



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 171

(21) PV 2676-88.F
(22) Přihlášeno 20 04 88

(40) Zveřejněno 12 01 89
(45) Vydáno 15 03 91

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.⁴
C 30 B 29/16
C 30 B 29/20

(75)
Autor vynálezu

PERNER BOHUMIL, ing., CSc., OHRAZENICE
KVAPIL JIŘÍ, ing., DrSc., TURNOV
KVAPIL JOSEF, ing., CSc., TURNOV
HORÁK JIŘÍ, DOUBRAVICE

(54)

Způsob pěstování monokrystalů oxidových materiálů se sníženým obsahem strukturálních a optických defektů

(57) Způsob pěstování monokrystalů oxidových materiálů se sníženým obsahem optických a strukturálních defektů tažením z taveniny, zejména monokrystalů granátu a perovskitu, vhodných pro laserové výbrusy za pomoci automatického programovatelného zařízení pro kontrolu přírůstku hmotnosti krystalu tak, že objemové přírůstky monokrystalu dV_1 za čas $d\tau_1$ během rozšiřování monokrystalů od zárodků do 70 až 100% největšího průměru se udržují podle vztahu:

$$\frac{dV_1}{d\tau_1} = \frac{2\pi \cdot v_t^3 \cdot t_q^2 \frac{A}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}} \cdot \tau_1 \quad (1)$$

a po dosažení konečného průměru D jsou udržovány podle lineárního vztahu:

$$\frac{dV_2}{d\tau_2} = \frac{\pi D^2 \cdot v_t}{4 \sin \frac{\alpha}{2}} \cdot \tau_2 \quad (2)$$

kde dV_1 a dV_2 jsou objemové přírůstky; τ_1 je čas v intervalu od počátku tažení po dosažení konečného průměru krystalu D ; úhel α je vrcholový úhel kužele fázového rozhraní krystal/tavenina v rozmezí 50° až 180° ; A je vrcholový úhel kuželovitěho rozšiřování monokrystalu v rozmezí 5° až 90° ; v_t je nastavená rychlost tažení; τ_2 je čas v intervalu od dosažení konečného průměru krystalu D po ukončení růstu.

Vynález se týká způsobu řízeného pěstování monokrystalů oxidových materiálů se sníženým obsahem strukturních a optických defektů tažením z taveniny, zejména monokrystalů granátu a perovskitu.

Pěstování monokrystalů uvedených typů oxidových materiálů tažením z jejich taveniny je průmyslově nejvíce užívanou metodou. Růst probíhá tak, že zárodek monokrystalů daného materiálu ve formě orientované tyčinky, rotující okolo své vertikální osy se nasadí při rovnovážné teplotě do taveniny a potom se vhodnou rychlostí táhne vzhůru. Přitom se snižuje teplota taveniny, takže dochází k postupnému rozšiřování monokrystalu až na konečný průměr, který je požadován a který se potom zachovává, aby monokrystal měl tvar co nejvíce válcovitý. Spojení zárodka s monokrystalem a rychlost rozšiřování monokrystalu na konečný průměr, která může být definována vrcholovým úhlem kužele beta, mají velmi významný vliv na jakost vypěstovaného monokrystalu. V místě spojení zárodka s monokrystalem vzniknou většinou strukturní defekty, které je třeba ve fázi rozšiřování monokrystalu eliminovat, aby nezasáhly do jeho válcové části. To se uskuteční postupným vyklínováním defektů kolmo na kuželovité fázové rozhraní, které se u většiny monokrystalů, zejména těch, které jsou propustné pro záření, vytvoří při, respektive po nasazení zárodka, v důsledku odvodu tepla zárodkem a později vytaženým monokrystalem. Tvar kuželovitého fázového rozhraní charakterizuje vrcholový úhel kužele alfa, který závisí v zásadě na optických vlastnostech taveniny a monokrystalu, teplotě tavení, teplotních gradientech v tavenině a monokrystalu a rotační rychlosti monokrystalu. Za vhodných podmínek, zejména při vyšších rotačních rychlostech, dochází zpravidla po rozšíření monokrystalu na požadovaný průměr, respektive již při rozšíření na průměr požadovanému průměru válcové části blízký, k zvratu kuželovitého fázového rozhraní na ploché, což je často spojeno s nekontrolovatelným vertikálním zrychlením růstu a vznikem strukturních a optických defektů, které zhoršují jakost monokrystalu. Za jiných podmínek, zejména při nízkých rotačních rychlostech k zvratu nedochází a monokrystal zachovává po celou dobu, i ve válcové části, kuželovitě vypuklé fázové rozhraní. Úhel α se během růstu mění vlivem změn: odvodu tepla, teplotních gradientů a proudění taveniny v důsledku růstu monokrystalu.

Z uvedeného vyplývá, že při růstu krystalů uvažovaných typů je objemová rychlost růstu zejména v nejchoulostivější počáteční fázi nestabilní, což vede ke vzniku a zachování strukturních defektů. Při manuální kontrole procesu lze jen při velké zkušenosti pracovníků zajistit růst kvalitních krystalů, protože změny fázového rozhraní pod hladinou taveniny nelze detekovat okem.

