



(19) **RU**<sup>(11)</sup> **2 209 860**<sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 30 B 15/00, 17/00, 29/22, 29/30**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

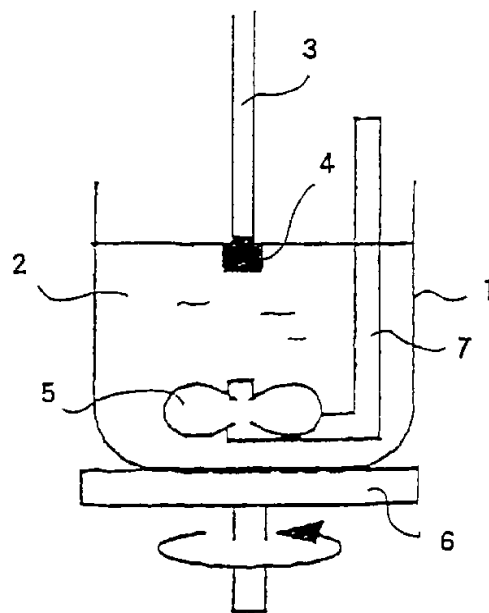
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001134296/12, 22.05.2000  
(24) Дата начала действия патента: 22.05.2000  
(30) Приоритет: 22.05.1999 JP 11/178815  
(46) Дата публикации: 10.08.2003  
(56) Ссылки: JP 63159284 A, 02.07.1988. JP 08295507 A, 12.11.1996. JP 60027680 A, 12.02.1985. JP 58208193 A, 03.12.1983.  
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 24.12.2001  
(86) Заявка РСТ: JP 00/03264 (22.05.2000)  
(87) Публикация РСТ: WO 00/71786 (30.11.2000)  
(98) Адрес для переписки: 193036, Санкт-Петербург, а/я 24, "НЕВИНПАТ", А.В.Поликарпову

(71) Заявитель: ДЖАПЭН САЙЕНС ЭНД ТЕКНОЛОДЖИ КОРПОРЕЙШН (JP)  
(72) Изобретатель: САСАКИ Такамото (JP), МОРИ Юсуке (JP), ЙОШИМУРА Масаши (JP)  
(73) Патентообладатель: ДЖАПЭН САЙЕНС ЭНД ТЕКНОЛОДЖИ КОРПОРЕЙШН (JP)  
(74) Патентный поверенный: Поликарпов Александр Викторович

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА

(57) Реферат:  
Изобретение может быть использовано для получения кристаллов  $\text{CsLiB}_5\text{O}_{10}$ ,  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Na}_x\text{CO}_2\text{O}_4$ . В способе выращивания монокристалла при помощи приведения затравочного кристалла (4) в контакт с расплавом (2) сырьевых материалов, расплавленных при нагревании в тигле (1), где в расплаве (2) сырьевых материалов, находящемся в тигле (1), расположен элемент (5) в виде лопасти или перегородки, монокристалл выращивают, вытягивая его при вращении тигля (1), чтобы таким образом вырастить из высоковязкого расплава (2) сырьевых материалов различные монокристаллы. Получают кристаллы с высоким качеством и хорошими характеристиками. 3 с. и 9 з.п. ф-лы, 7 ил.



Фиг.1

RU 2 209 860 C1

RU 2 209 860 C1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 209 860** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 30 B 15/00, 17/00, 29/22, 29/30**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

- (21), (22) Application: 2001134296/12, 22.05.2000
- (24) Effective date for property rights: 22.05.2000
- (30) Priority: 22.05.1999 JP 11/178815
- (46) Date of publication: 10.08.2003
- (85) Commencement of national phase: 24.12.2001
- (86) PCT application:  
JP 00/03264 (22.05.2000)
- (87) PCT publication:  
WO 00/71786 (30.11.2000)
- (98) Mail address:  
193036, Sankt-Peterburg, a/ja 24,  
"NEVINPAT", A.V.Polikarpovu

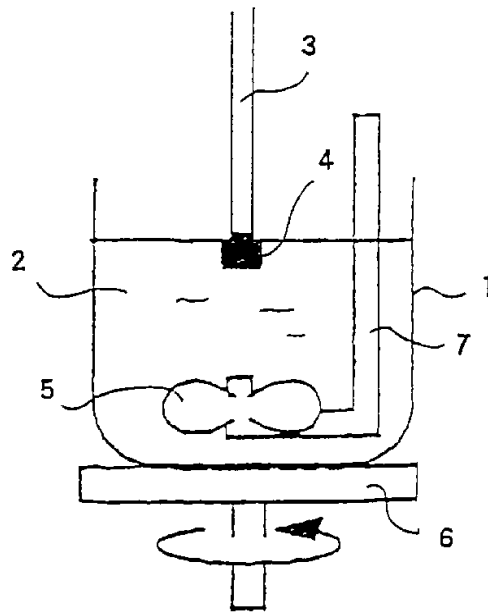
- (71) Applicant:  
DZHAPEhN SAJENS EhND TEKNOLODZhi  
KORPOREJShN (JP)
- (72) Inventor: SASAKI Takamoto (JP),  
MORI Jusuke (JP), JOShIMURA Masashi (JP)
- (73) Proprietor:  
DZHAPEhN SAJENS EhND TEKNOLODZhi  
KORPOREJShN (JP)
- (74) Representative:  
Polikarpov Aleksandr Viktorovich

(54) **METHOD AND DEVICE FOR GROWING HIGH-QUALITY MONOCRYSTAL**

(57) Abstract:

FIELD: production of crystals  
 $CsLiB_2O_{10}$ ,  $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$  ( $0 < x < 1$ ),  
 $LiNbO_3$ ,  $LiTaO_3$ ,  $Na_xCO_2O_4$

SUBSTANCE: growing monocrystal is performed by bringing seed crystal 4 in contact with melt 2 of raw material molten in crucible 1 where element 5 made in form of blade or partition is located; monocrystal is grown by drawing it from melt 2 of raw materials during rotation of crucible 1. EFFECT: enhanced efficiency; improved characteristics of crystal. 12 cl, 7 dwg



Фиг.1

RU 2 209 860 C1

RU 2 209 860 C1

Изобретение относится к способу и устройству для выращивания монокристалла высокого качества. Конкретно данное изобретение относится к новому способу выращивания высококачественного монокристалла, причем с помощью этого способа можно вырастить монокристалл высокого качества даже при использовании высоковязких жидких сырьевых материалов, а также к устройству для осуществления этого способа.

