



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199 783

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 14 03 78

(21) PV 1607-78

(32)(31)(33) Právo přednosti od 21 04 77

(WP B 01 J/198 515)

Německá demokratická republika

(51) Int. Cl. B 01 J 17/18

C 30 B 15/00

(40) Zveřejněno 31 10 79

(45) Vydáno 01 12 82

(75)

Autor vynálezu GERNAND MARTIN, JENA (NDR)

1

(54) Způsob pěstování jednodoménových krystalů niobátu lithného z taveniny

Vynález se týká způsobu pěstování jednodoménových krystalů niobátu lithného z taveniny metodou Czochralského. Pod označením niobát lithný se rozumí jak stechiometrické množství lithiumniobátu (LiNbO_3) a $\text{Li}_2\text{O}(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ - poměr 50 : 50 % molárním, tak také nestechiometrické množství krystalické složeniny s podílem 48 až 51 % molárních kyslíčků lithného Li_2O .

Na základě ferroelektrického charakteru niobátu lithného se jednodoménové krystaly vyznačují v důsledku své silné interakce s elektromagnetickými poli vynikajícími elektrooptickými a nelineárně optickými vlastnostmi. Kromě toho má niobát lithný velmi dobré piezoelektrické koeficienty. Ve spojení s jeho velmi dobrou spektrální propustností, 0,4 až 4,5 μm , vyžadovaly stavební prvky z jednodoménového niobátu lithného velmi velký zájem při použití ve velké řadě optických přístrojů k amplitudové, fázové nebo frekvenční modulaci elektromagnetického záření nebo jako násobiče kmitočtu, popřípadě parametrických oscilátorů.

Je známo, že se krystaly niobátu lithného pěstují z taveniny metodou Czochralského (J. Amer. Ceram. Soc. 48, 112/1965; Kristallografija (rus./ 10, 268/1965/). Bylo zjištěno, že takto vyrobené krystaly vykazují strukturu multidomátů (Appl. Phys. Lett. 6, 228/1965). U domén jde o oblasti s různými směry elektrické polarizace, nastavující se spontánně u ferroelektrických látek (K. Th. WILKE, Methoden der Kristallzüchtung, WEB Deutscher

189 783

Verlag der Wissenschaften Berlin, 1973, s. 832). Hranice domén ovlivňují značně optické vlastnosti, například rozptylem světla. Z toho pramení velký zájem odstranit tyto vady struktury a vyrobit velké, jednodoménové, opticky homogenní krystaly. V rámci výzkumných prací tohoto se týkajících bylo zjištěno, že podmínky, za kterých se pěstují krystaly niobátu lithného z taveniny, mají silný vliv na doménovou strukturu krystalů. (K. Th. WILKE, a.a.O s. 834/835: Brit. J. Appl. Phys. 18, 1709 / 1967). Proto je realizace jednodoménoových krystalů spojena u známých způsobů pěstování s přidavnými technologicko-aparaturními opatřeními.

Podle stavu techniky se jednodoménové krystaly lithiumniobátu získají, když se pěstování z taveniny provádí metodou Czochralského v elektrickém poli, přiloženém zvenčí (pólování). K tomuto účelu se během pochodu pěstování udržuje průtok proudu mezní plochou mezi rostoucím krystalem a taveninou konstantní a rovněž již pěstovaný krystal je podroben průtoku tohoto proudu v rozmezí 1000 až 1200 °C, až do těsné blízkosti pod jeho Curieův bod.

Dále je známa varianta tohoto způsobu pólování krystalů niobátu lithného, při níž se již vypěstované vícedoménové krystaly niobátu lithného temperují v elektrickém poli mezi 1000 až 1200 °C (DAS 1 667 866; USA patentový spis 3 418 086; J. Phys. Solids 27, str. 990,992 a 1020/1966/; J. Crystal. Growth 19, str. 46 /1973/).

Obě tyto známé možnosti výroby jednodoménové struktury v krystalech niobátu lithného mohou být také použity kombinovaně v dvoustupňovém procesu (Jap. J. Appl. Phys. 6 , str. 151 /1967/).

Ke stavu techniky patří dále způsoby přidávání dotovacích přísad do taveniny, například 0,1 až 5 % atomárních kysličníku molybdenového nebo wolframového (MoO_3 ; WO_3), vztaženo na obsah niobu, aby se tak při dodržení přesně definovaných podmínek pěstování a za přísady obzvláště čistých výchozích látek dospělo k jednodomým krystalům niobátu lithného (App. Phys. Lett. 7, str. 70 /1965/; USA patentový spis 3 446 603).