Eliminace strukturních defektů, vzniklých v oblasti spojení zárodka s krystalem a zamezení generace dalších defektů v případě změny tvaru fázového rozhraní z kuželovitého na ploché se zajistí způsobem řízeného pěstování tažením z taveniny, jehož podstata spočívá v tom, že objemové přírůstky monokrystalu $\frac{dV_1}{dt_1}$ za čas dt_1 během rozšiřování monokrystalu od zárodka do 70 až 100% největšího průměru D jsou udržovány podle vztahu

$$\frac{dV_1}{dt_1} = \frac{2\pi \cdot v_t^3 \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}} \cdot \tau_1 \quad (1)$$

a po dosažení konečného průměru D jsou přírůstky udržovány podle lineárního vztahu

$$\frac{dV_2}{dt_2} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot v_t}{4 \cdot \sin \frac{\alpha}{2}} \cdot \tau_2 \quad (2)$$

kde dV_1 a dV_2 jsou objemové přírůstky, τ_1 je čas v intervalu od počátku tažení po dosažení $\phi = 0$, úhel ω je vrcholový úhel kužele fázového rozhraní krystal/tavenina a je v rozmezí 50° až 180° . β je vrcholový úhel kuželovitého rozšiřování monokrystalu a je v rozmezí 5° až 90° .

v_t je rychlost tažení, τ_2 je čas v intervalu od dosažení $\phi = 0$ po ukončení růstu a $\underline{D}$ je konečný průměr monokrystalu.

Protože růst krystalu probíhá z části pod hladinou taveniny a nelze jej tedy dokonale kontrolovat opticky ať už manuálně nebo zobrazením rostoucího krystalu, například promítáním pomocí objektivu nebo televizní kamerou, provádí se automatické řízení růstu krystalu podle uvedených vztahů tak, že se krystal pěstuje na zařízení, umožňujícím kontrolu přírůstku hmotnosti krystalu během růstu, jaké je ku příkladu popsáno v čs. autorském osvědčení č. 248 696, do jehož programu se zadají parametry, zvolené podle druhu pěstovaného materiálu, a to:

rychlost růstu (v_t), doba rozšiřování od zárodku na průměr válcové části (τ_1) a úhel ω , který se obvykle zahrne do celkové konstanty ve vztazích:

$$(1): \frac{2 \pi}{\sin \frac{\omega}{2}}$$

$$(2): \frac{\pi}{4 \cdot \sin \frac{\omega}{2}}$$

Úhel β ve vztahu (1) je určen zadáním v_t a τ_1 . Dále je zadána měrná hmotnost daného materiálu ρ , která převádí hodnotu změny hmotnosti, zjišťovanou výše uvedeným zařízením na kontrolovanou změnu objemovou.

Uvedené zařízení udržuje sledovaný parametr objemové změny v toleranci $\pm 5\%$, což postačuje pro růst krystalů s nízkým obsahem strukturních poruch.

Příklad 1

Z molybdenového kelímku, umístěného v peci s wolframovým odporovým topným systémem byl v ochranné atmosféře, sestávající z argonu a vodíku pěstován z taveniny $Y_3Al_5O_{12}$ obsahující 4 hmot.% Nd_2O_3 a 0,01 hmot.% Ce_2O_3 na zárodku $6 \times 6 \times 50$ mm, orientovaném ve směru $[111]$ monokrystal yttritohlinitého granátu, aktivovaného neodymem, určený pro přípravu laserových tyčí. Zárodek rotoval rychlostí 30 ot/min a byl tažen rychlostí 1,5 mm/h pomocí tažičky, vybavené automatickou regulací rychlosti růstu monokrystalu na principu kontroly změn hmotnosti taženého monokrystalu (přírůstky hmotnosti odpovídají přírůstkům objemovým, násobeným měrnou hmotností daného monokrystalu). Vlivem vlastností taveniny a monokrystalu a teplotních gradientů v pěstovací oblasti monokrystalu, formulovalo se fázové rozhraní krystal/tavenina jako kuželovitě vypouklé směrem do taveniny s vrcholovým úhlem kužele $\omega = 85^\circ$. Na regulátoru růstu byla zvolena lineární rychlost tažení $v_t = 1,5$ mm/h, měrná hmotnost $\rho = 4,16$ g/cm³, doba rozšíření $\tau_1 = 20$ na žádaný průměr válcové části $\underline{D} = 35$ mm, což odpovídá maximálnímu úhlu rozšíření $\beta = 60^\circ$. V důsledku zvyšujícího se odvodu tepla rostoucím monokrystalem a zárodkem, které se vysunovaly do chladnější zony, docházelo postupně k nárůstu monokrystalu směrem do taveniny, takže skutečná rychlost růstu v_r překračovala zejména v prvních 10 hodinách rychlost tažení, ale regulátor objemové rychlosti udržoval tuto hodnotu odpovídající vztahu (1). Tím současně upravoval okamžitou hodnotu úhlu β na 20° až 30° . V oblasti dosaženého průměru $\underline{D} = 18$ až 30 mm poklesla rychlost růstu na rychlost odpovídající v_t nastavené, takže regulátor upravil hodnotu úhlu β na 50 až 60° . Po dosažení průměru 30 mm, v tomto případě kritického, došlo postupně ke zvratu kuželovitého na ploché fázové rozhraní, tj. úhel ω se změnil z 85° na 180° , především dorůstáním vnější oblasti monokrystalu směrem do taveniny, okamžitá rychlost růstu opět stoupla, což se projevilo téměř zastavením růstu průměru na dobu 4 hod., tj. že úhel β se v této fázi snížil na hodnotu 5 až 10° . Po vytvoření plochého fázového rozhraní dorostl monokrystal na konečný průměr $\underline{D} = 35$ mm pod úhlem $\beta = 50$ až 55° .