В качестве способа выращивания монокристалла оксида или другого подобного вещества традиционно известен способ, в котором сырьевые материалы расплавляют при нагревании в тигле, а затем в контакт с этим расплавом сырьевых материалов приводят затравочный кристалл, и, для того чтобы для вырастить монокристалл, при вращении этого затравочного кристалла вытягивают монокристалл в виде круглого стержня. Этот способ вытягивания применяют для выращивания различных монокристаллов в качестве способа, который позволяет эффективно вырастить кристалл большого диаметра.

Кроме того, известен, например, другой способ (способ Киропулоса), при котором сырьевые материалы расплавляют при нагревании в тигле, а затем в контакт с этим расплавом сырьевых материалов приводят затравочный кристалл, а температуру ниже уровня жидкости медленно снижают, чтобы высадить и вырастить кристалл.

Однако при обычных способах выращивания монокристалла при помощи приведения затравочного кристалла в контакт с расплавом сырьевых материалов имеется проблема, которая заключается в том, что, если вязкость расплава сырьевых материалов в ходе выращивания при необходимой температуре высока, то течение расплава сырьевых материалов в тигле замедляется, что вызывает неоднородность по температуре, состояние пересыщения и т.п., что приводит к тенденции снижения качества кристалла.

Например, привлекают внимание  $\text{CsLi}_5\text{O}_{10}$  (CLBO) и подобные ему нелинейно-оптические кристаллы в качестве кристаллов для получения ультрафиолетового лазерного излучения с высоким выходом; и желательно, чтобы они имели прекрасные характеристики и такие качества, как очень высокая стойкость в отношении повреждения лазером, очень высокие оптические потери и высокая однородность. Однако так как это кристалл типа бората, то его расплав обладает высокой вязкостью, что затрудняет выращивание монокристалла с высоким качеством и хорошими характеристиками. Как было подтверждено настоящими измерениями, вязкость раствора CLBO самоплавкого состава достигает примерно 1000 сСт (сантистоксов) при температуре роста около 840°C.

Например, при выращивании монокристалла посредством вращения затравочного стержня способом охлаждения CLBO распределение температуры в расплаве сырьевых материалов является неудовлетворительным, как показано на фиг.7, и рост кристалла является быстрым, а следовательно, неизбежно возникают

ограничения по выращиванию кристалла с высоким качеством и хорошими характеристиками.

Ввиду такой ситуации целью данного изобретения является именно разрешение упомянутых выше проблем, существующих в известных способах получения монокристаллов, и обеспечение усовершенствованного нового способа, который позволяет выращивать монокристаллы с высоким качеством и хорошими характеристиками даже в случае использования высоковязкого расплава сырьевых материалов, а также обеспечение устройства для реализации этого способа.

Данное изобретение было осуществлено для того, чтобы разрешить вышеупомянутые проблемы и, во-первых, обеспечить способ выращивания высококачественного монокристалла, включающий выращивание монокристалла путем приведения затравочного кристалла в контакт с расплавом сырьевых материалов, который нагревают и расплавляют в тигле; причем в расплав сырьевых материалов в тигле помещают элемент в виде лопасти или элемент в виде перегородки, и кристалл выращивают при вращении тигля без вращения этого элемента в виде лопасти или перегородки. Во-вторых, данное изобретение также обеспечивает способ выращивания при помощи медленного вытягивания затравочного кристалла, который приводят в контакт с расплавом сырьевых материалов; в-третьих, способ выращивания при помощи медленного охлаждения расплава сырьевых материалов, с которым затравочный кристалл контактирует ниже уровня жидкости, чтобы высадить монокристалл на поверхности затравочного кристалла; в-четвертых, способ, в котором затравочный кристалл также вращается при вращении тигля; в-пятых, указанный способ, при котором выращивают монокристалл оксида; в-шестых, способ, в котором монокристалл оксида является монокристаллом оксида типа бората; в-седьмых, способ, в котором оксидом типа бората является  $\text{CsLiB}_5\text{O}_{10}$  или же оксид, полученный частичным замещением в  $\text{CsLiB}_5\text{O}_{10}$  по меньшей мере одного элемента, выбранного из Cs и Li, по меньшей мере элементом одного типа, выбранным из других элементов - щелочных металлов и щелочноземельных металлов; и, в-восьмых, способ, в котором этот оксид является оксидом, легированным по меньшей мере одним элементом, выбранным из Al и Ga. Данное изобретение обеспечивает, в-девятых, способ, в котором оксид типа бората представлен соединением  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ( $0 < x < 1$ ), а кристалл выращивают способом вытягивания; и, в-десятых, способ, в котором монокристалл оксида представляет собой  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  - оксидный материал, обладающий высокотемпературной сверхпроводимостью, или же оксидный материал, способный преобразовывать тепло в электричество.

