



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00730

(22) Data de depozit: 15/11/2022

(41) Data publicării cererii:
30/05/2024 BOPI nr. 5/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI - INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR
NR. 409, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• GHEORGHE LUCIAN-MARIAN,
STR.PANSELELOR, NR.3, BL.B14, SC.2,
ET.2, AP.20, MĂGURELE, IF, RO;

• BROASCĂ ALIN-CONSTANTIN,
STR.MĂRĂȘEȘTI, NR.10, BL.B3, SC.2,
ET.1, AP.6, MĂGURELE, IF, RO;
• GRECULEASA MĂDĂLIN,
STR.CIREȘULUI, NR.20, COMUNA PIATRA,
TR, RO;
• VOICU FLAVIUS- MARIAN, STR.JUPITER,
NR.5A, SAT VİRTEJU, MĂGURELE, IF, RO;
• CHIRCUȘ GHEORGHE-LAURENȚIU,
STR. ATOMIȘTILOR, NR.177, MĂGURELE,
IF, RO

(54) **METODĂ DE CREȘTERE PRIN TEHNICA CZOCHRALSKI
A MONOCRISTALULUI CU TOPIRE INCONGRUENTĂ**
 $La_xY_yNd_zSc_{4-x-y-z}(BO_3)_4$ (Nd:LYSB)

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de creștere prin tehnica Czochralski a monocristalului cu topire incongruentă $La_xY_yNd_zSc_{4-x-y-z}(BO_3)_4$ (Nd:LYSB), monocristalul fiind utilizat în industria de fabricare a laserilor cu corp solid. Metoda de creștere conform invenției are următoarele etape:

1) amestecarea prin mojarare a materiei prime constând din pulberi de La_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 și Sc_2O_3 de puritate 99,999% și B_2O_3 de puritate 99,98%, presarea amestecului sub formă de pastile și sinterizarea acestora la o temperatură de 1300°C timp de 24 h,
2) încărcarea pastilelor sinterizate într-un creuzet din Ir cu dimensiuni de 30 mm în diametru și 30 mm în înălțime,
3) topirea încărcăturii din creuzet folosind metoda încălzirii prin inducție electromagnetică,

4) inițierea creșterii monocristalului cu ajutorul unui germene monocristalin, orientat în lungul direcției $\langle 001 \rangle$, prin punerea acestuia în contact cu topitura,
5) creșterea monocristalului utilizând o viteză de tragere cuprinsă între 2...2,5 mm/h și o viteză de rotație a monocristalului cuprinsă între 8...10 rot/min.,
6) desprinderea monocristalului crescut din topitură și
7) răcirea monocristalului crescut până la temperatura camerei cu o rată de răcire cuprinsă între 30...40°C/h.

Revendicări: 5
Figuri: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIEREA INVENȚIEI

TITLUL INVENȚIEI

Metodă de creștere prin tehnica Czochralski a monocristalului cu topire incongruentă
 $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Nd}_z\text{Sc}_{4-x-y-z}(\text{BO}_3)_4$ (Nd:LYSB)

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	2022 00730
Data depozit	15-11-2022

DOMENIUL TEHNIC

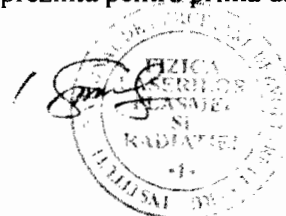
Metoda revendicată se referă la creșterea prin tehnica Czochralski a monocristalului laser cu topire incongruentă $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Nd}_z\text{Sc}_{4-x-y-z}(\text{BO}_3)_4$ (Nd:LYSB) și este aplicabilă în domeniul tehnologiilor de creștere a monocristalelor și în industria de fabricare a laserilor cu corp solid.

