRISTALLSCHICHTEN AUS EINEM METALLORTHOPHOSPHAT UNTER VERWENDUNG EINER KEIMPLATTE

(57) Zur Herstellung großer, qualitativ hochwertiger Kristalle oder Kristallschichten aus einem Metallorthophosphat, insbesondere GaPO_4 oder AlPO_4 , aus einer Zuchtlösung unter Verwendung einer Keimplatte, wird vorgeschlagen, daß in der Startphase des Zuchtverfahrens eine Keimplatte aus Alpha-Quarz (Alpha-SiO_2) in die Zuchtlösung eingesetzt wird, und daß der Zuchtlösung zumindest zur Bildung der ersten Kristallschicht auf der Quarzkeimplatte Fluoridionen (F^-) zugegeben werden.



AT 398 255 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Hydrothermalzuchtverfahren zum Züchten von großen Kristallen oder Kristallschichten aus einem Metallorthophosphat, insbesondere Galliumphosphat (GaPO_4) oder Aluminiumphosphat (AlPO_4), aus einer Zucht lösung unter Verwendung einer Keimplatte.

Einkristalle aus bestimmten Metallorthophosphaten, z.B. GaPO_4 oder AlPO_4 (auch als Berlinit bezeichnet), haben, insbesondere als piezoelektrische Kristalle, wegen der gegenüber Quarz für viele Anwendungen verbesserten Eigenschaften (z.B. bessere Hochtemperatureignung) in den letzten Jahren immer mehr Beachtung gefunden und es werden große Anstrengungen unternommen, um die Kristalle in technisch interessanten Mengen und Größen herzustellen. Die größte Schwierigkeit bei der Herstellung dieser Kristalle bereitet das Fehlen von natürlich gewachsenen Kristallen, aus denen wie bei Quarz große und qualitativ hochwertige Keimplatten für die Kristallzucht, welche hauptsächlich mit hydrothermalen Methoden durchgeführt wird, gewonnen werden können. Bei der Zucht aus der Schmelze (CZOCHEVSKY-Verfahren) erhält man diese Metallorthophosphate nicht in der gewünschten Kristallstruktur mit der kristallographischen Punktgruppe 32.

Die sukzessive Aufzucht von Metallorthophosphat-Kristallen aus zunächst nur kleinen Spontankristallen bereitet wegen der Neigung zur Zwillingsbildung an der Anwachsstelle große Schwierigkeiten und ist ein sehr zeitraubendes und mit nur geringer Erfolgsaussicht durchzuführendes Verfahren. Es wurden daher spezielle Methoden gesucht, mit denen man größere Keimplatten erhalten kann. So wurde z. B. in der US-PS 4,578,146 ein Verfahren zur Erzeugung großer Keimplatten durch das Aufzüchten von Kristallen aus aneinandergefügtten kleinen Keimplatten angegeben. Dieses Verfahren bringt zwar eine wesentliche Beschleunigung bei der Erzeugung großer Keimplatten, setzt jedoch die Existenz synthetisch erzeugter Metallorthophosphat-Kristalle voraus.

Der Erfindung liegt also die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit welchem die Züchtung qualitativ hochwertiger, großer Metallorthophosphat-Kristalle möglich ist.

Diese Aufgabe wird gemäß dieser Erfindung dadurch gelöst, daß in der Startphase des Zuchtverfahrens eine Keimplatte aus Alpha-Quarz ($\alpha\text{-SiO}_2$) in die Zuchtlösung eingesetzt wird, und daß der Zuchtlösung zumindest zur Bildung der ersten Kristallschicht auf der Quarzkeimplatte Fluoridionen (F^-) zugegeben werden, wobei unter Alpha-Quarz die in der kristallographischen Punktgruppe 32 kristallisierende, bis zu einer Temperatur von 573°C stabile Modifikation von Quarz zu verstehen ist.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß entgegen der bisherigen Ansicht Keimplatten aus Alpha-Quarz für die Kristallzucht von Metallorthophosphaten verwendet werden können, wenn der Zuchtlösung geringe Mengen von Fluoridionen zugesetzt werden. Da Keimplatten aus Quarz in vielen Formen und Größen relativ billig erhältlich sind, können mit dem neuen Verfahren auf einfache Weise große Orthophosphat-Kristalle hoher Güte hergestellt werden.

Als Funktionsprinzip ist folgender Mechanismus denkbar: Durch den Zusatz von Fluoridionen zur Zuchtlösung wird offenbar das Anwachsen von einkristallinen Metallorthophosphat-Schichten auf bestimmten Flächen von Alpha-Quarz ermöglicht.

