

# **Základní metody přípravy monokrystalů**

**RNDr. Otto Jarolímek, CSc.**

# Monokrystal a jeho růst

- Monokrystal
  - pravidelné uspořádání základních strukturních jednotek (atomy, ionty, molekuly) je zachováno i v makroskopickém měřítku → anizotropie struktury se projevuje v anizotropii fyzikálních vlastností
- Růst monokrystalu
  - ke vzniku pevné fáze musí docházet za podmínek blízkých termodynamické rovnováze („po jednotlivých atomech“ okolo zárodku)

# Metody pěstování monokrystalů

Klasifikace podle Wilkeho:

- 1) Z disperzní fáze (roztoky, plyny,...)
- 2) Z vlastní taveniny
- 3) Z pevné fáze

# Pěstování monokrystalů z disperzní fáze

- Z plynného skupenství
  - sublimace
  - chemická reakce (např. metoda horkého drátu)
- Z (nízkoteplotních) roztoků
  - odpařování (izotermické)
  - ochlazování (rychlostní pěstování)
  - gradientová metoda
  - chemická reakce
- Hydrotermálně
- Z roztoků tavenin (fluxů)

# Pěstování monokrystalů z vlastní taveniny

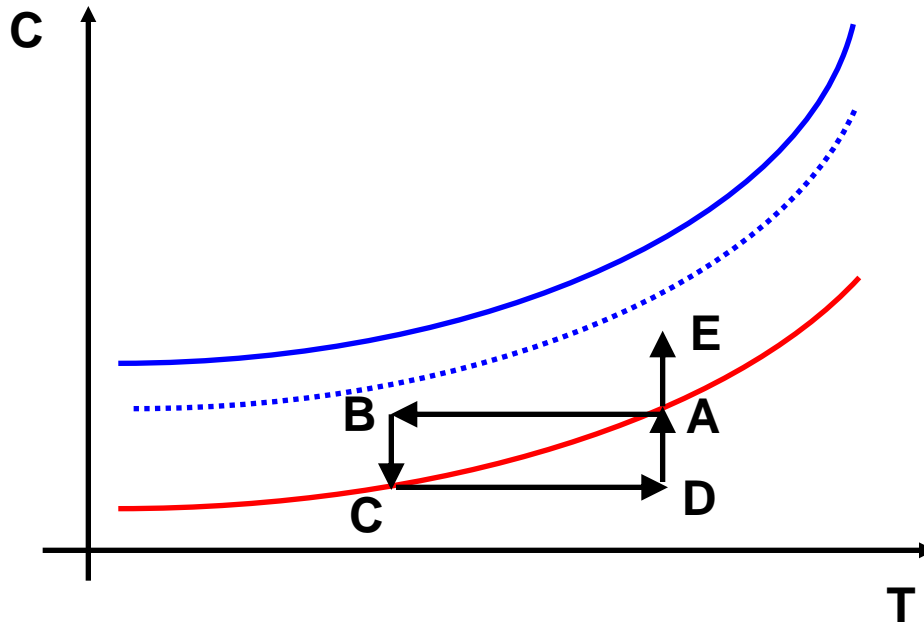
- **Kelímkové metody**
  - stacionární kelímkové metody
  - Czochralskiho metoda
  - Bridgman-Stockbargerova metoda
  - Stěpanovova metoda (EFG)
  - zonální tavba
- **Bezkelímkové metody**
  - Verneuilova metoda
  - metoda „studený kelímek“

# Pěstování monokrystalů z pevné fáze

- Rekrystalizace
  - mechanická
  - žíhání

# Nízkoteplotní roztoky

- materiály rozpustné při pokojové teplotě ve vhodném rozpouštědle (voda, líh, aceton, ...), např. TGS ( $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CLOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ), KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), ADP ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), ...