Кроме того, данное изобретение обеспечивает, в-одиннадцатых, устройство для выращивания высококачественного монокристалла при помощи приведения затравочного кристалла в контакт с расплавом сырьевых материалов, который нагревают и расплавляют в тигле,

включающее элемент в виде лопасти или элемент в виде перегородки, помещенный в расплав сырьевых материалов в тигле, и поворотные принадлежности для вращения тигля; в-двенадцатых, устройство для выращивания, включающее вытягивающий механизм для медленного вытягивания затравочного кристалла, который приведен в контакт с расплавом сырьевых материалов; в-тринадцатых, устройство для выращивания, включающее механизм охлаждения для медленного охлаждения расплава сырьевых материалов, с которым затравочный кристалл контактирует ниже уровня жидкости; в-четыренадцатых, устройство, включающее механизм для вращения затравочного кристалла; в-пятнадцатых, устройство для выращивания монокристалла оксида в соответствии с любым из вышеупомянутых устройств для выращивания; и, в-шестнадцатых, указанное устройство для выращивания монокристалла оксида типа бората.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 схематически изображены способ и устройство по данному изобретению.

На фиг.2 показан пример устройства для выращивания в разрезе.

На фиг.3 представлен вид сверху, иллюстрирующий элемент в виде лопасти.

На фиг.4 представлен вид сбоку элемента в виде лопасти.

На фиг.5 приведен график, показывающий гистерезис роста кристалла.

На фиг. 6 представлена зависимость распределения температуры в расплаве сырьевых материалов.

На фиг.7 показано распределение температуры в расплаве при обычном способе.

Цифры на фиг.1-7 обозначают следующие детали:

- 1 - Тигель
- 2 - Расплав сырьевых материалов
- 3 - Затравочный стержень
- 4 - Затравочный кристалл
- 5 - Элемент в виде лопасти
- 6 - Поворотный элемент
- 7 - Стержень крепления

Данное изобретение имеет вышеупомянутые характеристики, а варианты воплощения данного изобретения будут разъяснены далее.

Во-первых, способ выращивания монокристалла по данному изобретению основан на том, что для того чтобы вырастить монокристалл, затравочный кристалл приводят в контакт с расплавом сырьевых материалов, расплавленных при нагревании в тигле. В способе выращивания по данному изобретению возможно применение различных режимов, таких как известный способ вытягивания и способ охлаждения (способ Киропулоса), использующий постепенное охлаждение. Общим для всех этих способов является то, что для выращивания монокристалла затравочный кристалл приводят в контакт с расплавом (включая случай расплава), полученным путем плавления сырьевых материалов.

При реализации способа по данному изобретению устройство для выращивания в основном включает тигель, средство нагрева для нагревания и плавления сырьевых материалов, помещенных в тигель, средство

определения и контроля температуры нагревания и средство поддержки кристалла, для приведения затравочного кристалла в контакт с расплавом (включая расплав) сырьевых материалов, которые расплавляют при нагревании. Как показано на фиг.1, изображающей типичный вид устройства, данное изобретение отличается тем, что когда для выращивания монокристалла затравочный кристалл (4), поддерживаемый средством поддержки кристалла, таким как затравочный стержень (3), приводят в контакт с расплавом (2) сырьевых материалов, расплавленных при нагревании в тигле (1), в расплав (2) сырьевых материалов в тигле (1) помещают элемент (5) в виде лопасти или элемент в виде перегородки и тигель вращают для выращивания монокристалла. Для вращения тигля (1) устройство для выращивания снабжено поворотными приспособлениями (6), которые вращают тигель (1) при условии, что тигель (1) установлен на эти поворотные принадлежности.

В случае способа вытягивания затравочный стержень (3) вытягивают в направлении снизу вверх при вращении затравочного стержня (3) или в таком стационарном состоянии, чтобы этот затравочный стержень (3) не вращался. С другой стороны, в случае способа охлаждения, например, способа, при котором применяется полный затравочный стержень (3), в полую часть подают охлаждающий газ, и расплав сырьевых материалов ниже уровня жидкости медленно охлаждают, чтобы осадить монокристалл на поверхности затравочного кристалла (4), выращивая, таким образом, монокристалл; или можно применять способ, в котором в целом температуру нагревающих устройств в печи медленно понижают для снижения температуры расплава сырьевых материалов ниже уровня жидкости. Первый способ применяется, чтобы предотвратить расплавление затравочного кристалла. В этих случаях средство поддержки, такое как затравочный стержень (3), также может или вращаться, или находиться в таком стационарном состоянии, чтобы затравочный стержень (3) не вращался. Следует отметить, что настоящее изобретение отличается в качестве основного положения тем, что вращение затравочного стержня (3), упомянутого выше, и затравочного кристалла (4), который поддерживается этим затравочным стержнем (3), устроено так, что является несущественным, а вращается тигель (1). Вращаются ли затравочный стержень (3) и затравочный кристалл (4) или нет, определяется конкретно в соответствии с необходимостью движения по отношению к вращению тигля (1).

В данном изобретении сам по себе элемент (5) в виде лопасти или элемент в виде перегородки может находиться в стационарном состоянии, в то время как тигель (1) сконструирован так, что он вращается при помощи поворотных принадлежностей (6) относительно расплава сырьевых материалов (2), как показано, например, на фиг.1.

Наличие элемента (5) в виде лопасти (5) или элемента в виде перегородки с такими характеристиками и вращение тигля (1)

улучшают эффект перемешивания расплава сырьевых материалов, что дает возможность сделать тонкой толщину диффузионного граничного слоя, увеличить количество сырьевых материалов, подаваемых к поверхности роста, и получить однородную степень пересыщения. Это позволяет вырастить монокристалл высокого качества и с высокими характеристиками, даже если расплав сырьевых материалов имеет высокую вязкость при температуре роста.

Элемент (5) в виде лопасти или элемент в виде перегородки, имеющий различную форму, можно устанавливать в зависимости от состава и типа монокристалла, который является объектом выращивания, и от сырьевого материала, от состава и вязкости расплава сырьевых материалов, так же как и глубину погружения вышеупомянутой детали в расплав (2) сырьевых материалов, расстояние от центра вращения тигля (1), направление потока и скорость течения расплава (2) сырьевых материалов и т.п. В предпочтительных примерах элемента (5) в виде лопасти или элемента в виде перегородки несколько лопастей расположены радиально и закреплены в центре. А именно в качестве примера приведены элементы, сделанные в форме винта, и элементы, полученные соединением нескольких плоских фрагментов перегородки.