STADIUL TEHNICII

Datorită topirii incongruente, monocristalul Nd:LYSB se pretează creșterii sale din flux prin tehnica "Top-Seeded Solution Growth" (TSSG). În general, monocristalele obținute prin tehnica TSSG au dimensiuni limitate și prezintă incluziuni de impurități din flux. Mai mult, durata de creștere a monocristalului este lungă (30 - 40 zile), iar costurile asociate sunt ridicate. Pe de altă parte, tehnica de creștere Czochralski permite obținerea de monocristale cu dimensiuni mari și calitate bună într-un timp mult mai scurt, dar este aplicabilă doar monocristalelor cu topire congruentă, sau în puține cazuri, celor cu topire incongruentă pe domenii de compoziție foarte restrânse. Metoda descrisă reprezintă soluția pentru creșterea prin tehnica Czochralski a monocristalului $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ - LYSB dopat cu ioni Nd^{3+} ($\text{La}_x\text{Y}_y\text{Nd}_z\text{Sc}_{4-x-y-z}(\text{BO}_3)_4$ - Nd:LYSB). Până în prezent, monocristale laser de tip Nd:LYSB nu au fost obținute prin tehnicile de creștere a monocristalelor actual existente.

Documentele relevante pentru invenția revendicată sunt brevetele de invenție **WO 2004/007352 A2**, **US 7,534,377 B2** și lucrările științifice [N. Ye et al., *Nonlinear Optical Crystal $\text{Y}_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ($x + y + z = 4$)*, Chem. Mater. 2005, 17, 2687-2692], [N. Ye et al., *Growth of Nonlinear Optical Crystal $\text{Y}_{0.57}\text{La}_{0.72}\text{Sc}_{2.71}(\text{BO}_3)_4$* , J. Cryst. Growth 2006, 292, 464-467] și [L. Gheorghe et. al, *Incongruent Melting $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ LYSB Nonlinear Optical Crystal Grown by the Czochralski Method*, ACS Appl. Mat. Interfaces 2019, 11, 20987-20994].

Brevetele de invenție **WO 2004/007352 A2** și **US 7,534,377 B2**, cu titlul "*Borate crystals for optical frequency conversion*", se referă la noi materiale optic neliniare de tipul $\text{M}_x\text{M}'_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$, unde M și M' sunt metale de pământuri rare iar suma parametrilor compoziționali x, y și z este apropiată de cifra 4. Totodată, brevetele prezintă pentru prima dată



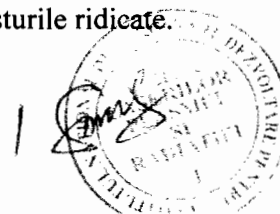
și creșterea din flux prin tehnica TSSG a monocristalului de tip LYSB cu compoziția chimică a materiei prime utilizate $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$. În acest caz, fluxul folosit constă într-un amestec de Li_2CO_3 și B_2O_3 la care s-a adăugat suplimentar Y_2O_3 . Brevetele nu menționează posibilitatea de a crește monocristalul de tip LYSB prin tehnica Czochralski, iar monocristalul obținut nu poate fi utilizat ca mediu activ laser.

Lucrările științifice [N. Ye et al., *Nonlinear Optical Crystal $\text{Y}_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ($x + y + z = 4$)*, Chem. Mater. 2005, 17, 2687-2692] și [N. Ye et al., *Growth of Nonlinear Optical Crystal $\text{Y}_{0.57}\text{La}_{0.72}\text{Sc}_{2.71}(\text{BO}_3)_4$* , J. Cryst. Growth 2006, 292, 464–467] prezintă creșterea de monocristale de tip LYSB din flux prin tehnica TSSG folosind alte două fluxuri, și anume LiBO_2 și respectiv $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$. În ambele cazuri, compoziția monocristalului crescut este $\text{La}_{0.72}\text{Y}_{0.57}\text{Sc}_{2.71}(\text{BO}_3)_4$. Lucrările nu menționează posibilitatea de a crește monocristale de tip LYSB utilizând tehnica Czochralski, iar monocristalele obținute nu pot fi folosite ca medii active laser.

