

ПРОМИСЛОВЕ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ САПФІРУ ВИДОЗМІНЕНИМ МЕТОДОМ КІРОПУЛОСА

Д.І. Блецкан, О.Д. Блецкан, О.Р. Лук'янчук, А.І. Машков,
Я.М. Пекар, В.І. Цифра

Науково-виробнича фірма "Технокристал", 88007, м. Ужгород, вул. Гранітна, 5-а
Ужгородський державний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Волошина, 54

В роботі узагальнений досвід експлуатації серійних промислових установок "Омега" з вирощування монокристалів сапфіра, який дозволив виявити їх істотні конструктивні недоліки і провести модернізацію найбільш важливих вузлів. Модернізація дала можливість підвищити продуктивність установок, збільшити розмір і покращити якість монокристалів, значно збільшити термін служби кристалізаційної камери, теплового вузла і зменшити витрати електроенергії на виготовлення 1 кг товарної продукції.

Вступ

Завдяки своїм унікальним властивостям, таким як: велика прозорість у видимій і ультрафіолетовій областях спектру, стійкість до радіації та різних агресивних середовищ (кислот, лугів тощо), висока температура плавлення ($T_{пл} = 2323 \text{ K}$), можливість змінювати своє забарвлення, а відповідно і фізичні властивості шляхом легування, забезпечують сапфіру широке використання в опти- і мікроелектроніці, квантовій електроніці, оптичному і радіаційному приладобудуванні, медицині, годинниковій та ювелірній промисловості.

Та все ж найбільш перспективними областями використання сапфіру є мікрота оптоелектроніка, де сапфірові поліровані пластини використовуються як діелектричні підкладки у технології виготовлення інтегральних схем (так звані КНС (кремній на сапфірі) - структури) і кольорових та білих світлодіодів на базі нітриду галію.

Саме ці технології викликають підвищений попит на світовому ринку на сапфірові підкладки орієнтації (0001). Світовий ринок на цей вид продукції заповнений поки що на 20-25% від загальної потреби. Якщо сьогодні оптоелектронна промисловість потребує підкладки діаметром 2 дюйми, то уже в наступному році потрібні будуть підкладки діаметром 3 і 4 дюйми. Нові технології різко підвищили

вимоги до якості кристалів сапфіру та сапфірових підкладок. Досить вказати тільки на одну цифру – чистота матеріалу повинна бути не гіршою 99,996 %.

Враховуючи, що найбільш досконали кристали сапфіру виростають з відкритою поверхнею росту, тобто при відсутності стику з тиглем, найбільш перспективним методом вирощування кристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для виготовлення підкладок є видозмінений метод Кіропулоса [1].

Проблема промислового вирощування досконалих кристалів сапфіру базується на уявленні про те, що реальні властивості монокристалів визначаються не тільки фізико-хімічними властивостями речовини, але і умовами вирощування, за допомогою яких можна керувати реальною структурою кристалів і перш за все стехіометричним складом, розподілом домішок і різних дефектів. Ця проблема не може розглядатись у відриві від геометричних розмірів кристала, особливо якщо мова йде про вирощування великих кристалів. У даному випадку одержання досконалих кристалів визначається не тільки методичними питаннями вирощування, але й специфічними задачами кристалографії, так як вирощування великих однорідних кристалів не є прямою подібністю вирощування малих кристалів.

Не дивлячись на те, що проблема одержання великих за розмірами оптично

однорідних кристалів сапфіра виникла порівняно досить давно, вона ще далека від повного її вирішення. Тут поряд із загальними питаннями теорії кристалізації дуже важливим є визначення оптимальних умов вирощування.

Під умовами вирощування кристалів із розплаву мають на увазі основні параметри кристалізації, серед яких особливе місце займають: матеріал і форма тигля, швидкість вирощування і ступінь її стабілізації, орієнтація і якість затравки, процес затравлення, градієнти температури і форма фронту кристалізації, величина і час перегріву розплаву. Конкретні значення вказаних параметрів проявляються на ступені досконалості кристалів. Якщо ці параметри забезпечують мінімальний вміст дефектів у кристалах, то можна вважати, що вони є близькими до оптимальних значень.

Очевидно, що оптимальні параметри забезпечуються відповідним методом вирощування, під яким за звичай розуміють ряд відмінних ознак, які характеризують техніку вирощування кристалів. Ці ознаки включають: факт використання (або невикористання) контейнера для утримання розплаву, тип джерела нагрівання, положення і напрям переміщення фронту кристалізації відносно джерела розплаву, конфігурація контейнера і кристала тощо.

1. Загальна характеристика установки "Омега"

Процес вирощування здійснюється на вітчизняних установках "Омега", спеціально розроблених для одержання монокристалів сапфіру видозміненим методом Кіропулоса, які випускає Луганське ВО "Донець" (рис.1).

Установка "Омега" складається з таких вузлів та блоків (рис.2):

1. Блок відкачки, який включає в себе форвакуумний пластинчасто-роторний насос, дифузійний паромасляний насос, клапани та лінії відкачки, що дозволяє одержувати залишковий тиск 10^{-4} - 10^{-5} мм.рт.ст.

2. Кристалізатор, до складу якого входять нагрівник, система коаксіальних екранів (молібденових, графітового та з нержавіючої сталі), охолоджувана водою камера зі знімною верхньою кришкою.

3. Колонка із закріпленими на ній верхнім штоком, приводами його вертикального переміщення і обертання, та пристроєм вагового контролю за процесом кристалізації.

4. Блок керування, за допомогою якого регулюється потужність, що підводиться до нагрівника, швидкість витягування та робота блоку відкачування.

5. Силова шафа, яка складається з пускової установки, силового трансформатора, блоку тиристорів, датчика потужності та контрольно-вимірювальних приладів.

6. Гідравлічна система, призначена для подачі води для охолодження елементів печі, штоку, дифузійного насоса, блока тиристорів.

Процес кристалізації сапфіру на установці "Омега" можна прослідкувати за допомогою вузла зважування кристала в процесі його росту. Кристал вирощується з розплаву, що знаходиться у вольфрам-молібденовому тиглі (1). Тигель, закріплений на підставці (2), нагрівається вольфрамовим нагрівником (3), що поміщений в системі молібденових екранів (4). На охолоджуваному корпусі камери (5) на шарнірі (6) розміщується механізм переміщення та зважування (7), одна консоль якого є механізм переміщення штока з кристалом через сильфон (8), а друга – важіль, який переміщує стрілку індикатора (9). Пружина (10) компенсує протидіючий момент механізму витягування.

Точність вимірювання маси кристалу складає 10 г. Висока точність зважування забезпечується досить малою деформацією сильфона в процесі вирощування: розтяг сильфона досягає 30 мм, в той же час його загальна довжина складає 500 мм.