Хотя такой элемент (5) в виде лопасти или элемент в виде в виде перегородки не вращается, а находится в неподвижном состоянии, на эти элементы могут воздействовать вибрации и такие движения, как возвратно-поступательные движения по меньшей мере в одном из направлений - вертикальном или горизонтальном. К тому же, как показано на фиг.1, элемент (5) в виде лопасти или элемент в виде перегородки можно погружать в тигель (1) сверху и вынимать с помощью поддерживающего стержня (7); элемент может быть расположен таким образом, чтобы, например, глубину расположения детали в расплаве (2) сырьевых материалов можно было регулировать и чтобы ее можно было установить и зафиксировать относительно дна или другой части тигля (1). Считается более предпочтительным, чтобы эта деталь имела первую структуру.

Что касается вращения тигля (1) посредством поворотных принадлежностей (6), считается, что тигель (1) выполнен с возможностью вращения в том же направлении, что и направление вращения затравочного кристалла (4), или попеременно в обоих направлениях. К тому же в отношении вращения тигля (1), считается, что в ходе роста он контролируемо изменяет скорость вращения. Считается также, что направление вращения и скорость вращения изменяются в зависимости от результатов контроля оптическими методами, например, течения и температуры расплава и размера выращивания монокристалла, или при контроле с помощью методов, чувствительных к давлению и теплу, например, скорости течения и температуры расплава у элемента (5) в виде лопасти или у поддерживающего стержня (7) в тигле (1).

Монокристалл, который является предметом данного изобретения, может быть различного типа, и это изобретение является

более эффективным, если расплав сырьевых материалов обладает высокой вязкостью при температурах роста. В качестве примеров монокристалла приводятся различные оксиды. В частности, данное изобретение применимо для выращивания высоковязких кристаллов типа бората, таких как  $\text{CsLiB}_5\text{O}_{10}$  (CLBO), для которого предполагается монокристалл высокого качества и с хорошими характеристиками; составов, полученных частичным замещением в  $\text{CsLiB}_5\text{O}_{10}$  по меньшей мере одного элемента, выбранного из Cs и Li, одним из атомов других элементов - щелочных или щелочноземельных металлов; или составов, легированных таким атомом, как Al или Ga. В приведенном далее примере предложены объяснения при рассмотрении в качестве примера случая, когда вышеупомянутый CLBO выращивают способом охлаждения, хотя изобретение и не ограничивается этим случаем.

При выращивании кристалла  $\text{GdYCOB}$ , а именно  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ , способом вытягивания (способ Чохральского: способ Cz) по способу данного изобретения также получают высококачественный кристалл. В частности, при способе вытягивания также эффективным является применение элемента в виде перегородки.

К тому же, поскольку должны быть выращены оксиды, в качестве примеров приводятся также высокотемпературные сверхпроводниковые оксидные материалы -  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  - и оксидные материалы для преобразования тепла в электричество, такие как  $\text{Na}_x\text{CO}_2\text{O}_4$  (x около 1).

Теперь данное изобретение будет разъяснено более подробно с помощью приведенных ниже примеров.

Примеры

Устройство для выращивания

Что касается устройства для выращивания, то в целом оно сконструировано так, чтобы иметь структуру, приведенную на фиг.2. При использовании платинового тигля тигель был сконструирован так, чтобы его можно было вращать двигателем. К тому же в этом устройстве в качестве затравочного стержня использовали пустотелый затравочный стержень (3); затравочный кристалл (4) поддерживался нижним концом затравочного стержня (3), а затравочный кристалл (4) был сконструирован таким образом, чтобы его можно было охлаждать, подавая охлаждающий затравку газ во внутреннюю часть полого затравочного стержня (3), что предохраняло затравочный кристалл (4) от плавления и отпадения. Это устройство дает возможность выращивать кристалл с использованием состава расплава, который обычно приносит сложности в выращивание кристалла, поскольку затравочный кристалл расплавляется.

Элемент (5) винтового типа в виде лопасти, сделанный из платины и изображенный на фиг.3 и 4, разместили в платиновом тигле путем прикрепления его к поддерживающему стержню (7). Элемент (5) в виде лопасти имел шесть лопастей, которые были расположены с наклоном 40 градусов. Элемент (5) в виде лопасти установили таким образом, что центр (А) лопасти расположен на плоскости, соответствующей центру

вращения тигля. Конструкция позволяла контролировать расстояние (H) от внутренней части дна тигля до центра (A) лопасти. Следует отметить в отношении расстояния (H), что центр (A) лопасти был сконструирован таким образом, чтобы располагаться как можно ближе к внутренней части дна тигля.

Следует отметить, что как трубка Alysnto, так и трубка FKS, изображенные на фиг. 4, были приобретены у FURUYAMETAL Co., LTD. Для изготовления трубки Alysnto в качестве исходного сырьевого материала использовали оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ), а трубка FKS состояла из материала, включающего платину (Pt), содержащую  $ZrO_2$ .

Выращивание монокристалла

При использовании вышеупомянутого устройства для выращивания тигель вращали для получения монокристалла CLBO способом охлаждения.

Затравочный стержень не вращался; элемент в виде лопасти также не вращался, чтобы рост происходил в стационарном состоянии. Расплав сырьевых материалов был приготовлен таким образом, чтобы получить самоплавкий состав CLBO. Процентный состав компонентов в этом самоплавком составе был следующий: Cs:Li:V:O=1:1,5:5,9,2. Также было подтверждено, что этот состав является предпочтительным стехиометрическим составом (состав расплава).

Максимальная температура нагрева расплава сырьевых материалов была установлена 900°C.

Условия для скорости снижения температуры и вращения тигля были следующими.

Скорость снижения температуры:

0,1°C в день

Вращение тигля:

30 об/мин.