- Křivka rozpustnosti
- Křivka masové krystalizace
- ⋯ Hranice labilní oblasti

$$\text{přesycení } \sigma = \frac{\Delta c}{c} \cdot 100[\%]$$

$$\text{koeficient rozpustnosti } \alpha = \frac{dc}{dT}$$

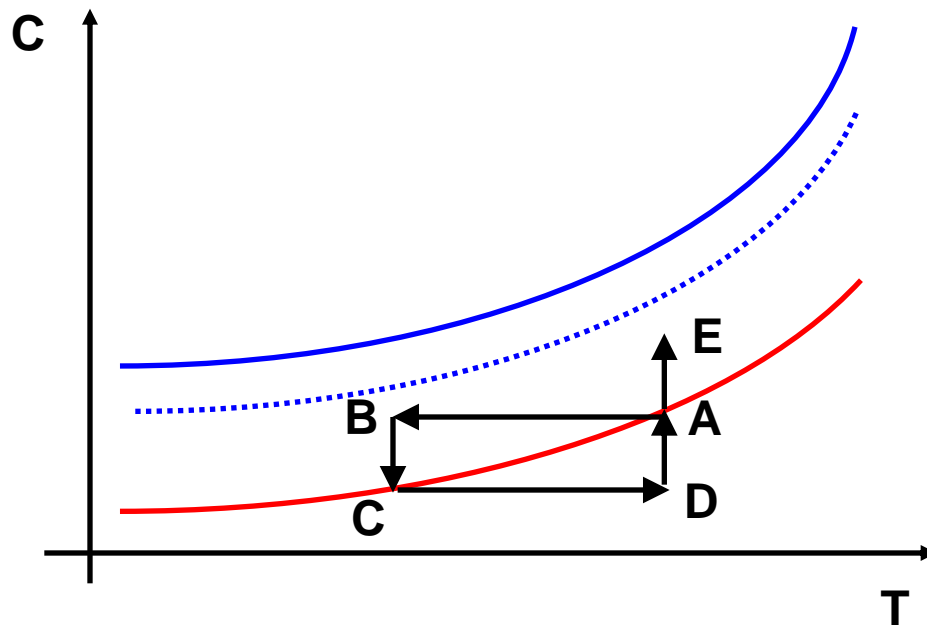
pro většinu materiálů  $\alpha > 0$

$T \in (15^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C})$

# Nízkoteplotní roztoky

Principy metod:

- AE – odpařování
- AB – ochlazování
- ABCD – gradientová metoda





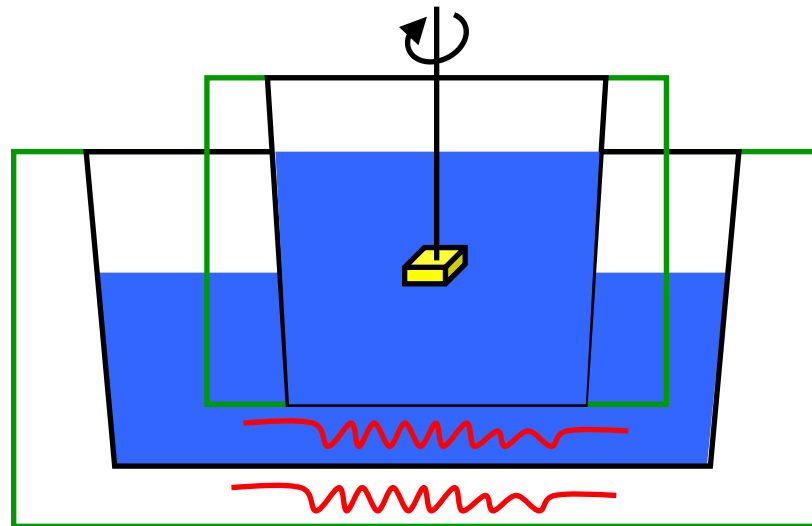
# Odpařování

- Výhody
  - jednoduchá izotermická metoda
  - nezávisí na  $\alpha$
- Nevýhoda
  - obtížná regulace rychlosti odpařování  $\rightarrow$  fluktuace růstu  $\rightarrow$  vznik defektů a parazitických krystalů

Jde o vhodnou metodu pro orientační laboratorní přípravu monokrystalů (např.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ ).

# Ochlazování

- velké nároky na stabilitu teploty, fluktuace  $<0,01\text{K}$
- typické změny teploty  $\approx 0,1\text{--}1\text{K/den}$
- pomalý růst (cca  $0,5\text{mm/den}$ )
- kvalitní krystaly

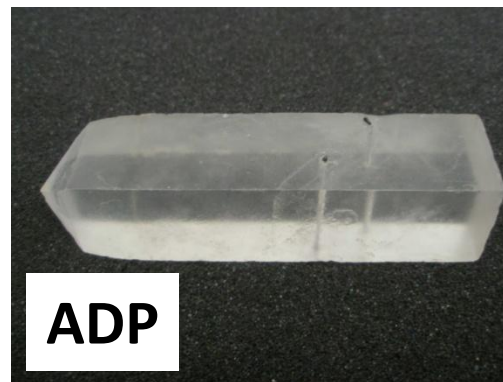


# Rychlostní pěstování

- varianta metody „ochlazování“
- proces poblíž hranice labilní oblasti
- měření růstových rychlostí a zpětné ovlivňování parametrů růstu
- růstová rychlost cca 50mm/den
- velké a kvalitní krystaly

