



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203604
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 11 10 78
(21) (PV 6597-78)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 03 83

(51) Int. Cl.³
C 30 B 15/04
C 30 B 29/20

(75)

Autor vynálezu

KVAPIL JIŘÍ ing. CSc., KVAPIL JOSEF ing. CSc., TURNOV
PERNER BOHUMIL ing. CSc., OHRAZENICE, JINDRA JOSEF ing.,
TURNOV, MÁNEK BŘETISLAV ing., KOBEROVY, FILIP JOSEF,
MALÁ SKÁLA a VITAMVÁS ZDENĚK ing., LIBEREC

(54) Způsob řízení dotace korundových monokrystalů ionty molybdenu

1

Vynález se týká způsobu řízení dotace korundových monokrystalů ionty molybdenu, nebo přesněji zamezení nebo umožnění vstupu molybdenových iontů do mřížky korundových monokrystalů, pěstovaných z vlastní taveniny z molybdenového kelímku.

Monokrystaly kovových kysličníků nacházejí stále širší uplatnění v technické praxi. Jsou to zejména monokrystaly korundu nebo monokrystaly složené z více druhů kovových kysličníků, obsahujících jako základní součást kysličník hlinitý, respektive hlinité ionty, jako například yttritohlinitý granát $Y_3Al_5O_{12}$. Pro určité druhy aplikace se ukázalo výhodným použití těchto monokrystalů s příměsí iontů molybdenu vázaných v krystalové mřížce. Příprava dokonalých krystalů tohoto typu je však mimořádně obtížná. Yttritohlinitý granát s příměsí iontů molybdenu lze připravit tažením z taveniny, obsažené v molybdenovém kelímku pod slabě redukční ochrannou atmosférou, obsahující malé množství vodní páry, avšak pro pěstování monokrystalů korundu s příměsí molybdenu tento způsob nevyhovuje, protože se získá krystal zakalený vyloučenou cizí fází. Pěstování v axidační atmosféře rovněž neumožňuje získat krystaly s příměsí molybdenu, protože sloučeniny molybdenu se za těchto podmínek

2

rozkládají, respektive těkají. Naopak při pěstování ve vakuu nebo pod ochrannou atmosférou, obsahující vzácný plyn, popřípadě s příměsí vodíku a za použití molybdenových kelímků, obsahují krystaly korundu vždy kolísavé množství iontů molybdenu.

Zmíněné obtíže odstraňuje způsob řízení dotace korundových monokrystalů ionty molybdenu tažením z vlastní taveniny, jehož podstata spočívá v tom, že tavenina je obsažena v molybdenovém kelímku, přičemž pro zamezení dotace ionty molybdenu upraví se teplotním polem nad taveninou součet radiální a vertikální složky elektrického gradientu, vzniklý jako důsledek gradientu teploty, vzhledem ke směru tažení krystalu, měřitelný elektricky izolovanými elektrodami v místech vzdálených nejvýše o 2/3 poloměru hladiny taveniny od stykové linie krystal/tavenina a prostředí pěstovací pece tak, aby byl kladný nebo nulový a pro umožnění dotace molybdenovými ionty tak, aby tento součet byl 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 té-

to linii. Pěstování může probíhat jak ve vakuu, tak pod ochrannou atmosférou, obsahující větší podíl vzácného plynu, protože v těchto prostředích je možný přenos elektrického náboje. Příslušný elektrický gradient v těchto prostředích vzniká „samovolně“ jako důsledek gradientu teplotního, kde teplejší místa emitují elektrony, a proto na nich vzniká oproti chladnějším místům kladný náboj.

Jestliže je uvedený součet obou složek gradientu záporný, převažuje z taveniny v blízkosti jejího styku s krystalem emise elektronů do prostředí a tím se ionty molybdenu přítomné v tavenině oxidují, což má za následek jejich zmenšení tak, že se mohou zabudovat do mřížky korundu. Množství zabudovaného molybdenu je ovšem ještě závislé například na proudění taveniny a podobně, ale nutnou podmínkou zůstává udržení obou složek elektrických gradientů v prostředí nad taveninou na takových hodnotách, aby jejich součet byl záporný, protože jinak by v blízkosti fázového rozhraní docházelo k absorpci elektronů v tavenině, čímž by se ionty molybdenu udržely na nízké valenci, eventuálně by došlo až k jejich redukci na elementární molybden. Ke stejnému jevu dochází i v případě, kdy součet obou složek gradientu je nulový.