В качестве первого стандарта точкой, где измеряли скорость снижения температуры, являлся уровень расплава. Затем температуру расплава снижали со скоростью 0,1°C в день, начиная с температуры на этом уровне. Температуру в это время измеряли контрольными датчиками, показанными на фиг.2, а температуру расплава в целом снижали равномерно со скоростью 0,1°C в день.

На фиг. 5 изображен гистерезис кристалла по сравнению с кристаллом, полученным обычным способом, а фиг.6 изображено распределение температуры в расплаве сырьевых материалов. Из фиг.6 ясно, что распределение температуры расплава в тигле в направлении по высоте тигля становится более однородным по сравнению с обычным способом, и кристалл растет однородно.

Дальнейшие исследования в части результатов по распределению температуры в расплаве сырьевых материалов, приведенных на фиг.6, показали, что для выращивания высококачественного кристалла желательнее, чтобы разница температур ( $\Delta t$ ) между положениями от уровня жидкости по высоте (в глубину) примерно на 10 см составляла до -0,5°C, а именно от -0,5 до 0°C.

К тому же, как показано на фиг.5, при обычном способе выращивания, хотя рост в

первый момент протекает медленно, скорость роста возрастает в ходе процесса, и конечная скорость роста становится весьма высокой. Это указывает на то, что когда кристалл маленький, он оказывает малый перемешивающий эффект, даже при вращении затравочного стержня, в то время как если кристалл большой, сам кристалл перемешивает расплав, таким образом тотчас увеличивая скорость роста.

И наоборот, при выращивании по способу данного изобретения, при котором введен элемент в виде лопасти, а тигель вращается, рост в начальный момент происходит быстрее, чем в случае обычного выращивания с использованием вращения затравочного стержня. Это происходит из-за того, что расплав достаточно перемешивается при вращении тигля и, следовательно, слой, называемый диффузионным граничным слоем, который определяет скорость роста, становится тонким. Кроме того, это происходит из-за того, что степень пересыщения поддерживается постоянной.

Оценка качества кристаллов

Для того чтобы оценить качество выращенного кристалла, образцы, полученные разрезанием кристалла на пластинки толщиной 1,5 см и полировкой нарезанного кристалла по трем плоскостям, были подвергнуты испытанию с использованием He-Ne лазера для наблюдения внутренней диффузии в кристалле. В кристаллах, обладающих высоким качеством, диффузия возникает во внутренней области, и внутренняя область светится красным светом таким образом, что видны точки диффузии. В местах, где существуют вакансии, наблюдались переходы.

В результате этих наблюдений было подтверждено, что кристалл, выращенный по способу данного изобретения, где был введен элемент в виде лопасти и тигель вращался, обладал хорошим качеством; наблюдалось небольшое количество переходов в нижней части затравочного кристалла.

С другой стороны, в кристаллах, выращенных обычным способом, переходы наблюдались во всем объеме, что приводило к возникновению проблем, связанных с качеством кристалла.

Кроме того, в качестве образцов для оценки устойчивости по отношению к лазеру использовали такие же образцы, как упомянуто выше, а также кристаллы размером 10 мм x 10 мм x 15 мм, выращенные обычным способом. Измерения значения порога повреждения проводили для плоскости (001). В качестве источника лазерного излучения использовали Nd:YAG лазер с модуляцией добротности, с одной продольной и поперечной модой. Оценку проводили с использованием длины волны колебания 266 нм, что являлось четвертой гармоникой Nd:YAG лазера. Ширина импульса составляла 0,75 нс.

Пучок света, имеющий диаметр 8 мм, фокусировали с использованием линз с фокусным расстоянием 100 мм. При этом положение кристалла регулировали так, чтобы сфокусированная часть находилась на расстоянии 5 мм от плоскости падения, и кристалл перемещали перед каждой

экспозицией. Было подтверждено, что в этом случае не происходит повреждения на плоскости падения в условиях преобразования света. По той же оси, что и излучение Nd:YAG лазера, постоянно пропускали свет He-Ne лазера, чтобы установить, существуют ли диффузионные точки на участке, облучаемом светом лазера при каждом перемещении, и чтобы установить визуально, возникают ли снова диффузионные точки после экспозиции, чтобы таким образом выяснить, имеется повреждение или нет. Если падающая энергия выше, чем значение порога повреждения, на участке сходимости света наблюдалась плазма. Вблизи порогового значения было лишь подтверждено появление диффузионных точек. Интенсивность лазерного импульса изменяли с помощью сочетания пластины  $\lambda/2$  (устройство для вращения плоскости поляризации) и поляризатора. Падающую энергию отслеживали с помощью двухплоскостного фотоэлемента и осциллоскопа, которые были откалиброваны с помощью калориметра. В качестве образца сравнения использовали плавный кварц ( $10,4 \text{ ГВт/см}^2$ ).

Таким образом, было определено значение порога внутреннего лазерного повреждения с использованием четвертой гармоники (266 нм) Nd:YAG лазера. Значения порога внутреннего лазерного повреждения для кристалла, выращенного по данному изобретению, где был введен элемент в виде лопасти, а тигель вращался, а также значения порога внутреннего лазерного повреждения кристалла, выращенного обычным способом, и плавного кварца приведены ниже.

Способ - Значение порога повреждения,  $\text{ГВт/см}^2$

Плавный кварц - 10,4

Обычный способ - 8,8-8,9

Данное изобретение - 10,4-20,8

Итак, было подтверждено, что величина порога внутреннего лазерного повреждения кристалла, выращенного обычным способом, была ниже, чем эта величина для плавного кварца, в то время как величина порога внутреннего лазерного повреждения кристалла, выращенного по способу данного изобретения, где был введен элемент в виде лопасти и тигель вращался, была выше, чем эта величина для плавного кварца, даже если величина порога имела более низкое значение, и примерно в два раза превышала значение для плавного кварца, если пороговое значение было самым высоким.