Erfindungsgemäß ist es gemäß einer ersten Ausführungsvariante möglich, daß die Zucht bis zur Bildung eines Metallorthophosphat-Kristalls gewünschter Form und Größe in der mit Fluoridionen versetzten Zuchtlösung fortgesetzt wird.

In einer zweiten Ausführungsvariante des Verfahrens ist vorgesehen, daß die Kristallzucht nach Bildung einer epitaxialen Metallorthophosphat-Schicht auf der Keimplatte beendet wird und daß die mit einer Metallorthophosphat-Schicht versehene Keimplatte als Keimplatte in einem beliebig anderen, bekannten Verfahren zur Züchtung von Metallorthophosphat-Kristallen verwendet werden kann. Ein derartiges Verfahren besteht im wesentlichen aus 2 Schritten. 1. Schritt: Epitaxie auf Quarz, 2. Schritt: Züchten des restlichen Einkristallbereiches mit einem anderen Verfahren.

Die Fluoridionen können erfindungsgemäß in der Form von 0.01 bis 10 Gewichtsprozent Ammoniumfluorid (NH_4F) oder Ammoniumhydrogendifluorid ($(\text{NH}_4)\text{HF}_2$) in die Zuchtlösung eingebracht werden. Es ist jedoch auch möglich, daß die Fluoridionen in der Form von Flußsäure (HF), Lithium-, Natrium-, oder Kaliumfluorid (LiF , NaF oder KF) in die Zuchtlösung eingebracht werden.

Besonders vorteilhaft wird das neue Verfahren als Hydrothermalzuchtverfahren durchgeführt, wobei die Kristallzucht in geschlossenen Gefäßen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur erfolgt.

Insbesondere ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß eine Zuchtlösung aus mit dem Metallorthophosphat übersättigter 2 bis 15 molarer Phosphorsäure (H_3PO_4) verwendet wird und die Kristallzucht bei Temperaturen über 150°C , vorzugsweise 180 bis 240°C , betrieben wird.

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsvariante sieht vor, daß Keimplatten aus Alpha-Quarz eingesetzt werden, deren größte Fläche im wesentlichen senkrecht zur optischen Achse (z- oder c-Achse) der Quarzplatte ausgerichtet ist.

Ein qualitativ besonders gutes Aufwachsen wird auf Quarzflächen senkrecht zur optischen Achse des Quarzkristalles, den sogenannten z-Flächen, erzielt. Auch auf x-Flächen, also Flächen welche senkrecht zur elektrischen Achse (x-Achse) des Quarzkristalls stehen, können in der genannten Züchtlösung Metallorthophosphate auf Quarz aufwachsen.

- 5 Obwohl der wichtigste Vorteil dieses Verfahrens in der Möglichkeit Keimplatten aus Quarz einzusetzen liegt, zeigt sich jedoch auch, daß größere Wachstumsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig verbesserter Kristallqualität erzielt werden können. So ist es überraschend, daß das auf Quarz aufgewachsene Kristallmaterial aus z.B. Galliumphosphat (GaPO_4) zwillingsfrei ist, was nur sehr selten bei Spontankristallen aus GaPO_4 oder gar bei der Weiterzucht von Ga-Orthophosphat auf Keimplatten aus GaPO_4 beobachtet wird.
- 10 Dies steht im Widerspruch zur allgemeinen Annahme, daß ein einkristallines Material am störungsfreiesten auf Keimplatten aus dem gleichen Material wächst.

Weiters können aus dem Metallorthophosphat-Kristall unter Vermeidung der Quarz-Keimplatte Metallorthophosphat-Keimplatten geschnitten werden, welche in einem beliebigen anderen, bekannten Verfahren zur Züchtung von Metallorthophosphat-Kristallen verwendet werden.

- 15 Von Vorteil ist es dabei insbesondere, daß aus den Metallorthophosphat-Kristallen Keimplatten geschnitten werden, deren größte Fläche im wesentlichen senkrecht zur elektrischen Achse (x-Achse) des Metallorthophosphat-Kristalls stehen.