Процес вирощування монокристалів сапфіра на установках "Омега" включає в себе декілька етапів:

а) підготовка та компонування теплового вузла;

б) відкачка камери до робочого вакууму;

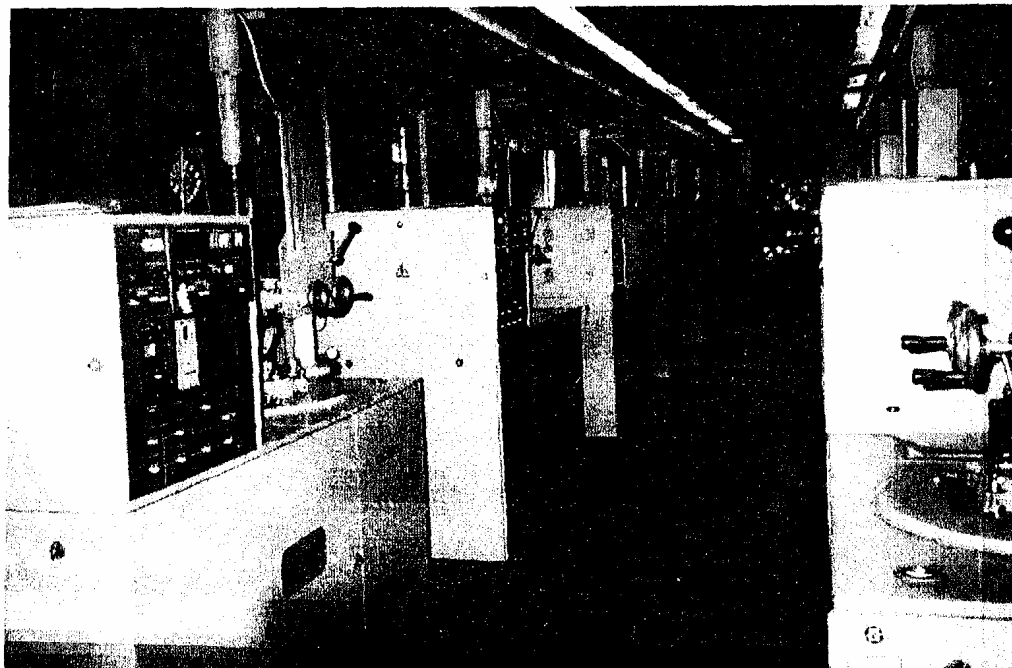


Рис.1. Загальний вигляд ростових установок "Омега" в цеху фірми "Технокристал".

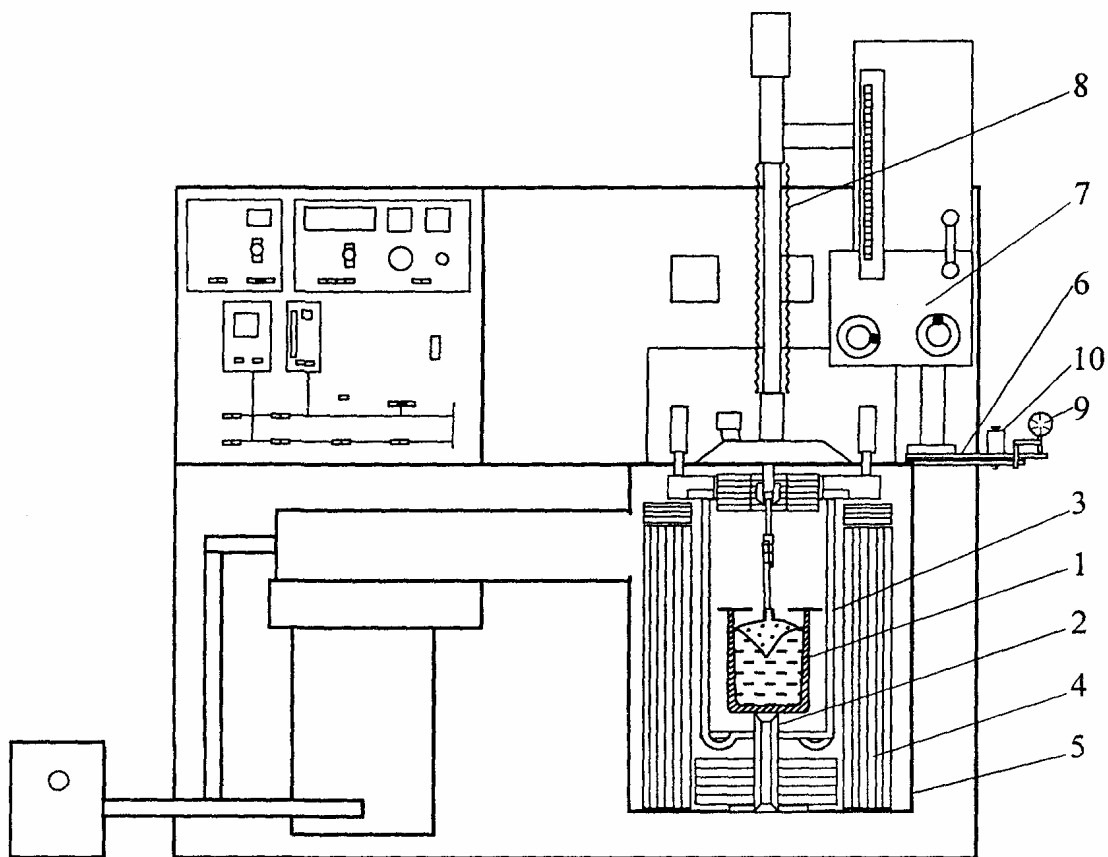


Рис.2. Блок-схема установки "Омега".

- в) нагрівання і розплавлення шихти;
- г) вибір температурного режиму та за-
травлення;
- д) процес кристалізації;
- е) охолодження установки та кристала;
- ж) розвантаження.

Нами узагальнений майже десяти-річний досвід експлуатації вітчизняних серійних промислових установок "Омега" по вирощуванню монокристалів сапфіра за видозміненим методом Кіропулоса, який дозволив виявити їх конструктивні недоліки, що у значній мірі знижують можливості методу. Це в першу чергу відноситься до конструкції теплового вузла. Малі розміри вольфрамового нагрівника заводської комплектації не дозволяють вирощувати кристали діаметром більше 80 мм (рис.3, а). Наявність вуглецевої тканини у теплому вузлі призводить до випаровування вуглецю і утворення різного роду карбідів, які нарастають у вигляді "грибів" на верхній частині нагрівника і першого молібденового екрана, що істотно впливає на градієнт температури у зоні кристалізації і, як наслідок, призводить до погіршення якості кристалів і не відтворюваності результатів. Крім того, мала місце асиметрія теплового поля у такому теплому вузлі, викликана недостатнім екрануванням нагрівника, що приводило до невинуватих теплових втрат, великих теплових перевантажень на окремі частини кристалізаційної камери, внаслідок чого термін її служби значно скорочувався.

Основні шляхи підвищення економічної ефективності установок типу "Омега" для одержання кристалів сапфіра за видозміненим методом Кіропулоса полягають у збільшенні їх продуктивності, зменшенні матеріалу і енергоємності. На основі комплексних експериментально-теоретичних досліджень теплових умов процесу кристалізації розроблена конструкція теплового вузла до установки "Омега", яка має у два рази більшу продуктивність ніж установка, яку серійно випускає промисловість.

Проведена нами модернізація теплового вузла здійснена на базі заводської кристалізаційної камери і включала в себе

збільшення габаритних розмірів як самого вольфрамового нагрівника, так і нової системи екранів. Вольфрамовий резистивний нагрівник (рис.4, а) має форму корзини з 12 П-подібних елементів, виготовлених із вольфрамових прутків діаметром 5 мм, зв'язаних між собою вольфрамовими півкільцями. Самі прутки жорстко закріплені у пазах двох симетричних мідних півкільць, які в свою чергу закріплюються болтами на мідних вакуумщільних струмовводах, змонтованих у верхній кришці камери. Зовні нагрівник оточений системою коаксіальних циліндричних бокових (рис.4, б) і верхніх та нижніх горизонтальних плоских екранів (рис.4, в), виготовлених із листового молібдену марки МЧ ВП, які забезпечують заданий розподіл температури по об'єму розплаву у тиглі, а також по довжині і перерізу монокристала, який росте. Для цієї ж мети передбачена можливість вертикального переміщення тигля всередині нагрівника вздовж його осі з допомогою штока. Модернізація теплового вузла забезпечила термічні умови для вирощування оптично якісних кристалів великого діаметра до 120 мм і загальною масою 6,5-7,0 кг (рис.3, б). Є напрацювання і теоретичні розрахунки про можливість на базі серійних установок шляхом подальшого удосконалення теплового вузла вирощувати кристали $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ діаметром 150 мм і масою до 10 кг. Але це граничні можливості установок "Омега", подальше зростання діаметру кристала можливе тільки внаслідок розробки нового покоління ростових машин.