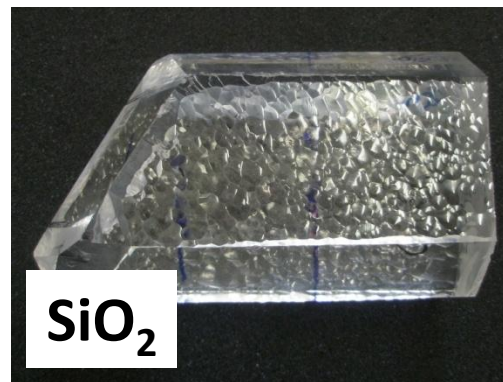
# Gradientová metoda

- dvoustupňový, popř. třístupňový krystalizátor
- jinde sycení (vyšší teplota) a jinde růst krystalů, nutno filtrovat roztok
- velké a kvalitní krystaly
- drahá technologie



# Hydrotermální růst

- princip obdobný jako u nízkoteplotních roztoků
- rozpustnost se zvyšuje vysokým tlakem a teplotou (autokláv)
- krystalizace snižováním teploty
- vhodný pro pěstování monokrystalů  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , ...



# Roztoky tavenin (fluxů)

- použitelné i pro materiály tající nekongruentně
- obvykle pouze menší krystaly s defekty (zabudování částic tavidla)
- problém výběru vhodného tavidla (např.  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}$ )
- problém separace vypěstovaného monokrystalu
- pěstovacími metodami jsou modifikace metod pěstování z vlastní taveniny (především Schmidt-Viechnickiho a Bridgman-Stockbargerova)
- příklady materiálů:
  - YIG ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )
  - PZN-PT ( $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ )
  - PMN-PT ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ )

# Růst z vlastní taveniny

- Obecné podmínky
  - kongruentní tání daného materiálu
  - technicky dosažitelná teplota tání
- Metody ohřevu
  - odporový
  - indukční

# Kelímkové metody

- stacionární kelímkové metody
- Czochralskiho metoda
- Bridgman-Stockbargerova metoda
- Stěpanovova metoda (EFG)
- zonální tavba

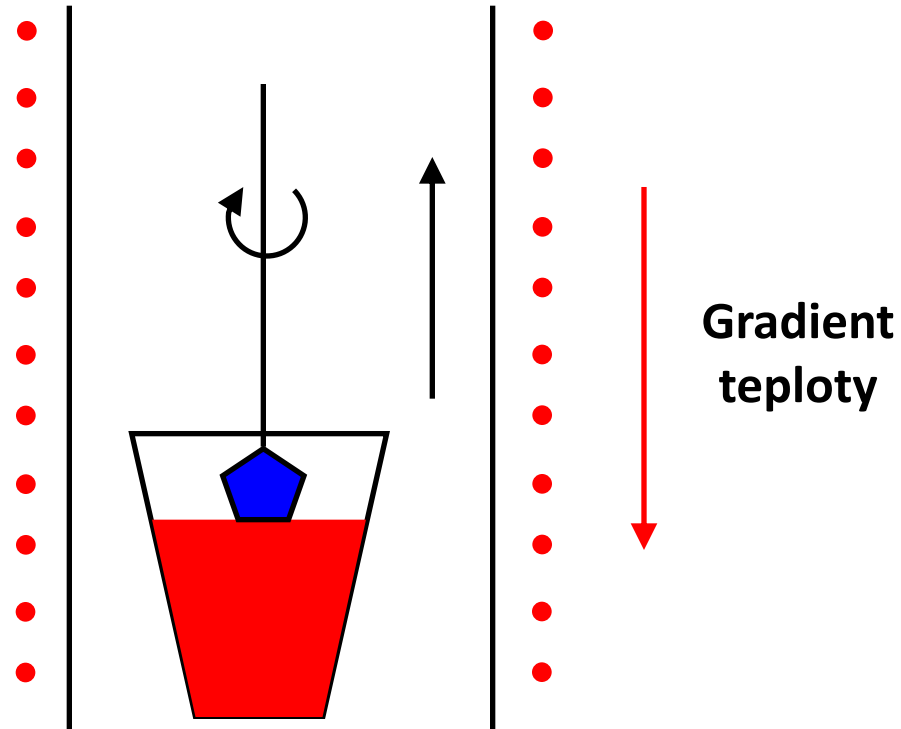


# Stacionární kelímkové metody

- Nacken-Kyropoulosova metoda
  - stacionární růst v kelímku
  - zárodek na hladině s možností jeho rotace
  - odvod tepla zárodkovou tyčí
  - ochlazování taveniny
- Schmidt-Viechnickiho metoda
  - stacionární růst v kelímku
  - zárodek u jeho dna
  - ochlazování taveniny