Dále jsou známy pokusy dosáhnout pomocí speciálních tolerancí orientace krystalizačních zárodků ve vztahu ke krystalografickým osám jednodoménové struktury krystalů niobátu lithného, přičemž se používají i kombinace s ostatními již zmíněnými způsoby, náležejícími ke stavu techniky, pro stabilizaci jednodoménohosti (USA patentový spis 3 446 603; NDR výlučný patent 67 973).

Konečně je znám způsob udržet pomocí odporového topení, použitého k ohřívání vsázky, taveniny mezi zárodečnými krystaly a taveninou, popřípadě platinovým kelímkem konstantní elektrické spojení nakrátko, aby se takto dosáhlo jednodoménové struktury rostoucích krystalů bez působení vnějšího elektrického pole. Za tímto účelem je zárodečný krystal elektricky vodivě spojen ve svém držáku s platinovým kelímkem pře tažnou osu Czochralski-eho zařízení (NDR výlučný patent 67 973).

Nedostatek všech známých způsobů spočívá v tom, že vyžadují značný přidavný technicko-aparaturní náklad, který komplikuje technologii pěstování a kromě toho ovlivňuje kvalitu krystalů. Tak je například při pólování zvýšené nebezpečí zlomení krystalu na katodě, které je často spojeno se zbarvováním, jež se nedá odstranit (NDR výlučný patent 67 973).

Další ovlivnění vlastností krystalů niobátu lithného je možné v důsledku nebezpečí vdifundování materiálu elektrod, zejména na straně anody (J. Phys. Chem. Solids 27 , str. 992 /1966/). Také speciální krystalografické tolerance orientace, na které se až dosud pohlíželo jako na nezbytné, způsobují dodatečný náklad (USA patentový spis 3 446 603).

Další nedostatek způsobů patřících ke stavu techniky spočívá v tom, že přes dodatečný technologický a aparaturní náklad jsou uvnitř krystalů větší nebo menší oblasti rozděleny hranicemi domén a tím je velmi značně omezen užitý objem krystalů niobátu lithného (Brit. J. Appl. Phys. 18, str. 1712 /1967/; Jap. J. Appl. Phys. 6, str. 151 /1967/; USA pat. spis 3 446 603, příklad 1, NDR výlučný patent 67 973; DAS 1 667 866, zejména příklad 1 a 3).

Cíl vynálezu spočívá v odstranění nedostatků známých způsobů. Má se dosáhnout toho, aby se realizace jednodoménové struktury dosáhlo bez přídavného technicko-aparaturního nákladu nutného podle dosavadních znalostí.

Kromě toho se má jednodoménová struktura zajistit po celé užité délce krystalu během celého procesu pěstování a v hotovém krystalu niobátu lithného.

Vycházejí ze způsobu pěstování krystalů podle Czochralského je úkolem vynálezu uvést jednoduchý způsob pěstování jednodoménových krystalů niobátu lithného z taveniny.

Vynález vychází ze základní skutečnosti, že způsoby realizace jednodoménové struktury krystalů podle dosavadních poznatků a přídavná opatření nejen komplikují proces pěstování krystalů niobátu lithného, nýbrž mohou i ovlivnit negativně kvalitu krystalu, například s ohledem na optickou homogenitu a transmisii. Kromě toho není zaručena jednodoménová struktura po celé užité délce krystalu.

S překvapením bylo zjištěno, že v protikladu k dosud obecně převládající nauce mohou být jednodoménové krystaly niobátu lithného pěstovány z taveniny pomocí metody Czochralského minimálně do délky 75 až 80 mm a průměru 25 až 30 mm bez přídavného aparaturního a technologického nákladu.

Volba atmosféry pěstování nemá přitom žádný vliv na jednodoménovou strukturu.

Podstata způsobu pěstování jednodoménových krystalů lithiumniobátu z taveniny pomocí zárodečného krystalu, který je s malým sevřením a malým pnutím upevněn v držáku krystalu, spojeném s tažnou osou zařízení pro pěstování krystalů, za neustálého, současného otáčení a zdvihání, spočívá v tom, že zárodečný krystal je upevněn v elektricky nevodivém držáku.

Dále je způsob podle vynálezu vysvětlen pomocí příkladu provedení a příslušného výkresu.