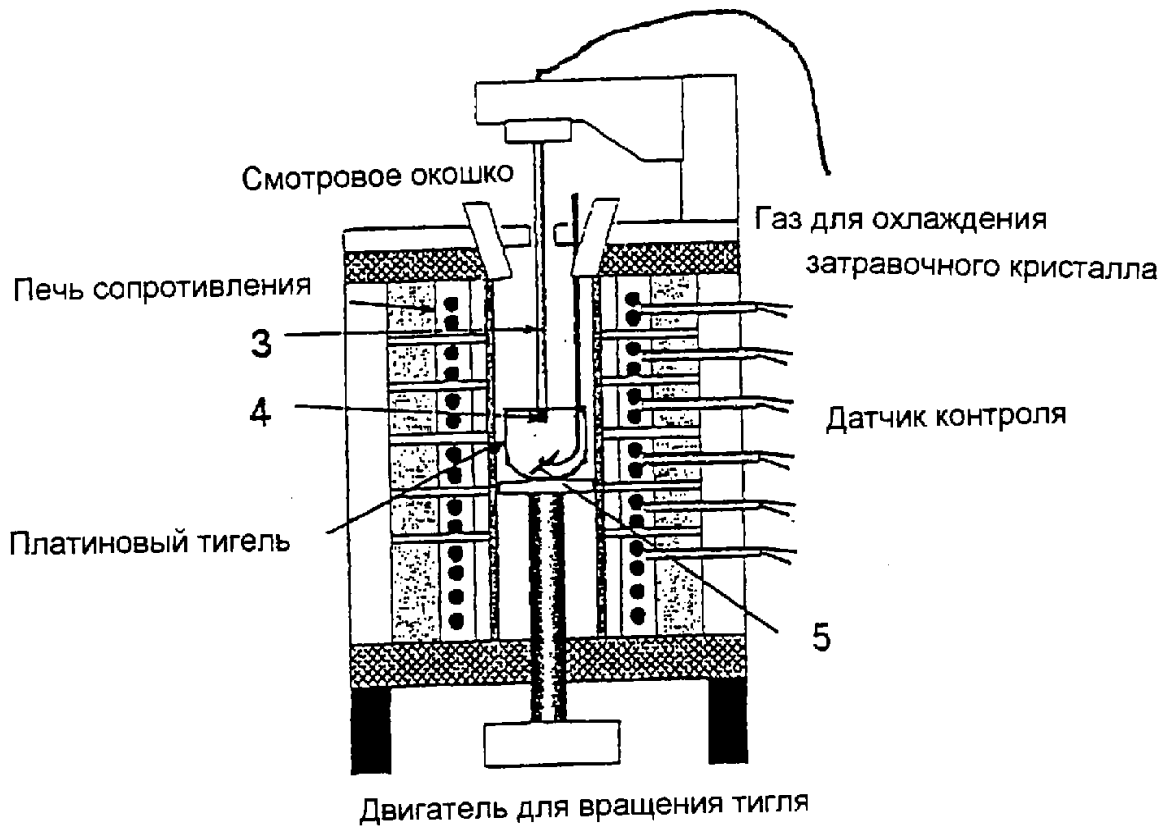
Как упомянуто выше, при сравнении величины порога внутреннего лазерного повреждения кристалла, выращенного обычным способом, с этой величиной для кристалла, выращенного по способу данного изобретения, видно, что кристалл по данному изобретению значительно превышает обычный кристалл по значению порога внутреннего лазерного повреждения. Это означает, что кристалличность значительно улучшилась.

Как подробно указано выше, данное изобретение дает возможность вырастить из расплава сырьевых материалов, обладающего высокой вязкостью, различные

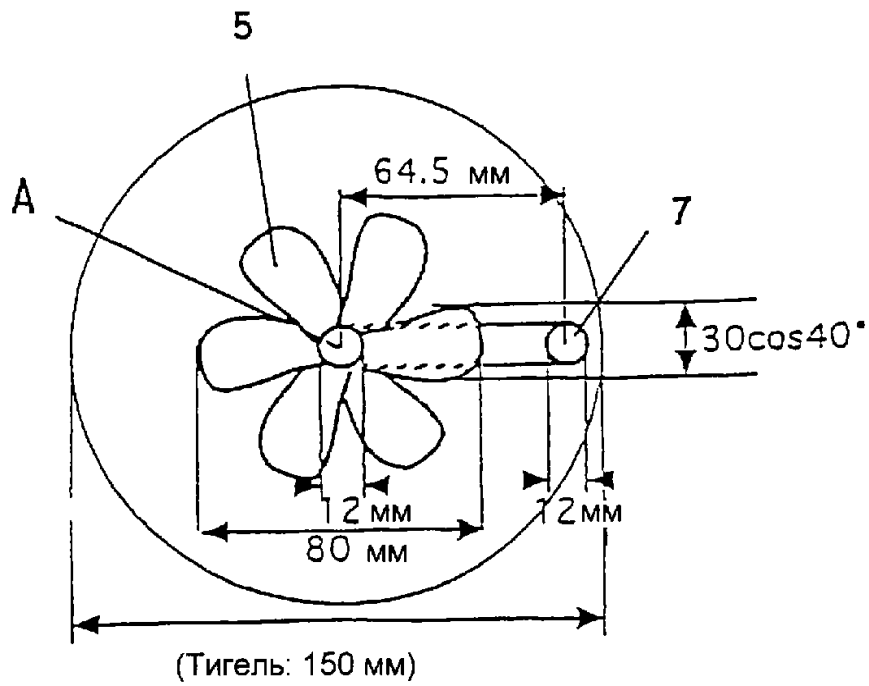
монокристаллы, включая CLBO, обладающие высоким качеством и хорошими характеристиками.