În lucrarea științifică [L. Gheorghe et. al, *Incongruent Melting $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{4-x-y}(\text{BO}_3)_4$ LYSB Nonlinear Optical Crystal Grown by the Czochralski Method*, ACS Appl. Mat. Interfaces 2019, 11, 20987-20994] este raportată pentru prima dată posibilitatea creșterii de monocristale cu topire incongruentă de tip LYSB utilizând tehnica Czochralski. Compoziția materiei prime utilizate a fost $\text{La}_{0.765}\text{Y}_{0.485}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$, iar compoziția chimică a monocristalului crescut este $\text{La}_{0.78}\text{Y}_{0.32}\text{Sc}_{2.90}(\text{BO}_3)_4$. Monocristalul obținut nu are proprietățile necesare pentru a fi utilizat ca mediu activ laser.

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENȚIA O REZOLVĂ

Una dintre probleme esențiale în fabricarea laserilor cu corp solid este obținerea de monocristale laser cu calitate optică înaltă și dimensiuni mari, în special în cazul laserilor de putere medie mare. Tehnica Czochralski este una dintre puținele tehnici de creștere care permite obținerea de monocristale la standarde suficient de înalte, în ceea ce privește calitatea optică și dimensiunile monocristalelor, pentru a putea fi folosite în industria de fabricare a laserilor cu corp solid. Cu toate acestea, limitarea tehnicii Czochralski constă în faptul că este aplicabilă doar monocristalelor cu topire congruentă, sau în puține cazuri, celor cu topire incongruentă pe domenii de compoziție foarte restrânse. În cazul monocristalelor cu topire incongruentă, așa cum este și cazul monocristalului Nd:LYSB, cea mai utilizată tehnică de creștere este creșterea din flux prin tehnica “Top-Seeded Solution Growth” (TSSG). Principalele probleme ale acestei tehnici sunt asociate cu obținerea de monocristale cu calitate optică limitată de incluziunile de impurități din flux, dimensiunile reduse ale monocristalelor crescute și costurile ridicate.

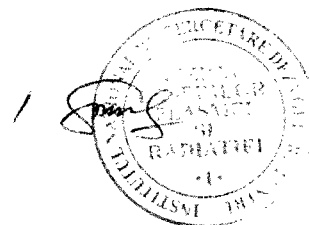


Problema tehnică majoră pe care o rezolvă invenția revendicată este creșterea monocristalului cu topire incongruentă Nd:LYSB, cu calitate optică înaltă și dimensiuni mari, prin tehnica Czochralski. Au fost optimizate compoziția chimică a materiei prime (compoziția inițială a topiturii), montajul termic utilizat și condițiile de creștere a monocristalului Nd:LYSB prin tehnica Czochralski.

EXPUNEREA INVENȚIEI

Având în vedere evaporarea B_2O_3 din conținutul topiturii, creșterea monocristalului cu topire incongruentă Nd:LYSB prin tehnica Czochralski necesită un control foarte precis atât al compoziției topiturii cât și al parametrilor de creștere (viteza de tragere, viteza de rotație, direcția de creștere). Vâscozitatea mare a topiturii și tendința de separare în faze diferite și de vitrificare, necesită o agitare intensă a topiturii. Aceasta din urmă poate fi obținută prin intermediul creșterii gradientilor termici radiali din topitură, ceea ce implică, de asemenea, supraîncălzirea topiturii și creșterea conținutului de vapori de B_2O_3 deasupra topiturii. Condensarea vaporilor de B_2O_3 pe suprafața monocristalului în creștere trebuie evitată deoarece picăturile de B_2O_3 lichid se scurg în zona de temperatură înaltă și dizolvă monocristalul în creștere, determinând astfel eșecul cristalizării și chiar întreruperea contactului dintre monocristal și topitură. Pentru prevenirea acestor efecte nedorite, a fost proiectat și realizat un montaj termic special (Figura 1) pentru creșterea monocristalului Nd:LYSB prin tehnica Czochralski. În montajul termic dezvoltat și utilizat au fost incluse două inele, un inel metalic din platină (Pt) și un inel ceramic din alumina (Al_2O_3), plasate deasupra creuzetului din iridiu (Ir). În acest fel se obține un dublu efect: posibilitatea de a controla condensarea vaporilor de B_2O_3 pe monocristal și o creștere atât a gradientului termic vertical deasupra creuzetului cât și a gradientului termic radial în topitură. Prin modificarea poziției celor două inele (inelul de Pt și inelul ceramic de Al_2O_3), poziția punctului de condensare al vaporilor B_2O_3 deasupra topiturii poate fi de asemenea controlată.