- Für besonders anspruchsvolle Zwecke, bei denen eine sehr geringe Versetzungsdichte im einkristallinen Bereich gefordert wird, ist daher folgendes 2-Schrittverfahren sinnvoll: 1. Schritt: Bilden einer ersten Kristallschicht des Metallorthophosphates auf der Quarzkeimplatte unter Zusatz von Fluoridionen und Weiterzucht im gleichen, oder in einem anderen Medium. 2. Schritt: Aus den so gewonnenen Kristallen werden x-Keimplatten, das sind Keimplatten mit der Hauptfläche senkrecht zur elektrischen Achse (x-Achse) geschnitten, welche in einem geeigneten Medium (z.B. einer mit dem Metallorthophosphat übersättigten Schwefelsäurelösung (H_2SO_4), oder einer übersättigten Mischlösung aus Phosphor- (H_3PO_4) und Schwefelsäure (H_2SO_4)) zu den endgültig für die Verwendung vorgesehenen Kristallen weitergezüchtet werden. Da
- 20 der auf der x-Fläche aufwachsende Teil eine besonders geringe Versetzungsdichte aufweist, wird dadurch die oben gestellte Forderung nach geringer Versetzungsdichte in diesem Kristallbereich erfüllt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Zeichnungen näher erläutert. Die Fig. 1 und 2 zeigen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Metallorthophosphat-Kristalle.

- 30 Fig. 1 zeigt eine typische quaderförmige Keimplatte 1 aus Quarz, mit den Längenrelationen $l_y > l_x > l_z$ und den darauf aufgewachsenen Metallorthophosphat-Kristall 2 im Koordinatensystem x,y,z zur Festlegung der Kristallachsen. In Fig. 2 ist ebenfalls die Keimplatte 1 aus Quarz und der aufgewachsene Kristall 2 aus dem Metallorthophosphat dargestellt. Mit den Bezugszeichen 3 und 4 sind daraus gewinnbare x-Keimplatten für die Züchtung speziell versetzungsfreier Metallorthophosphat-Kristalle gekennzeichnet.

- 35 Beispiel zur Herstellung eines Galliumphosphat-Einkristalls:

Löst man z.B. in einer etwa 12 molaren Phosphorsäure (H_3PO_4) 7 Gewichtsprozent Galliumphosphat (GaPO_4) und etwa 1 Gewichtsprozent Ammoniumfluorid (NH_4F), und bringt in diese Lösung eine Keimplatte aus Alpha-Quarz und erhöht die Temperatur über 150°C , etwa bis 180°C oder 240°C , dann erhält man nach mehreren Tagen einen auf der Keimplatte aufgewachsenen GaPO_4 -Einkristall mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von ca. 0.2 mm/Tag in der z-Richtung.

40

Patentansprüche

- 45 1. Hydrothermalzuchtverfahren zum Züchten von großen Kristallen oder Kristallschichten aus einem Metallorthophosphat, insbesondere Galliumphosphat (GaPO_4) oder Aluminiumphosphat (AlPO_4), aus einer Zuchtlösung unter Verwendung einer Keimplatte, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Startphase des Zuchtverfahrens eine Keimplatte aus Alpha-Quarz ($\alpha\text{-SiO}_2$) in die Zuchtlösung eingesetzt wird, und daß der Zuchtlösung zumindest zur Bildung der ersten Kristallschicht auf der Quarzkeimplatte Fluoridionen (F^-) zugegeben werden.
- 50 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fluoridionen in der Form von 0.01 bis 10 Gewichtsprozent Ammoniumfluorid (NH_4F) oder Ammoniumhydrogendifluorid ($(\text{NH}_4)\text{HF}_2$) in die Zuchtlösung eingebracht werden.
- 55 3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fluoridionen in der Form von Flußsäure (HF), Lithium-, Natrium-, oder Kaliumfluorid (LiF , NaF oder KF) in die Zuchtlösung eingebracht werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Zuchtlösung aus mit dem Metallorthophosphat übersättigter 2 bis 15 molarer Phosphorsäure (H_3PO_4) verwendet wird und die Kristallzucht bei Temperaturen über $150^\circ C$, vorzugsweise 180 bis $240^\circ C$, betrieben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zucht bis zur Bildung eines Metallorthophosphat-Kristalls gewünschter Form und Größe in der mit Fluoridionen versetzten Zuchtlösung fortgesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kristallzucht nach Bildung einer epitaxialen Metallorthophosphat-Schicht auf der Keimplatte beendet wird und daß die mit einer Metallorthophosphat-Schicht versehene Keimplatte als Keimplatte in einen beliebigen anderen, bekannten Verfahren zur Züchtung von Metallorthophosphat-Kristallen verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß Keimplatten aus Alpha-Quarz eingesetzt werden, deren größte Fläche im wesentlichen senkrecht zur optischen Achse (z- oder c-Achse) der Quarzplatte ausgerichtet ist.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