Слід відмітити, що при вирощуванні монокристалів сапфіра термін служби нагрівника будь-якої конструкції не перевищує 15-18 процесів кристалізації, а термін служби найближчого до нагрівника циліндричного молібденового екрану – 5-6 процесів вирощування. Це зв'язано з інтенсивним окисленням і масоперенесенням вольфраму і молібдену у процесі кристалізації в результаті взаємодії нагрівника і екранів з продуктами дисоціації розплавленого оксиду алюмінію. Конструкція теплових екранів передбачає за-

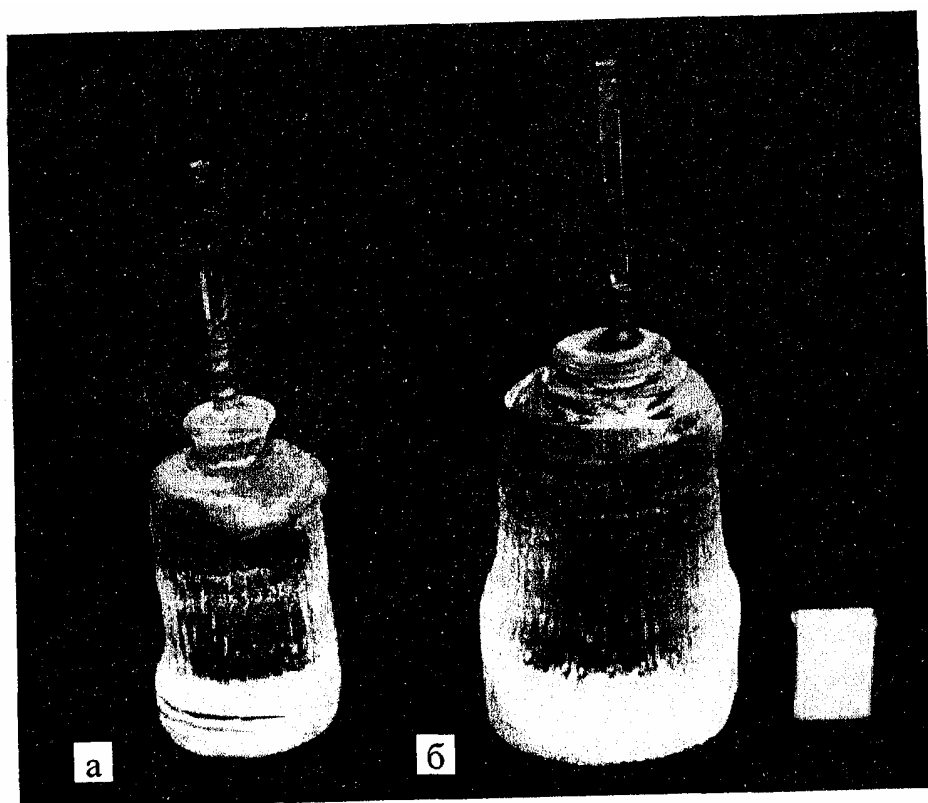


Рис. 3. Загальний вигляд кристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, вирощених методом Кіропулоса у тепловому вузлі заводської комплектації (а) і в модернізованому тепловому вузлі (б).

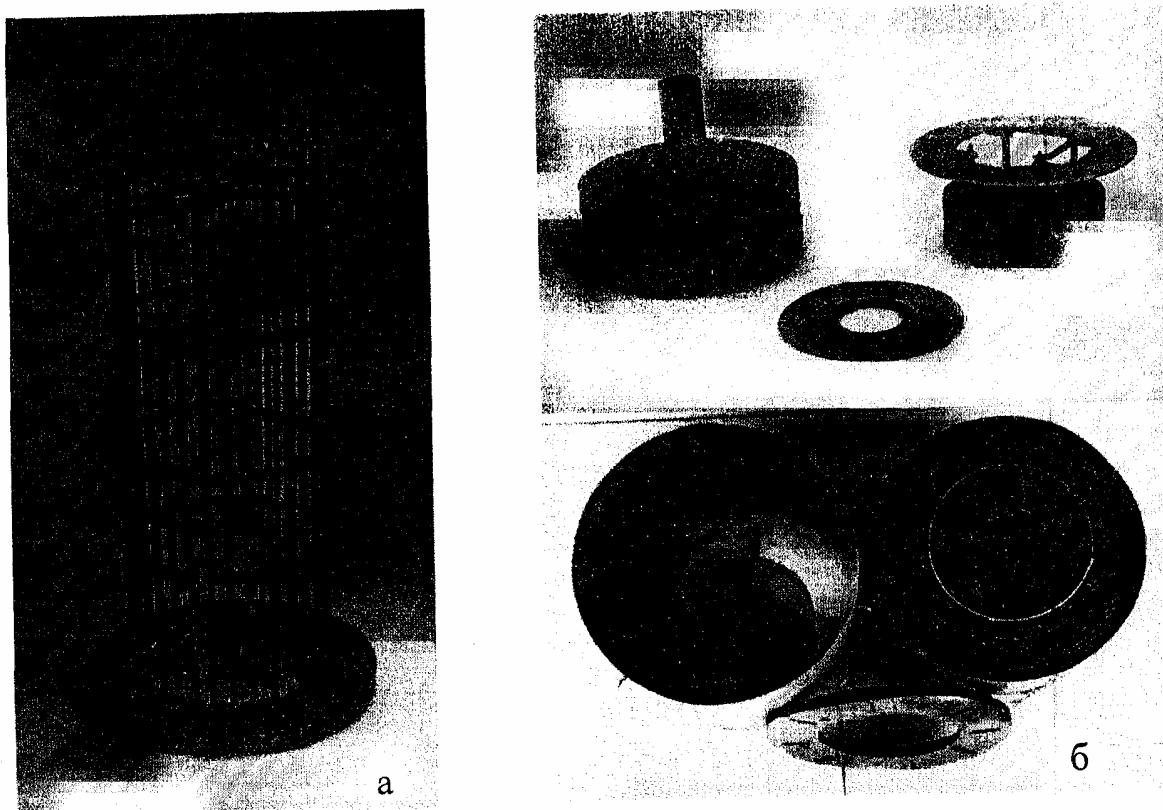


Рис. 4. Загальний вигляд вольфрамової корзини-нагрівника (а) та молібденових екранів (б).

міну тільки вигорілого внутрішнього молібденового екрана або при наявності у достатній кількості вольфрамових прутків діаметром 4-5 мм заповнити простір між першим і другим коаксіальними молібденовими екранами вольфрамовими прутками на висоті розташування тигля. З одного боку це продовжує термін експлуатації теплового вузла, а з другого – проявляється на якості кристалів, оскільки забезпечується більш плавний градієнт температури.

При вирощуванні монокристалів сапфіра у вакуумних установках “Омега” максимальна електрична потужність, споживана нагрівником, складає 28-30 кВт·год. Тепло, яке виділяється за межами молібденових теплових екранів, відбирається водою, яка протікає через водяну оболонку, якою закрита вся поверхня кристалізаційної камери. Кристалізаційна камера в установках “Омега” є двостінною і виготовлена із листової сталі. Таке конструктивне вирішення водяного охолодження є найбільш ефективним, при умові, якщо температура води не підвищується до температури її кипіння, тобто якщо у водяній оболонці не утворюються газові бульбашки. Для успішного охолодження кристалізаційних камер ростових установок “Омега” водою на фірмі “Технокристал” змонтована локальна водяна система замкнутого циклу безперебійного постачання води під тиском 3-4 атм. Проте, із-за забруднення пор і тріщин водяної магістралі кристалізаційної камери сольовими наростами можливе зменшення потоку води і, як наслідок, наявність локального перегріву камери, появи у ній тріщин і дефектів. Щоб запобігти відкладанню солей у внутрішніх частинах водяної системи, необхідно здійснювати періодичні промивання кожної установки слабкими розчинами щавлевої або соляної кислот, що продовжить термін служби кристалізаційної камери в цілому і підвищить продуктивність установки, оскільки зменшуються простоти на пошук натікань та їх усунення.