Compoziția optimă a materiei prime (compoziția inițială a topiturii) corespunzătoare unui dopaj cu ioni Nd^{3+} de 5.0 at.% este $La_{0.725}Nd_{0.05}Y_{0.475}Sc_{2.75}(BO_3)_4$. Atmosfera din incinta de creștere a monocristalului constă în N_2 gaz de puritate 99.999%, care are rolul de a preveni oxidarea creuzetului din Ir care conține topitura, iar temperatura de creștere a monocristalului Nd:LYSB este de aproximativ 1520°C. Cele mai bune rezultate, în termeni de calitate optică a monocristalelor de tip Nd:LYSB, au fost obținute pentru direcția de creștere <001> (paralelă cu axa Z a monocristalului), iar valorile optime ale vitezelor de tragere și rotație sunt cuprinse în intervalele 2 - 2.5 mm/h și respectiv 8 - 10 rpm. În aceste condiții, a fost crescut prin tehnica



Czochralski monocristalul cu topire incongruentă Nd:LYSB având compoziția chimică $\text{La}_{0.772}\text{Nd}_{0.046}\text{Y}_{0.287}\text{Sc}_{2.895}(\text{BO}_3)_4$, corespunzătoare unei concentrații de ioni Nd^{3+} de 4.6 at.% în monocristalul obținut.

PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENȚIEI ÎN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

Metoda revendicată oferă soluția de a crește prin tehnica Czochralski monocristalul laser cu topire incongruentă Nd:LYSB. Avantajele metodei sunt: obținerea monocristalului Nd:LYSB cu calitate optică înaltă și dimensiuni mari, costurile reduse și timp scurt de obținere a monocristalului.

La nivel național și internațional nu au fost identificate brevete de invenție care să revendice vreo metodă de obținere a monocristalului de tip Nd:LYSB. De asemenea, nu au fost identificate nici lucrări științifice care să raporteze obținerea monocristalului de tip Nd:LYSB prin vreo tehnică de creștere.

PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

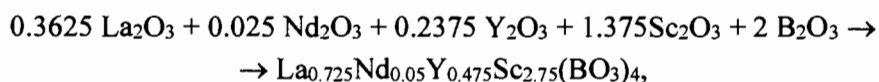
Figura 1. Reprezentarea schematică a montajului termic utilizat pentru creșterea monocristalului Nd:LYSB prin tehnica Czochralski.

- 1 - creuzet din Ir
- 2 - suport din Al_2O_3
- 3 - pahar din Al_2O_3
- 4 - izolație termică din ZrO_2
- 5 - inel din Pt
- 6 - inel ceramic din Al_2O_3
- 7 - post-incalzitor din ZrO_2
- 8 - topitură
- 9 - bobină de inducție
- 10 - germene monocristalin
- 11 - sistem de tragere pe verticală și rotație
- 12 - monocristal