### Формула изобретения:

1. Способ выращивания монокристалла, включающий размещение элемента в виде лопасти или элемента в виде перегородки в расплаве сырьевых материалов в тигле и выращивание монокристалла при помощи вращения тигля без вращения элемента в виде лопасти или элемента в виде перегородки во время выращивания монокристалла путем приведения затравочного кристалла в контакт с расплавом сырьевых материалов, который нагревают и расплавляют в тигле, в котором кристалл выращивают при медленном охлаждении расплава сырьевых материалов, с которым затравочный кристалл контактирует ниже уровня жидкости, чтобы высадить монокристалл на поверхности затравочного кристалла.
2. Способ по п. 1, в котором затравочный кристалл также вращают при вращении тигля.
3. Способ по п. 1 или 2, в котором выращивают монокристалл оксида.
4. Способ по п. 3, в котором монокристалл оксида является монокристаллом оксида типа бората.
5. Способ по п. 4, в котором оксидом типа бората является  $\text{CsLiB}_5\text{O}_{10}$  или оксид, полученный частичным замещением в  $\text{CsLiB}_5\text{O}_{10}$  по меньшей мере одного элемента, выбранного из Cs и Li, по меньшей мере элементом одного типа, выбранным из других элементов - щелочных металлов или щелочно-земельных металлов.
6. Способ по п. 5, в котором оксид является оксидом, легированным по меньшей мере одним элементом, выбранным из Al и Ga.
7. Способ по п. 4, в котором оксид типа бората представлен  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ( $0 < x < 1$ ), а кристалл выращивают при помощи способа вытягивания.
8. Способ по п. 3, в котором монокристалл оксида представляет собой  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  - высокотемпературный сверхпроводящий оксидный материал, или оксидный материал для преобразования тепла в электричество.
9. Устройство для выращивания монокристалла при помощи приведения затравочного кристалла в контакт с расплавом сырьевых материалов, который нагревают и плавят в тигле, включающее элемент в виде лопасти или элемент в виде перегородки, размещенный в расплаве сырьевых материалов в тигле, поворотные принадлежности для вращения тигля и механизм охлаждения для медленного охлаждения расплава сырьевых материалов, с которым затравочный кристалл контактирует ниже уровня жидкости.
10. Устройство для выращивания по п. 9, включающее механизм для вращения затравочного кристалла.
11. Устройство для выращивания монокристалла оксида, включающее устройство для выращивания по п. 9 или 10.
12. Устройство для выращивания по п. 11, применяемое для выращивания монокристалла оксида типа бората.