2. Тигель і вимоги до нього

У даному методі вирощування кристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вихідний матеріал знаходиться у розплавленому стані на протязі усього процесу кристалізації і тому матеріал, з якого виготовлено тигель і його форма відіграють дуже важливу роль. Загальні вимоги до матеріалу тигля такі:

1) матеріал тигля не повинен вступати у хімічну взаємодію з матеріалом розплаву, який знаходиться у ньому;

2) матеріал тигля не повинен розм'якшуватись при температурі, що перевищує хоча б на 100 К температуру плавлення речовини, яка кристалізується;

3) чистота матеріалу тигля не повинна бути гіршою за чистоту речовини, що кристалізується;

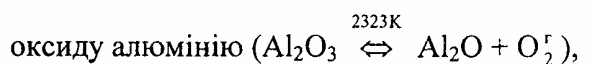
4) пружність парів матеріалу тигля повинна бути в умовах кристалізації не дуже високою, у противному випадку термін служби тигля буде дуже малим (десятки годин);

5) тигель не повинен змочуватися розплавом;

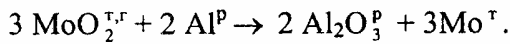
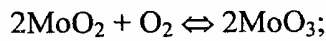
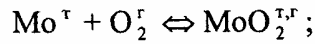
6) теплопровідність матеріалу тигля повинна бути якомога більшою, але такою, щоб не перевищувала теплопровідність речовини, яка кристалізується.

Враховуючи, що температура плавлення α -оксиду алюмінію висока ($T_{\text{пл}} = 2323 \text{ K}$), вибір матеріалу для тиглів досить обмежений.

Відомо [2], що хімічна активність $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по відношенню до тугоплавких матеріалів зростає від Ir, W, Mo до Nb, Ta, Zr. Отже, найбільш стійкими композиціями є $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ir}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$ і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$. Однак стійкість цих композицій у значній мірі визначається фізико-хімічними умовами кристалізації. Для прикладу зупинимось на одній із важливих композицій $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$. Якщо врахувати, що $(\text{Al}_2\text{O}_3)^{\text{р}}$ у розплавленому стані не взаємодіє з матеріалом тигля $(\text{Mo-W})^{\text{т}}$ [3], то хімічна взаємодія між цими речовинами може відбуватися тільки при наявності газоподібного кисню $\text{O}_2^{\text{г}}$, що утворюється при дисоціації



за такими реакціями [3, 4]:



Про наявність такого типу реакцій свідчить не тільки стоншення стінок тигля у процесі його експлуатації, особливо у місцях його стикання з меніском розплаву, але й наліт молібденової плівки на відкритій поверхні кристала.

Про наявність газоподібних оксидів MoO , MoO_2 , MoO_3 у ростовій зоні теплового вузла свідчать дані мас-спектрометричних вимірювань з використанням комірки Кнудсена з молібдену [3]. Проте наявність іонів (Al^{+3} , AlO^+ , Al_2O^{+4}) у розплаві, які мають різко відновлюючі властивості, заважає окисленню молібдену. Хімічний аналіз показав [2], що в умовах, які виключають помітний вміст вільного кисню у реакційній камері, взаємодія молібдену з розплавом не відбувається. Більше того, оксиди молібдену, які попадають у розплав, відновлюються до металічного молібдену, який випадає у вигляді окремих частинок. Про те, що дійсно не повинно бути взаємодії між молібденом і розплавом Al_2O_3 , засвідчують і деякі посередні дані, наприклад, величини поверхневих натягів речовин, які приймають участь у взаємодії [2]. Змочування молібдену розплавом має місце при наявності на поверхні окисної плівки молібдену. Це підтверджується порівнянням взаємодії розплаву з молібденом у вакуумі 10^{-3} тор і у вакуумі 10^{-5} тор. У випадку низького вакууму поверхня молібдену повністю змочується, у той час як у вакуумі порядку 10^{-5} тор такого змочування не відбувається.

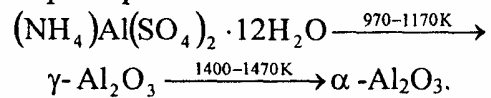
Виходячи з вище наведеного, на практиці при вирощуванні об'ємних кристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ розплавними методами (Чохральського і Кіропулоса) здебільшого використовують іридієві і молібден-вольфрамові тиглі. Зауважимо, що використання іридієвих тиглів істотно здорожує вартість самих кристалів та виробів з них. Перевага вольфраму як матеріалу тигля полягає ще й у тому, що він має більш високу температуру плавлення ніж іридій.

Останнє відіграє вирішальну роль при вирощуванні великих кристалів сапфіра, так як із збільшенням розмірів тигля температура його дна і стінок може підвищуватись до температури плавлення іридію. Отже, найбільш перспективним є використання молібден-вольфрамових тиглів (рис.5, а), які виготовляють методом порошкової металургії. Для цього у пресформу засипають ретельно перемішані порошки W і Mo у співвідношенні 3 : 7, спресовують, а потім роблять високотемпературний відпал, при якому має місце твердофазна реакція. Після високотемпературного відпалу внутрішню частину тигля необхідно розточити для усунення різких внутрішніх кутів, що полегшує течію розплаву, яка у свою чергу сприятливо відображається на ефективності конвекційного перемішування (рис.9). З метою усунення процесу залипання кристала у процесі росту до стінок тигля, його внутрішню частину розточують на конус (рис.5, б)

3. Сировина та вимоги до неї

Одним із основних факторів, який визначає досконалість одержуваних монокристалів сапфіру, є якість сировини.

Найбільш поширеним промисловим методом одержання $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ є термічне розкладання алюмоамонійних галунів [5]. При прожарюванні алюмоамонійних галунів до 1473 K відбувається ряд фазових перетворень:



Проте висока температура розкладання і велика кородуюча здатність продуктів розкладу цих сполук ставлять жорсткі вимоги до конструкційних матеріалів. Саме з цих причин використання неорганічних сполук, як вихідної сировини не дозволяє одержати оксид алюмінію з вмістом мікродомішок менше $1 \cdot 10^{-4}$ ваг.%. У зв'язку з цим великий інтерес викликає широкий клас органічних сполук алюмінію (алкілів, алкоголятів, солей органічних кислот тощо), які мають ряд переваг у