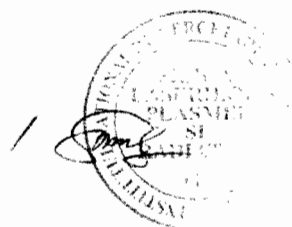


PREZENTAREA DETALIATĂ A OBIECTULUI INVENȚIEI CU REFERIRE LA DESENE

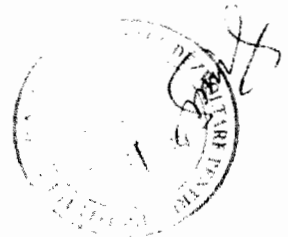
Exemplul de creștere prin tehnica Czochralski, conform metodei revendicate, a monocristalului Nd:LYSB utilizând materii prime sinterizate cu o compoziție corespunzătoare unui dopaj cu ioni de Nd³⁺ de 5.0 at.% este prezentat în continuare. Compoziția optimă a materiei prime, în raport cu conținuturile de atomi de lantan, ytriu, scandiu și bor, a fost determinată experimental ca fiind La_{0.725}Nd_{0.05}Y_{0.475}Sc_{2.75}(BO₃)₄. Pentru sinterizarea materiei prime se folosesc pulberile oxidice La₂O₃ (puritate 99.999%), Nd₂O₃ (puritate 99.999%), Y₂O₃ (puritate 99.999%), Sc₂O₃ (puritate 99.999%) și B₂O₃ (puritate 99.98%). Acestea se cântăresc conform reacției chimice



se amestecă prin mojarare și se presează sub formă de pastile. Un exces de 0.5 wt. % B₂O₃ se adaugă cantităților stoichiometrice pentru a compensa evaporarea B₂O₃. Amestecurile obținute se sinterizează la temperatura de 1300⁰C timp de 24h. Conform reprezentării schematice a montajului termic din Figura 1, materia primă sinterizată se încarcă în creuzetul din Ir 1 amplasat în centrul montajului. Creuzetul cu dimensiuni de 30 mm în diametru și 30 mm în înălțime este susținut de un suport din Al₂O₃ 2, care la rândul lui este situat în interiorul unui pahar din Al₂O₃ 3. Pentru a se minimiza pierderile de căldură de la pereții creuzetului către exterior, spațiul dintre pereții exteriori ai creuzetului și suportul din Al₂O₃, precum și spațiul dintre suportul de Al₂O₃ și paharul din Al₂O₃ se umplu cu izolație termică din ZrO₂ 4 sub formă de granule. Pentru a reduce evaporările de B₂O₃ și totodată pentru a controla poziția punctului de condensare al vaporilor de B₂O₃ deasupra topiturii, se folosesc un inel din Pt 5 și un inel ceramic din Al₂O₃ 6 situate deasupra marginii superioare a creuzetului. Pentru a se diminua pierderile de căldură pe verticală deasupra creuzetului, un post-încălzitor din ZrO₂ 7 completează montajul termic. Pentru aducerea în stare de topitură 8 a materiei prime, se folosește metoda încălzirii prin inducție electromagnetică cu ajutorul unei bobine de inducție 9 poziționată în jurul paharului din Al₂O₃ 3. Creșterea monocristalului se inițiază cu ajutorul unui germene monocristalin 10, orientat în lungul direcției <001>, prin punerea acestuia în contact cu topitura 8. Folosind sistemul de tragere pe verticală și rotație 11 al instalației de creștere, se realizează creșterea monocristalului 12 utilizând valori optime ale vitezelor de tragere și rotație de 2 - 2.5 mm/h și respectiv 8 - 10 rpm. În final, după desprinderea monocristalului crescut din topitură, răcirea acestuia până la temperatura camerei se realizează cu o rată de răcire de 30 -

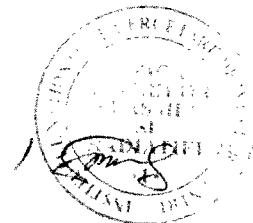


40°C/h. Monocristalul crescut are compoziția chimică $\text{La}_{0.772}\text{Nd}_{0.046}\text{Y}_{0.287}\text{Sc}_{2.895}(\text{BO}_3)_4$ corespunzătoare unui nivel de dopaj cu ioni de Nd^{3+} de 4.6 at.%.