Příklad provedení

Používá se metoda pěstování krystalů podle Czochralského. V kelímku 1 z ušlechtilého kovu (například platiny), který je v keramickém obalu 2 pro rovnoměrné rozdělení tepla a tepelnou izolaci, se udržuje tavenina 3 niobátu lithného asi 5 až 10 °C nad teplotou tání (t.t. 1253 °C). Zahřívání taveniny 3 v kelímku 1 se provádí vysokofrekven-

199 783

čím indukčním ohřevem nebo odporovým vytápěním 4. C-orientovaný zárodečný krystal 5 je upnut v držáku 6 zárodečného krystalu 5, který má objímku 7 z kovů odolných vůči vysokým teplotám, popřípadě ze slitin takovýchto kovů, a tyč 8 z elektricky nevodivé vysokoteplotní keramiky o průměru 5 až 15 mm a délce 150 až 250 mm. Za tím účelem se zárodečný krystal 5 upevní s malým přitlačením a malým upnutím v objímce 7 držáku 6 zárodečného krystalu 5. Objímka 7 je ze své strany upevněna pomocí bajonetové připojky na elektricky nevodivé keramické tyči 8, spojené s neznázorněnou tažnou osou.

Polarita a orientace c- zárodečného krystalu 5 nejsou kritické.

Poté co byl zárodečný krystal 5 ponořen několika milimetry do taveniny 3 niobátu lithného, pěstuje se rostoucí krystal 2 niobátu lithného za stálého otáčení (5 až 30 ot. za min.) a současného zvihání ve svislém směru (1 až 5 mm/h). Otáčení a zvihání jsou znázorněny šipkami 16 a 17.

Nejdříve vzniká na mezní ploše 13 mezi krystalem 2 a taveninou 3 při probíhající krystalizaci parciální elektrická oblast 10 rostoucího krystalu 2. Uvolněné krystalizační teplo se z větší části uvede rostoucím krystalem 2, neboť se zabrání každému dodatečnému ochlazení krystalu 2 a držáku 6 krystalu 2.

Během růstu krystalu 2 se vytváří v souladu s parametry pěstování a aparaturními možnostmi Czochralského zařízení v rostoucím krystalu 2 svislý teplotní gradient, který v případě niobátu lithného vede k tomu, že z oblasti 10, zprvu částečně elektrické, vzniká při projití Curieho teplotní hladinou 11 (1210 °C) ferroelektrická oblast 12 za vytváření a nepřetržitého zachování jednodoménné struktury krystalů 2.

Výška hranice teplotní hladiny 11 mezi částečně elektrickou oblastí a ferroelektrickou oblastí (Curieho teplotní hladina) nad plochou taveniny 14 se řídí velikostí svislého teplotního gradientu, který se může dodatečně ovlivnit pomocí přídavného topného zařízení 15.

Například při svislém teplotním gradientu 10 °C/cm až 50 °C/cm leží tato mezní hladina 11 ve výšce 40 až 10 mm nad povrchem 14 taveniny 3. Po ukončeném pěstování se krystal 2 zbaví taveniny 3 a ochladí se na teplotu místnosti, a to zpočátku rychlostí pohybující se mezi 10 až 50 °C/h, později rychlostí větší, takže po 10 až 20 hodinách se dosáhne teploty místnosti.

Tímto pěstováním se získávají vždy jednodoménné krystaly, jejichž (+) polarita je řízena k zárodečnému krystalu a (-) polarita k tavenině 3. Tato polarizace vzniká vždy ihned po začátku pěstování, když ochlazující se krystal má nižší teplotu, než Curieův bod (1210 °C), a udrží se nerušená v celém krystalu. Pouze povrchová vrstva o síle maximálně 0,5 mm, nepoužitelná v žádném případě pro krystal, má po ukončení pěstování, právě tak jako u způsobů známých ze stavu techniky, strukturu multidoménnou. Volba atmosféry pěstování nemá pro úspěch způsobu podle vynálezu žádný význam.

Účinek tvořící základ vynálezu se vysvětluje tím, že elektricky izolující držák zárodečných krystalů ovlivňuje zřejmě příznivě stabilizaci vnitřního elektrického pole, jehož účinkem je zaručena konstantní polarita a tím jednodoménná struktura během pěstování.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob pěstování jednodoménových krystalů lithiurniobátu z taveniny pomocí zárodečného krystalu, který je s malým sevřením a malým pnutím upevněn v držáku krystalu, spojeném s tažnou osou zařízení pro pěstování krystalů, za neustálého stálého otáčení a zdvihání, vyznačující se tím, že zárodečný krystal je upevněn v elektricky nevodivém držáku.

1 výkres