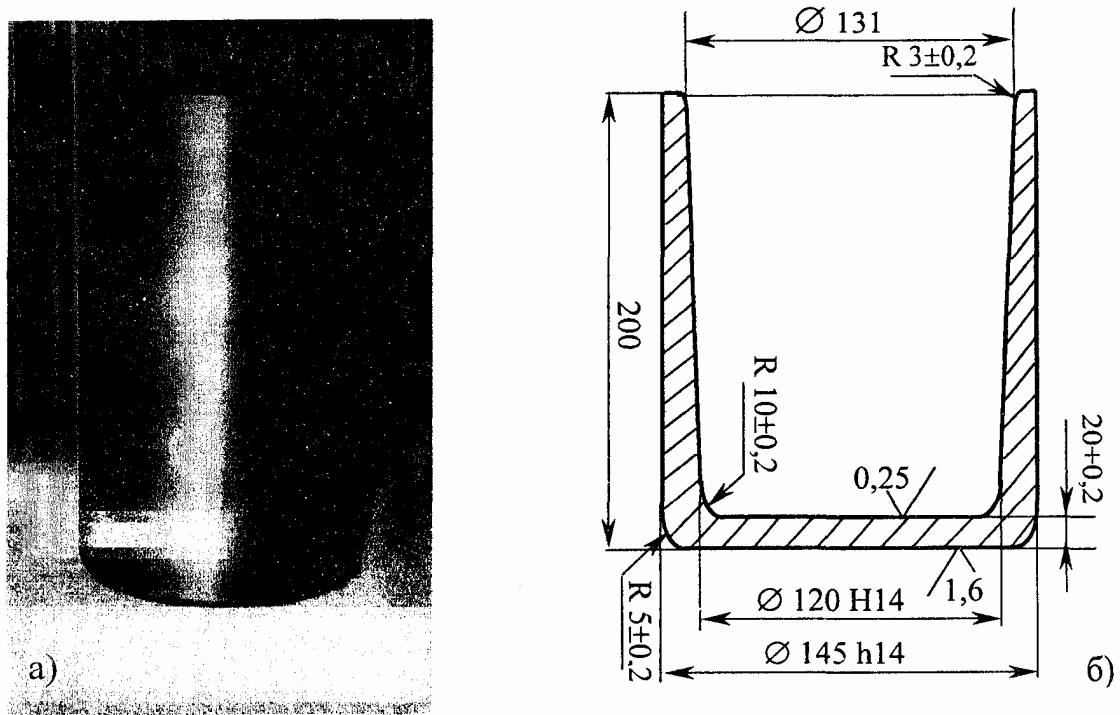


Рис.5. Загальний вигляд вольфрам-молібденового тигля (а) та його основні розміри (б).

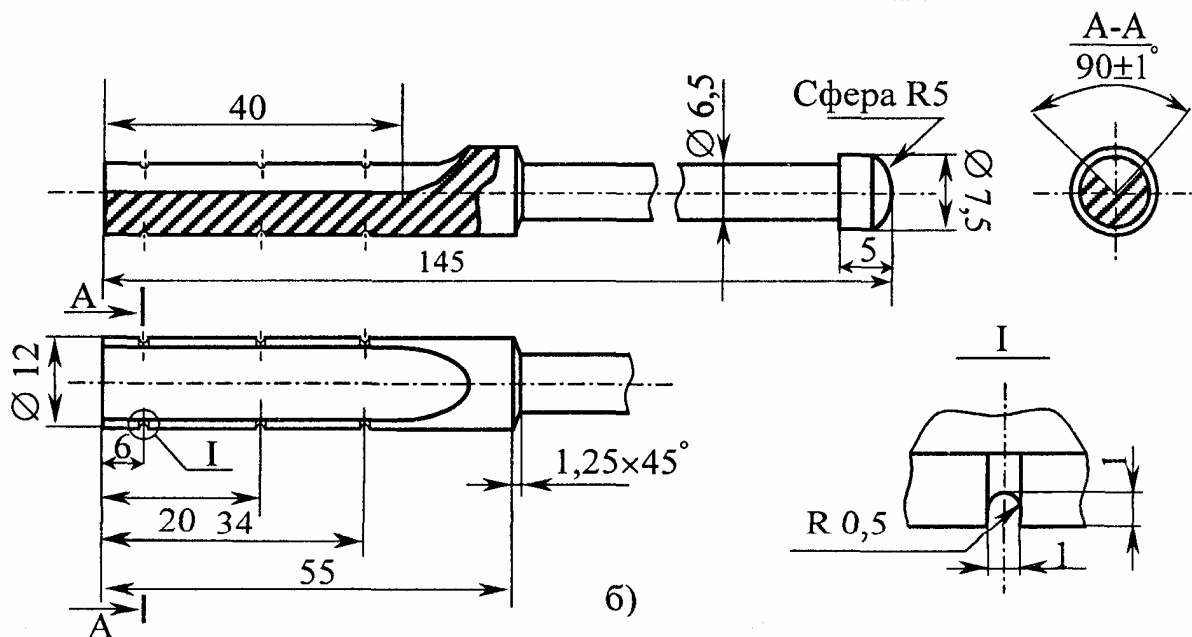
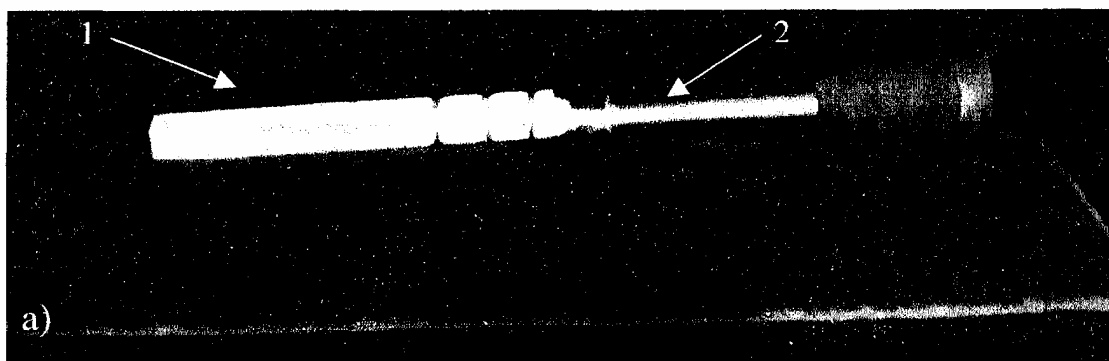


Рис.6. а – Загальний вигляд затравки (1), закріпленої до затравкотримача (2); б – ескіз затравкотримача з вказанням розмірів в мм.

порівнянні з неорганічними сполуками алюмінію. Для їх одержання використовують органічні сполуки, які містять в незначних кількостях домішки металів; вони термічно є значно менш стійкими ніж неорганічні сполуки, а продукти їх розкладу не кородують апаратуру. Крім того, ці сполуки досить летучі і розчиняються в органічних розчинниках, що створює сприятливі умови для їх очистки. Використання органічних сполук для одержання оксиду алюмінію високої чистоти описано в роботах [6,7].

Сировина характеризується двома параметрами: вмістом домішок і дисперсністю. Наявність неконтрольованих домішок, які попадають у кристал із сировини, у значній мірі відображається на якості кристалів та їх фізичних властивостях [8, 9].

Дрібнодисперсні порошки і пудри внаслідок їх високорозвинutoї поверхні сильно насичені адсорбованими газами і при використанні їх як сировини збагачують розплав, а як наслідок, і кристал газовими включеннями. Тому нами для вирощування кристалів лейкосапфіру використовувалися два типи сировини: брикети Al_2O_3 , одержані гарячим пресуванням порошоків оксиду алюмінію, та кристали, одержані за методом Вернейля. Оскільки брикети містили в собі домішки сполук сірки, натрію та інших легколетучих речовин, то необхідно було здійснити їх високотемпературний відпал у вакуумі 10^{-4} мм.рт.ст. шляхом нагрівання до температури $1900^\circ C$ з ізотермічною витримкою на протязі 1-2 годин. Найбільш інтенсивне виділення легколетучих компонентів мало місце при $1200-1300^\circ C$.

Для зменшення вмісту домішок та газових включень в кристалах, при понуванні тигля відпаленою сировиною до неї необхідно додавати монокристалічну сировину (напівбулі, вироблені методом Вернейля, або відходи після механічної обробки монокристалів) у процентному співвідношенні $\sim 1:2$. Та все ж найчистіші об'ємні монокристали $\alpha-Al_2O_3$ виростили, коли сировиною служили напівбулі вернейлевого виробництва.