Způsobem podle vynálezu lze tak připravit monokrystaly korundu s obsahem iontů molybdenu nebo monokrystaly zcela prosté molybdenu, což umožňuje dále rozšířit aplikace tohoto všestranně důležitého materiálu.

Příklad 1

Byly pěstovány monokrystaly korundu o $\varnothing$ 30 mm Czochralského metodou tažením z taveniny v molybdenovém kelímku o vnitřním $\varnothing$ 80 mm. Jako ochranné atmosféry bylo použito směsi 98 % objemových argonu a 2 % objemových vodíku. Elektrický gradient nad taveninou byl měřen pomocí pohyblivého molybdenového drátu, pokrytého

s výjimkou konce, sloužícího jako čidlo, kysličníkem hlinitým, který byl na drát nanesen plazmovým hořákem. Úpravou teplotního pole byl ve vzdálenosti nanejvýše 25 mm od stykové linie plyn, tavenina a krystal ovlivněn elektrický gradient natolik, že vykazoval průměrné hodnoty radiální složky + 0,02 V/cm a vertikální složky — 0,04 V/cm. Za těchto podmínek obsahovaly vypěstované monokrystaly korundu 0,008 % hmotnostních molybdenů. Při dokonalém zastínění prostoru, do něhož byl monokrystal tažen, klesly obě složky elektrického gradientu na nulovou hodnotu a krystaly, vypěstované za těchto podmínek, neobsahovaly molybden žádný.

Příklad 2

Uprostřed molybdenového kelímku o $\varnothing$ 24 mm a výšce 30 mm byl uspořádán molybdenový dutý váleček o vnějším $\varnothing$ 6 mm a vnitřním $\varnothing$ 4,5 mm, opatřený vertikálními kapilárními otvory tak, že jeho horní okraj přesahoval o 5 mm nad horní okraj kelímku. Při tažení korundu z taveniny v tomto kelímku, vzlínala tavenina kapilárami až na horní konec válečku. Přiložením zárodka k tavenině, vystupující z kapilár a tažením vertikálním směrem byly pak pěstovány korundové monokrystaly tvaru trubic o vnějším $\varnothing$ 6 mm a vnitřním $\varnothing$ 4,8 mm. Bylo pěstováno ve vakuu 10^{-4} Pa.

Elektrický gradient ve vzdálenosti nejvýše 8 mm od horního vnějšího okraje válečku činil u vertikálního gradientu — 0,04 V/cm a u radiálního gradientu + 0,055 V/cm. Měření elektrického gradientu bylo prováděno stejně jako v příkladu 1. Za těchto podmínek neobsahovaly vypěstované monokrystaly žádný molybden.

Při úpravě stínění pěstovací pece bylo vytvořeno takové teplotní pole, že vertikální elektrický gradient činil — 0,12 V/cm a radiální elektrický gradient činil + 0,03 V/cm. Vypěstované krystaly obsahovaly nyní 0,002 procenta hmot. molybdenu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob řízení dotace korundových monokrystalů ionty molybdenu tažením z vlastní taveniny, vyznačený tím, že tavenina je obsažena v molybdenovém kelímku, přičemž pro zamezení dotace ionty molybdenu upraví se teplotním polem nad taveninou součet radiální a vertikální složky elektrického gradientu, vzniklý jako důsledek gradientu

teploty, vzhledem ke směru tažení krystalu, měřitelný elektricky izolovanými elektrodami v místech vzdálených nejvýše o 2/3 poloměru hladiny taveniny od stykové linie krystal/tavenina a prostředí pěstovací pece tak, aby byl kladný nebo nulový a pro umožnění dotace molybdenovými ionty tak, aby tento součet byl záporný.