REVENDICĂRI

1. Metodă de creștere prin tehnica Czochralski a monocristalului cu topire incongruentă $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Nd}_z\text{Sc}_{4-x-y-z}(\text{BO}_3)_4$ (Nd:LYSB), **caracterizată prin aceea că**, are următoarele etape: 1) sinterizarea materiei prime utilizând pulberi de La_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 și Sc_2O_3 de puritate 99.999% și B_2O_3 de puritate 99.98%, amestecate prin mojarare, presate sub formă de pastile, iar apoi sinterizate la temperatura de 1300°C timp de 24h, 2) încărcarea materiei prime sinterizate într-un creuzet din Ir cu dimensiuni de 30 mm în diametru și 30 mm în înălțime, 3) topirea materiei prime încărcată în creuzet folosind metoda încălzirii prin inducție electromagnetică, 4) inițierea creșterii monocristalului cu ajutorul unui germene monocristalin prin punerea acestuia în contact cu topitura, 5) creșterea monocristalului utilizând valori optime ale vitezelor de tragere și rotație a monocristalului, 6) desprinderea monocristalului crescut din topitură, și 7) răcirea monocristalului crescut până la temperatura camerei cu o rată de răcire de $30 - 40^\circ\text{C/h}$.
2. Metodă, **conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că**, un exces de 0.5 wt. % B_2O_3 se adaugă cantităților stoichiometrice de pulberi utilizate pentru sinterizarea materiei prime în scopul compensării pierderilor de B_2O_3 prin evaporare.
3. Metodă, **conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că**, folosește un montaj termic care permite controlul condensării vaporilor de B_2O_3 pe monocristal și creșterea gradientului termic vertical deasupra creuzetului și a gradientului termic radial în topitură.
4. Metodă, **conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că**, folosește compoziția inițială a topiturii $\text{La}_{0.725}\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.475}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$.
5. Metodă, **conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că**, utilizează: 1) germene monocristalin orientat în lungul direcției $\langle 001 \rangle$, 2) viteză de tragere a monocristalului cuprinsă în intervalul 2 - 2.5 mm/h, și 3) viteză de rotație a monocristalului cuprinsă în intervalul 8 - 10 rpm.



DESENE/FIGURI

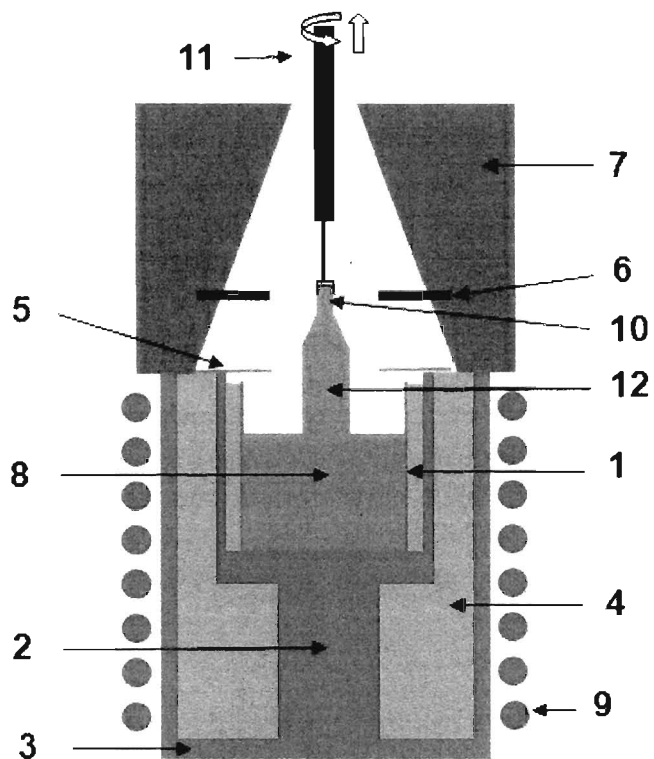


Figura 1. Reprezentarea schematică a montajului termic utilizat pentru creșterea monocristalului Nd:LYSB prin tehnica Czochralski.