4. Підготовка затравки та процес затравлення

До затравочних стержнів висувають досить жорсткі вимоги. Їх геометричні розміри, орієнтація та структурна досконалість є одним з основних факторів, які впливають на якість кристала. Переріз та довжина затравки мають, з одного боку, забезпечити достатню теплопередачу від кристала в холодну зону печі. З другого боку, використання затравок з малим перерізом сприяє виклинцюванню дислокацій при формуванні перетяжок. Оптимальні розміри затравочного стержня $8 \times 8 \times 100$ мм.

Значний вплив на густину дислокацій у кристалі чинить орієнтація затравки. Дислокації наслідуються і виклинцюються в залежності від кута між лініями дислокацій та напрямом вирощування. При куті 90° дислокації поступово виклинцюються. Отже, для зменшення густини дислокацій в площині базису (0001) напрям вирощування повинен бути перпендикулярний до головної оптичної осі. Тому затравочні стержні вирізають у напрямі $[11\bar{2}0]$.

Вирощування монокристалів проводили на затравки із сапфіра, поздовжня вісь яких орієнтована у напрямі $[10\bar{1}2]$ або $[11\bar{2}0]$. Для таких кристалів характерна наявність дзеркально-гладких поверхонь граней (0001), які у випадку 90° градусної орієнтації оптичної осі відносно напрямку росту розташовуються із двох протилежних сторін монокристалічної булі.

На якість підготовки затравки та її кріплення до затравкотримача, який одночасно служить для відведення тепла, повинна бути звернута особлива увага. Для зменшення кількості дислокацій у кристалі, що виростає, затравка повинна містити їх якомога менше. Поверхневі дефекти, які виникають при вирізанні затравки із раніше вирощеного кристалу, усувають шляхом хімічного травлення і полірування.

Затравка (1) щільно закріплюється до молібденового затравкотримача (2,

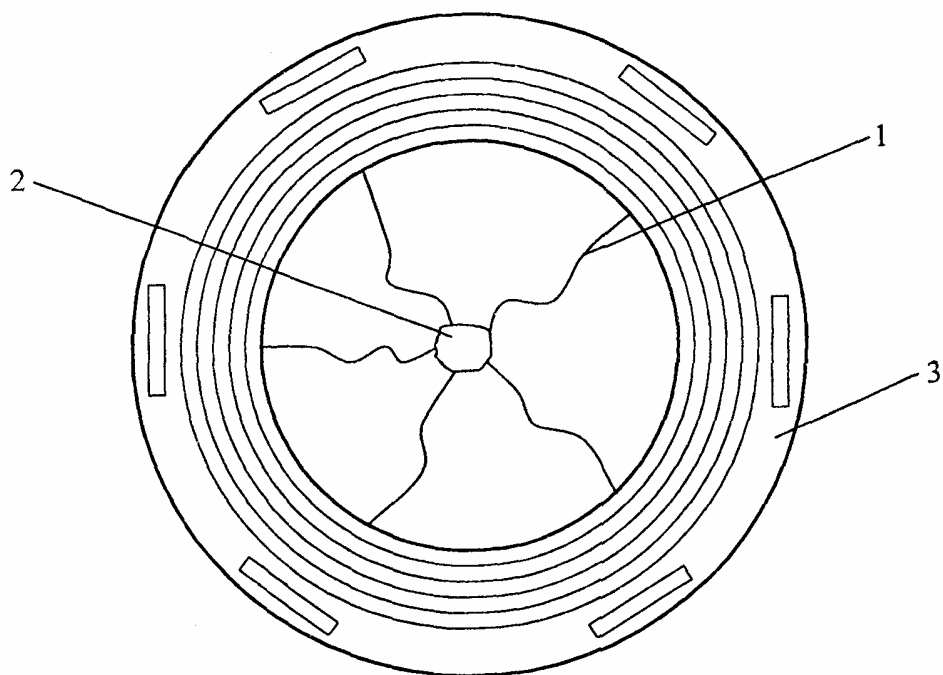
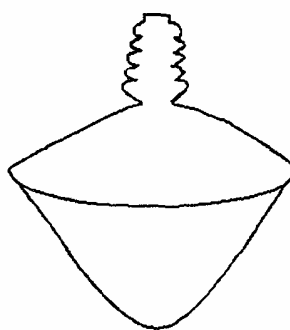
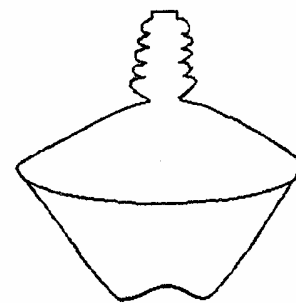


Рис.7. Вигляд конвекційних потоків у розплаві:
1) конвекційні потоки; 2) зародок; 3) середній екран.



а



б

Рис.8. Спотворення форми фронту кристалізації при різних вертикальних градієнтах температури в ростовій камері установки "Омега".

рис.6) з допомогою вольфрам-ренієвої проволочки (марки ВР-20) діаметром 0,5-0,7 мм. Дві грані затравки, яку розташовують у паз на затравкотримачі, і які знаходяться у безпосередньому контакті з затравкотримачем, повинні бути рівними, щоб забезпечити щільний тепловий контакт з холодильником. Після чого затравкотримач разом із затравкою кріпиться до штока.

Завершивши компоновання установки, відкачавши її до робочого вакууму (10^{-4} мм.рт.ст.) та розплавивши шихту у тиглі, приступають до процесу затравлення, який є одним із найбільш відповідальних та складних етапів у вирощуванні монокристалів сапфіру видозміненим методом Кіропулоса. Перед зануренням затравки у розплав спочатку її необхідно за допомогою штоку повільно підвести на відстань 2-3 мм від поверхні розплаву з метою її нагрівання до температури близької до $T_{пл}$, щоб зменшити тепловий удар, який виникає в момент контакту холодної затравки з розплавом. Тепловий удар сприяє розмноженню у затравці дислокацій, які потім наслідуються вирощеним на ній монокристалом.

Процес затравлення складається із підбору температури розплаву та формування 5-10 перетяжок (рис.3). При правильно підбраній температурі розплаву перетяжка повинна прорости на протязі 5 хв на глибину до 5 мм. Під час формування перетяжок відбувається більш ретельне корегування температури, орієнтуючись за швидкістю росту. Температура розплаву повинна перевищувати на 40-50 К температуру плавлення речовини. Цей перегрів необхідний для того, щоб усунути випадкові центри кристалізації і оплавити поверхню кристалічної затравки. Процес змочування затравки розплавом, який супроводжується частковим її оплавленням, отримав назву "процесу затравлення". Далі необхідно дещо знизити температуру розплаву для того, щоб розпочався процес кристалізації. Оскільки із-за високих температур і прозорості розплаву відсутні точні методи контролю температури розплаву, то оптимальні умови процесу затрав-

лення встановлюють дослідним шляхом. Нормальний ріст кристала у початковий момент затрудняється, якщо температура розплаву досить висока або якщо розплав сильно переохолоджений. У першому випадку відбувається повне розплавлення зануреної у розплав частини затравки. У цьому випадку необхідно понизити температуру розплаву до тих пір, поки затравка перестане плавитись і розпочне відбуватись процес кристалізації. У другому випадку від затравки буде рости полікристал і необхідно підвищити температуру настільки, щоб розплавити цей полікристал.

Підбір оптимального режиму затравлення здійснюють спостерігаючи за швидкістю виникнення і розрощування на поверхні розплаву острівця, що спонтанно зароджується. При потрібній температурі на поверхні розплаву повинні спостерігатися 5-6 конвекційних променів (рис.7), а час розрощування острівця повинен складати 10-15 хв.

5. Кристалізація і фронт кристалізації

Ще одним із важливих факторів, які визначають якість одержаних кристалів сапфіру, є фронт кристалізації, його форма, швидкість переміщення, періодичні зміщення в залежності від флуктуації температури.