# Czochralskiho metoda

- gradientové teplotní pole
- tažení narůstajícího monokrystalu



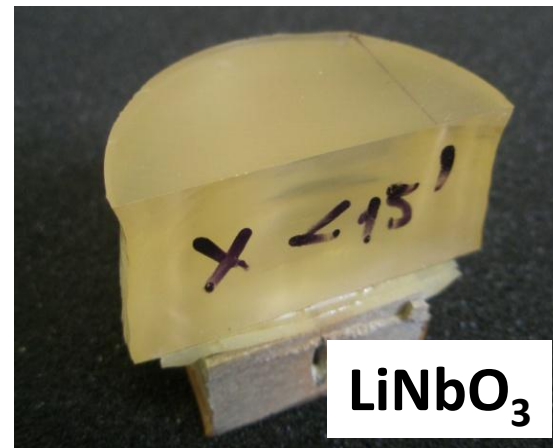
# Czochralskiho metoda – materiály

- příklady materiálů:
  - YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) i s dopanty, např. YAG:Nd, YAG:Ce
  - YAP ( $\text{YAlO}_3$ ) i s dopanty, např. YAP:Nd, YAP:Ce
  - LN ( $\text{LiNbO}_3$ )
  - BGO bílý ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ )
  - BGO hnědý ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ )
  - PGO ( $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ )
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i s dopanty, např.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :Cr (rubín),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :Ti
  - $\text{PbWO}_4$