Фиг.2

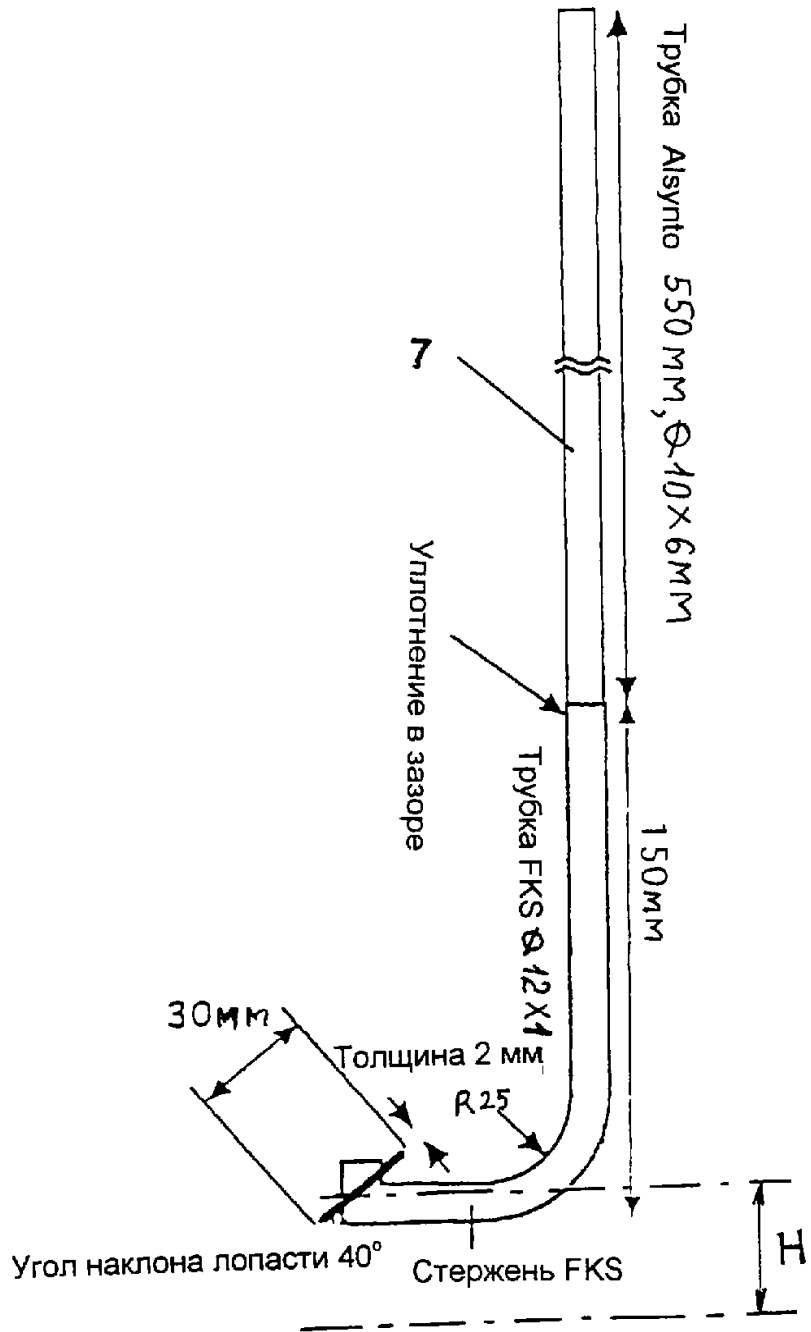


Фиг.3

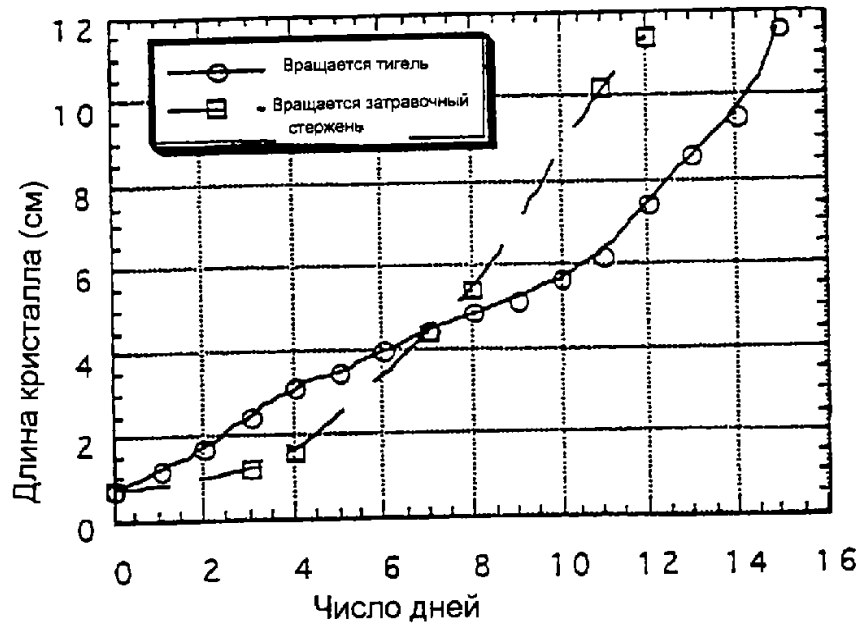
RU 2209860 C1

RU 2209860 C1

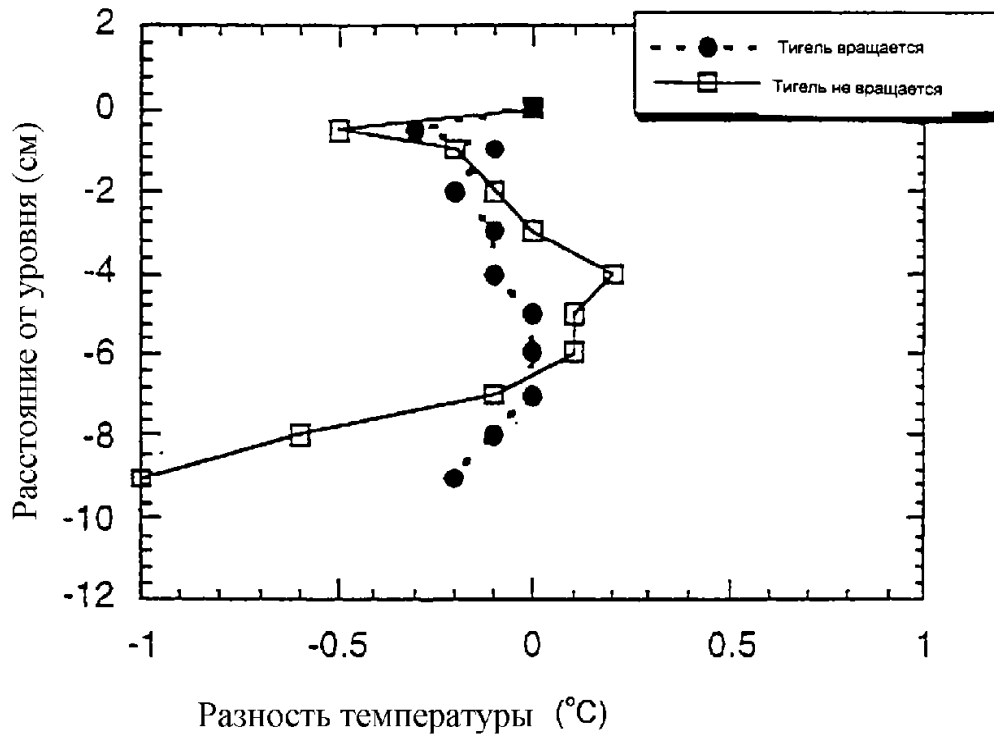




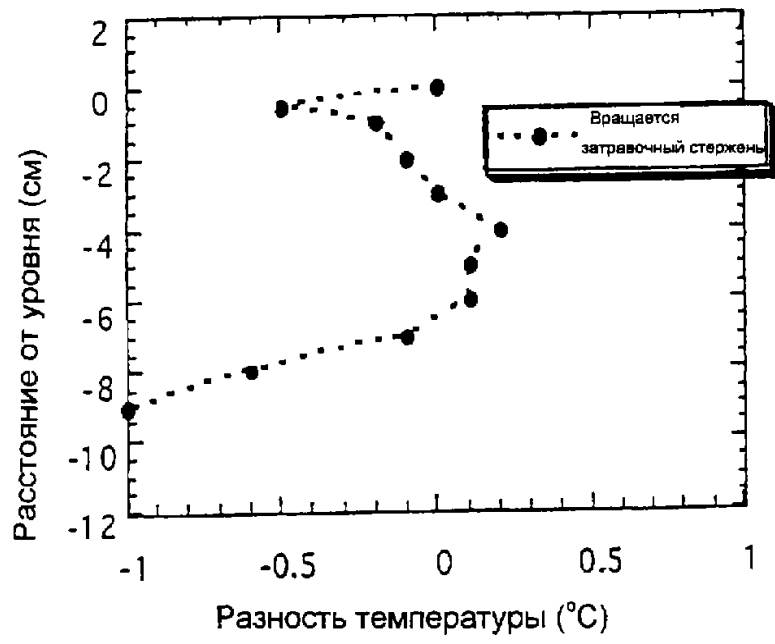
Фиг.4



Фиг.5



Фиг.6



Фиг.7