Важливою характеристикою фронту кристалізації є його форма, яка у більшості випадків може бути досить легко визначена. Вона задається тепловими і кінетичними умовами вирощування, кристалографічними особливостями кристалу, який росте, напрямом вирощування і характером структури кристалу. У свою чергу форма фронту кристалізації чинить вплив на теплове поле монокристала, а отже і на його структуру. На форму і стабільність фронту кристалізації впливає і концентрація домішок у розплаві, який кристалізують. Тому одна із найважливіших задач при вирощуванні – керування формою фронту кристалізації.

Для визначення форми фронту кристалізації можна використати швидкий відрив кристала від розплаву у проце-

сі його витягування (рис. 8, а). Дослідження поверхні відриву дозволяє виявити загальний характер фронту кристалізації і його особливості. Однак такий спосіб дослідження форми фронту кристалізації не завжди є зручним, оскільки він дає можливість визначити форму фронту тільки в одному місці кристала. Значно повніше картину про форму фронту можна отримати використовуючи виявлення на поздовжньому розрізі вирощеного кристала смуг росту, форма яких у першому наближенні відповідає загальному характеру форми фронту кристалізації. З цією метою інколи проводять спеціальне підлегування кристала. Виявлення смуг росту на кристалі дозволяє прослідкувати за зміною форми фронту кристалізації в усі періоди його росту.

Вплив на форму фронту кристалізації, осьових та радіальних градієнтів температури установлено при розгляді теплового балансу на фронті кристалізації і характеру теплового поля розплаву.

Припустимо, що тепловий потік до кристала (Q_p) через поверхню росту (рис.9) не змінюється (Q_p є сума теплового потоку з розплаву і теплоти кристалізації). Тоді теплові потоки $Q_p^b > Q_p^u$ і $Q_{кр}^b < Q_{кр}^u$, а ізотерма T і міжфазна границя є опуклими. Вплив теплових екранів на форму поверхні росту зводиться взагалі до регулювання співвідношень $Q_p^b : Q_p^u$; $Q_{кр}^b : Q_{кр}^u$; $Q_p^u : Q_{кр}^u$.

Потоки розплаву, викликані термогравітаційною конвекцією, мають вигляд, зображений на рис.9. На дзеркалі розплаву чітко прослідковуються межі конвекційних потоків розплаву, які сходяться в найбільш холодній точці, в якій і розпочинається процес кристалізації. Їх кількість залежить від величини перегріву розплаву.

При такому температурному розподілі в початковій стадії кристал розростається по поверхні розплаву, а променевий тепловідвід в більш холодну зону печі формує кристал у вигляді конуса, направленого в глибину розплаву. При невели-

кому охолодженні печі кристал проростає таким чином в глибину розплаву. По мірі наближення до дна тигля форма фронту кристалізації сильно спотворюється. Це викликано тим, що дно тигля знаходиться в більш холодній зоні печі і, крім того, охолоджується тепловідводом вздовж нижнього штоку. При цьому швидкість росту значно збільшується, кристал достигає до дна тигля більш гострим конусом, а в заключній стадії фронт кристалізації переміщується від центра до периферії.

Усі ці стадії спостерігаються на кристалі, вирощеному при невеликому поздовжньому градієнті температур. У цьому випадку, коли градієнт температур менший за градієнт концентрації домішок, існують сприятливі умови для утворення концентраційного переохолодження [10], з періодичним захопленням фронтом кристалізації домішок, що накопичуються перед ним. Послідовний ряд газових включень чітко декорує форму фронту кристалізації на різних стадіях росту (рис. 10).

Повздовжній градієнт температур в розплаві повинен бути, таким чином, достатньо великим. Його максимальна величина обмежується тільки можливим термомпружним напруженням кристала, і внаслідок цього, зростанням густини дислокацій.

На форму фронту кристалізації також значно впливає і градієнт температур над розплавом. Конструкція нагрівника і теплових екранів в установці "Омега" не дозволяє істотно змінювати розподіл температури в тепловому вузлі. Загальний вигляд кривої поздовжнього градієнта температур наближається до характеристик трубчатої печі (рис.11) і незначно змінюється на різних установках в залежності від ступені випаровування графітового екрана (заводський тип теплового вузла), стану молібденових екранів і в більш значній мірі від шару оксикарбідів алюмінію та важких елементів, осаджених при випаровуванні летучих компонентів в процесі росту кристала на верхніх частинах нагрівача та екранування. При цьому змінюється положення максимуму темпера-

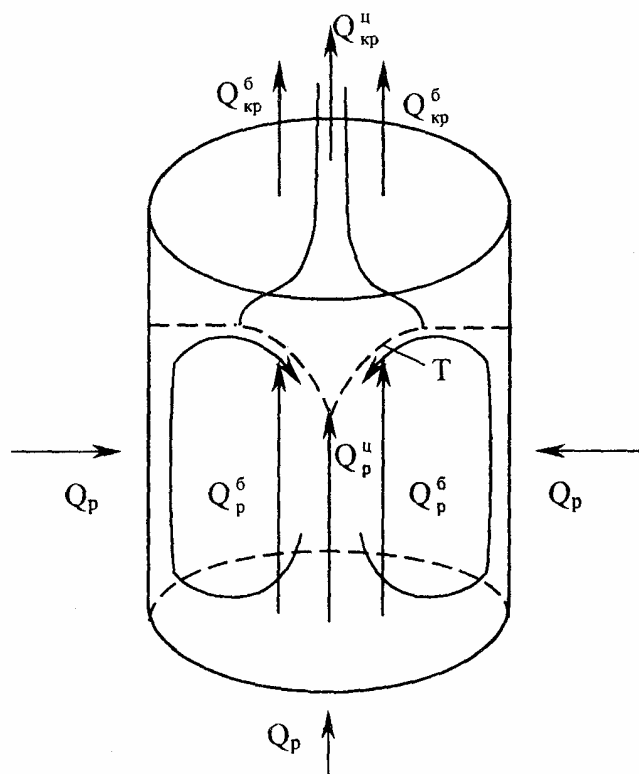


Рис. 9. Залежність форми фронту кристалізації у видозміненому методі Кіропулоса від співвідношення поздовжнього та поперечного градієнтів температур:

Q_p – тепловий потік до кристала; Q_p^u – по центру; Q_p^b – біля краю;

Q_{kp} – тепловий потік від кристала; Q_{kp}^u – по центру; Q_{kp}^b – біля краю.

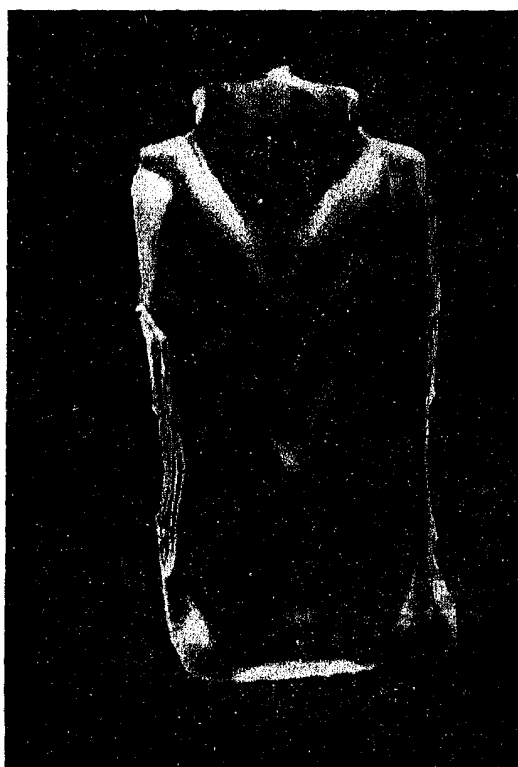


Рис. 10. Декорування фронту кристалізації газовими бульбашками.