# Czochralskiho metoda – materiály



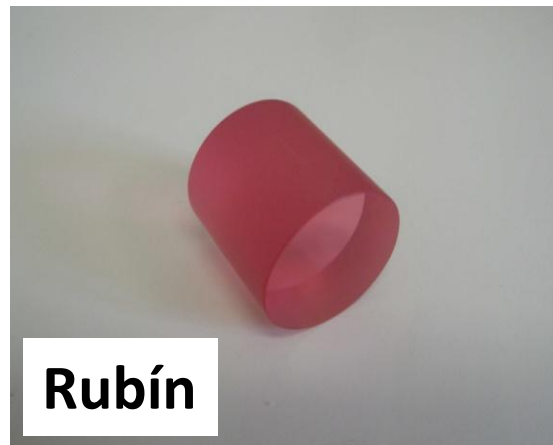
PGO



LiNbO<sub>3</sub>



PbWO<sub>4</sub>



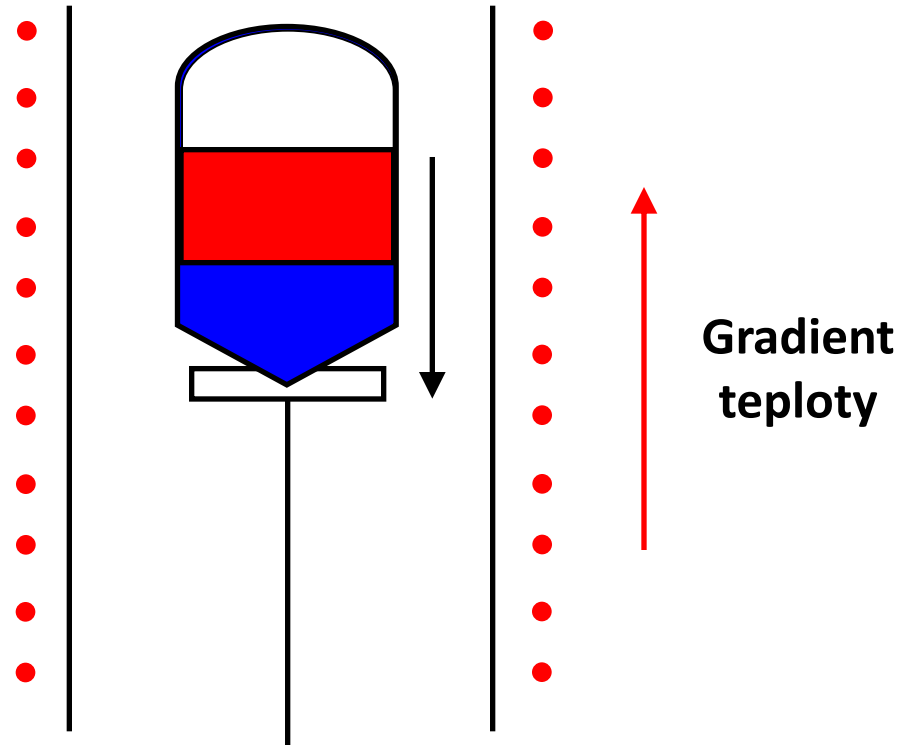
Rubín



YAP

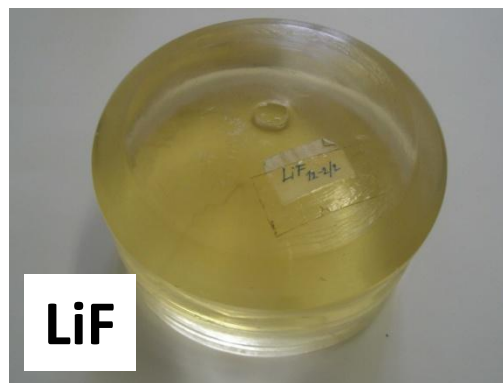
# Bridgman-Stockbargerova metoda

- gradientové teplotní pole
- klesání kelímku s narůstajícím monokrystalem



# Bridgman-Stockbargerova metoda – materiály

- příklady materiálů:
  - BGO bílý ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ )
  - $\text{CaF}_2$
  - $\text{CeF}_3$
  - $\text{NaI:Tl}$
  - $\text{LiF}$



# Porovnání nejužívanějších kelímkových metod

- Czochralskiho metoda
  - vznik nejkvalitnějších krystalů pěstovaných z vlastní taveniny
  - tavenina nesmí být těkavá
  - problém atmosféry
- Bridgman-Stockbargerova metoda
  - kelímek lze hermeticky uzavřít
  - metoda umožňuje mnohonásobný růst

Obě metody mají mnoho variant (různé typy ohřevu, atmosféry, materiálu kelímku atd.).

# Stěpanovova metoda (EFG)

- pěstování profilových monokrystalů
- tažení na zárodku bez rotace skrz raznici
- nezbytná podmínka – vzlínavost taveniny po materiálu raznice

Nejčastěji je používána pro přípravu profilových monokrystalů  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



# Zonální tavba

Princip metody:

- horizontální protahování sintrovaného (polykrystalického) materiálu v kelímku protáhlého tvaru (lodičce) zónou s teplotou převyšující bod tání → rekrytalizace (při optimálních podmínkách vznik makroskopického monokrystalu) a rafinace daného materiálu

Nejčastěji je používána pro přípravu monokrystalů polovodičových materiálů (Si, Ge).



# Bezkelímkové metody

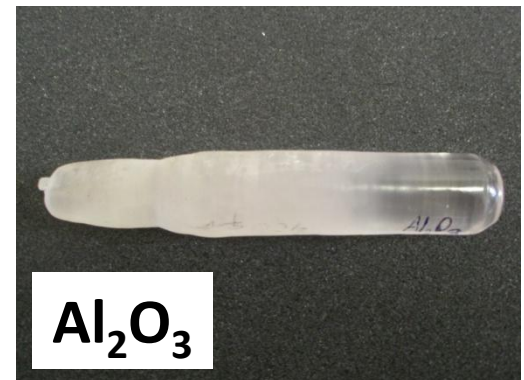
- Verneuilova metoda
- metoda „studený kelímek“

Bezkelímkové metody jsou vhodné pro materiály s vysokou teplotou tání.

# Verneuilova metoda

Princip metody:

- tavba práškového materiálu v plameni a ukládání kapek taveniny na povrch krystalu umístěného v temperované komoře
- Nevýhody
  - růstové podmínky vzdálené od termodynamické rovnováhy
  - vznik strukturních defektů
- Výhoda
  - umožňuje vysokou koncentraci dopantů
- příklady materiálů:
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i s různými dopanty



# „Studený kelímek“

Princip metody:

- indukční ohřev, vodivá tavenina × nevodivá pevná látka, startovací vodivý materiál, chlazený induktor udržuje krustu taveného materiálu
- Nevýhoda
  - vznik většího množství menších monokrystalů
- příklady materiálů:
  - $\text{ZrO}_2$