Celková skutečná doba rozšíření byla 36 hod. Protože objemová rychlost růstu nikdy nepřekročila hodnoty, určené ve vztahu (1), byla rozšiřující se část monokrystalu prakticky bez šedosti a jiných optických defektů a ani v oblasti změny kuželovitého fázového rozhraní na ploché nedošlo ke vzniku strukturních poruch, takže i další válcová část monokrystalu byla bez optických a strukturních defektů a byla použitelná pro přípravy laserových výbrusů. Růst krystalu ve válcové části probíhal podle vztahu (2).

Příklad 2

Z wolframového kelímku, umístěného v peci s wolframovým odporovým topným systémem byl v ochranné atmosféře, tvořené argonem a vodíkem pěstován z taveniny $YAlO_3$, obsahující 1,25 hmot.% Nd_2O_3 a 0,07 hmot.% Cr_2O_3 monokrystal yttritěho perovskitu aktivovaného neodymem a chromem pro laserové tyče. Rychlost tažení byla 4 mm/h., rotace 10 ot/min. Fázové rozhraní krystal/tavenina dané růstovými podmínkami se formovalo jako kuželovitě vypuklé směrem do taveniny s vrcholovým úhlem kužele $\alpha = 62^\circ$. Na regulátoru rychlosti růstu byla zvolena rychlost tažení $v_t = 4,0$ mm/h, doba rozšíření 8 h na žádaný průměr válcové části $D = 36$ mm. To odpovídalo úhlu rozšíření $\beta = 62^\circ$. V důsledku vysoké optické propustnosti tohoto materiálu, rostl během tažení značně odvod tepla monokrystalem a zárodkem a úměrně k tomu i zarůstání monokrystalu pod hladinu taveniny, takže skutečná růstová rychlost překračovala zejména v prvních 6 hodinách nastavenou hodnotu, ale regulátor objemové růstové rychlosti ji udržoval na hodnotách, odpovídajících vztahu (1). Tím současně upravoval okamžitý úhel β na hodnoty 10 až 25° . Růstová rychlost dosáhla maxima při průměru monokrystalu 21 mm, potom plynule klesala až do průměru monokrystalu 36 mm, kdy se ustálila na nastavené hodnotě 4 mm/h, což se projevilo postupným růstem úhlu β až do hodnoty 50° . Po dosažení konečné hodnoty průměru $D = 36$ mm byl tažen monokrystal válcového tvaru o délce 120 mm a jeho růst řízen podle vztahu (1). V dolní části se monokrystal mírně zplošťoval vlivem růstové anizotropie, ale plocha jeho průřezu zůstávala konstantní. Tvar fázového rozhraní zůstal vlivem nízkých otáček zachován po celou dobu pěstování.

Získaný monokrystal měl opticky čistou jak rozšiřující se, tak i válcovou část a nevyskytly se v něm ani pro tento druh materiálu typické časté defekty dvojčatění. Pouze v ose monokrystalu byla patrná zóna 3×6 mm, sledující středové fasety. Ostatní části monokrystalu byly využity pro zhotovení laserových výbrusů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob pěstování monokrystalů oxidových materiálů se sníženým obsahem strukturních a optických defektů, taženým z taveniny, vyznačující se tím, že objemové přírůstky monokrystalu dV_1 za čas $d\tau_1$ během rozšiřování monokrystalu od zárodku do 70 až 100 % největšího průměru se udržují podle vztahu

$$\frac{dV_1}{d\tau_1} = \frac{2\pi \cdot v_t^3 \cdot t_g^2 \cdot \frac{\beta}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}} \cdot \tau_1 \quad (1)$$

a po dosažení konečného průměru D jsou udržovány podle lineárního vztahu:

$$\frac{dV_2}{d\tau_2} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot v_t}{4 \sin \frac{\alpha}{2}} \cdot \tau_2 \quad (2)$$

kde dV_1 a dV_2 jsou objemové přírůstky; τ_1 je čas v intervalu od počátku tažení po dosažení konečného průměru krystalu D ; úhel α je vrcholový úhel kužele fázového rozhraní krystal/tavenina, v rozmezí 50° až 180°