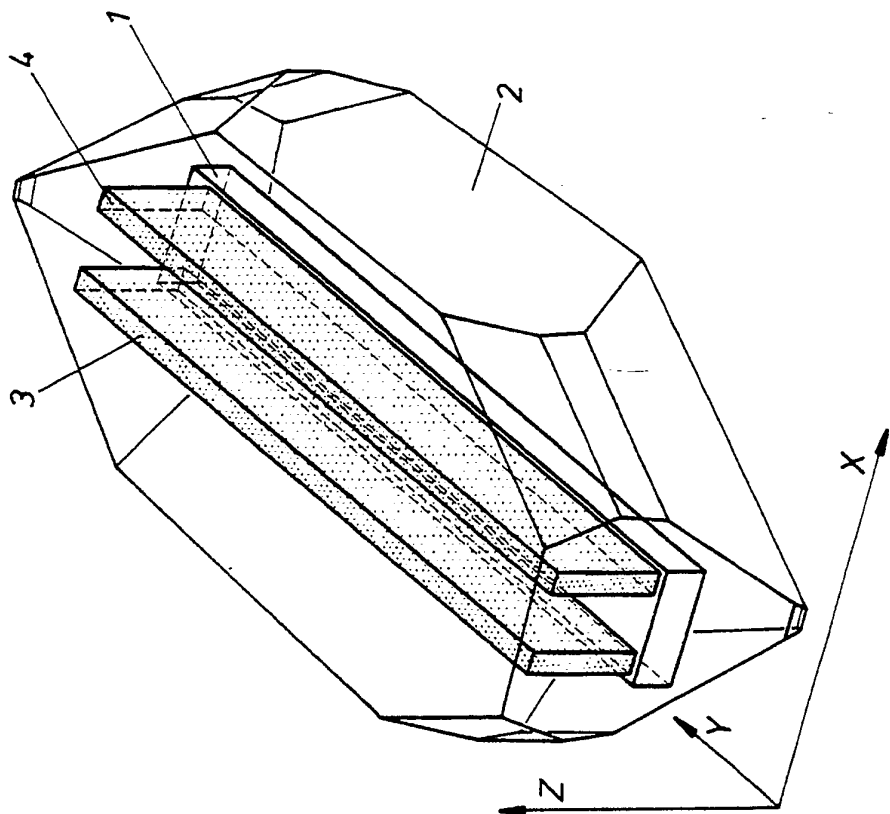


Fig. 2

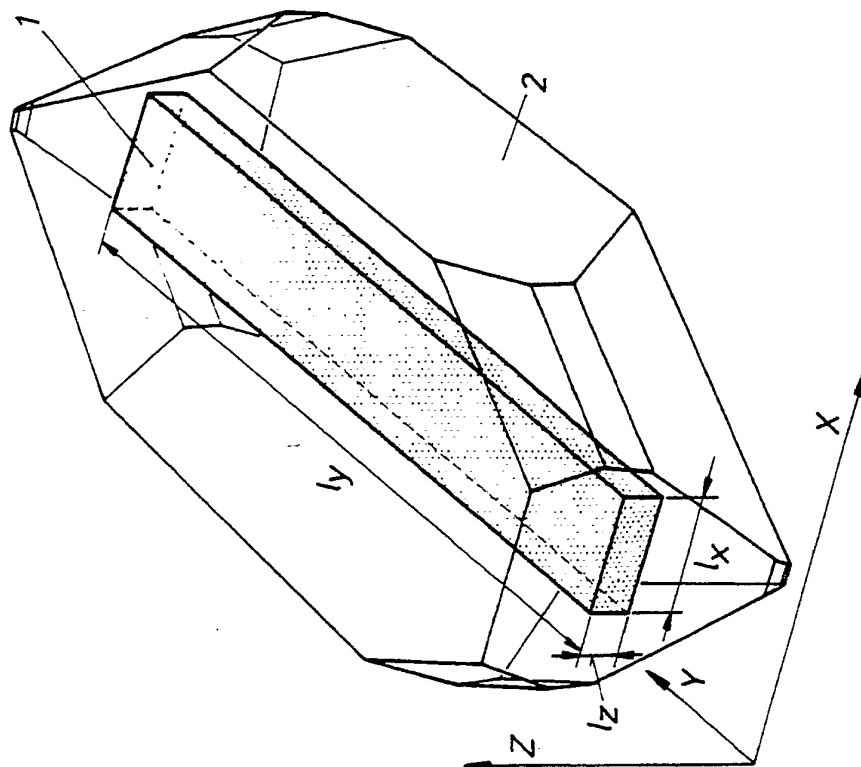


Fig. 1