тури та нижньої частини кривої позовдвжнього градієнта температури (рис.11).

Тому досягнути потрібного для нормального росту кристала градієнта ΔT можливо шляхом переміщення тигля у вертикальному напрямі, та допоміжними молібденовими екранами, які встановлюються на верхню частину тигля та в нижній частині теплового вузла.

6. Механізм спотворення форми кристалу

Асиметрія теплового поля проявляється у нахилі або асиметричному вигині фронту кристалізації кристала, що росте, відносно його осі. У звичайних умовах асиметрія теплового поля виникає із-за асиметрії теплового вузла, тигля і т.д.

В значній мірі на асиметрію теплової системи може чинити вплив і асиметрія екранування, яка виникає із-за зміщення осі екранування відносно осі тигля і кристала.

У даний час не видається за можливе кількісно оцінити вплив усіх факторів на асиметрію фронту кристалізації.

Досить часто форма кристала сапфіра, отриманого видозміненим методом Кіропулоса, далека від циліндричної. Причини спотворення форми кристала, появи раковин і порожнин у тілі кристала закладені в самій природі даного методу. Специфічною особливістю його є близькість зовнішньої поверхні кристалу і внутрішньої стінки тигля. При наявності асиметрії теплового поля у теплому вузлі зазор між бічною поверхнею кристала, що

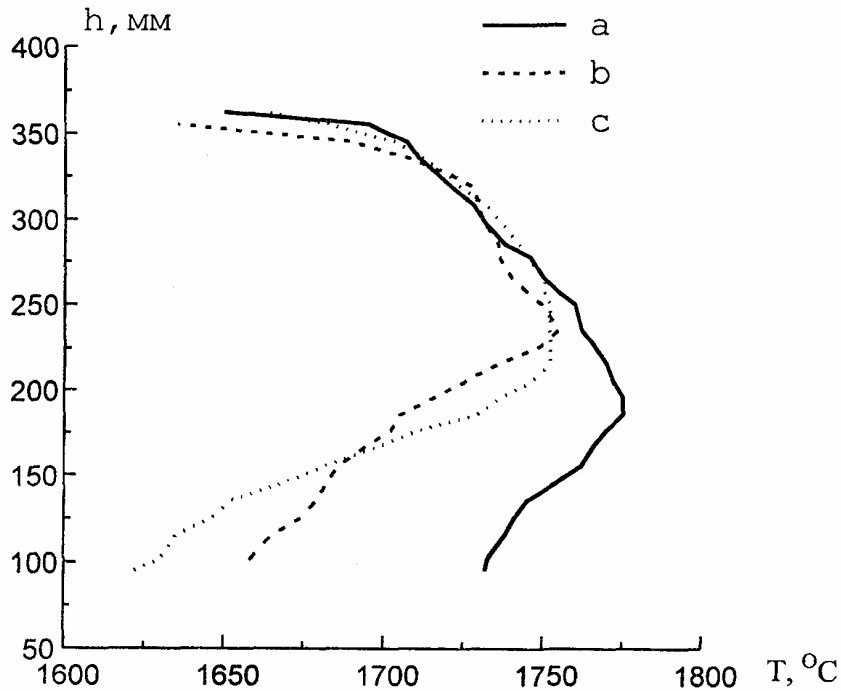


Рис. 11. Криві позовдвжнього градієнта температур в теплових вузлах на різних установках "Омега"

а – з використанням нового екранування; b – через 30 процесів (при знятих шарах осаджених карбідів); c – через 30 процесів (з шарами карбідів у верхній частині теплового вузла).

У реальних умовах на зміну температури, зв'язаною з асиметрією теплового поля, накладаються спонтанні коливання температури розплаву і додаткові коливання температури зв'язані з коливаннями теплового центра системи.

росте, і внутрішньою стінкою тигля нерівномірний по периметру. В процесі росту кристала в цей зазор, завдяки капілярному ефекту, підіймається розплав. Чим вужчий зазор у даному місці, тим вище піднімається рівень розплаву. Наявність роз-

плаву між кристалом і тиглем підсилює теплопередачу від стінки тигля до кристалу і призводить до часткового оплавлення закристиалізованого матеріалу. Одночасно, неоднаковий по периметру рівень розплаву викривляє фронт кристалізації.

Механізм спотворення форми кристалу схематично показаний на (рис.12). Після розплавлення шихти, затравлення і розростання монокристала до заданого діаметра, асиметрія теплового поля призводить до нерівномірного зазору між тиглем і бічною поверхнею кристала. Як показано на рис.12,б, це викликає початкове викривлення фронту кристалізації, позначеного пунктирною лінією. По мірі росту кристала, як видно з рис.11,в, відбувається зміщення його центру тяжіння, з'являється горизонтальна складова сили, тобто вигинаючий момент. Коли величина цього моменту починає переважати межу текучості затравочного стержня, останній вигинається. Вигин затравки трохи знижує величину горизонтальної складової, але одночасно створює умови для ще більш швидкого її росту. Дійсно, як показано на рис.11,в, вигин затравкотримача і відповідно поворот кристала збільшують різницю в ширині зазору і у висоті рівня розплаву. З боку вузького зазору кристал оплавляється, а з боку широкого зазору, в області переохолодженого розплаву, відбувається прискорений ріст, і наприкінці процесу форма кристала далека від циліндричної. Крім того, в зоні оплавлення з'являються заглибини, раковини, а зовні прискореного росту відбувається утворення і захоплення фронтом кристалізації газових бульбашок.

8. Швидкості зниження потужності і витягування кристала

Крім симетричного підбору температурного розподілу в ростовому вузлі не менш важливо проводити ріст кристала з оптимальними швидкостями кристалізації. Відомо, що ріст кристала з розплаву буде проходити тільки у тому випадку, коли тепловий потік, підведений до межі розділу з боку рідини, менший за тепло, що відводиться вздовж твердої фази [11].

Величини теплових потоків залежать від теплопровідності речовини в твердому і рідкому станах та градієнтів температури над фронтом кристалізації і під ним. Оскільки перенесення теплоти проходить при цих температурах ($>2000^{\circ}\text{C}$) в основному за рахунок свічення, то теплопередача зменшується в ряді вакуум – кристал – розплав. Тому в початковий момент росту верхнього конуса (0,5-1,5 год) кристал розростається до діаметра 20-30 мм за рахунок променевого тепловідведення з поверхні розплаву та кристала, і додаткового зниження температури у цьому випадку не потребується. Цій стадії відповідає перший пік на залежності приросту маси кристала, який був вирощений при лінійному зниженні потужності (рис.13, крива 1).

При подальшому розростанні кристала в глибину розплаву тепловідвід через нього зменшується. Крім того, потрібен додатковий тепловідвід прихованої теплоти кристалізації і компенсація зниження температури кристалізації, що виникають за рахунок підвищення концентрації домішок, які відтісняються кристалом, який росте. Це призводить до необхідності постійного зниження потужності, що підводиться до нагрівника на 0,35-0,4%.

Після 30-40 годин росту, кристал, підіймаючись вгору, попадає в більш холодну зону, що збільшує тепловідвід по ньому. З іншого боку, конус, що росте, попаде в більш холодну донну частину тигля. Це призводить до збільшення швидкості росту кристала (другий пік на залежності dm/dt (рис.13, крива 1). Зниження потужності необхідно зменшити до 0,25 % або навіть проводити ріст без охолодження, орієнтуючись за приростом ваги кристала.

Внаслідок використання експериментально підібраних швидкостей кристалізації, залежність dm/dt має більш плавний вигляд (рис.13, крива 2).

Слід зазначити, що в даному методі, з сильною зміною форми кристалізації в процесі росту, неможливе проведення чіткої кореляції між швидкістю витягування та швидкістю зниження висоти рівня роз-

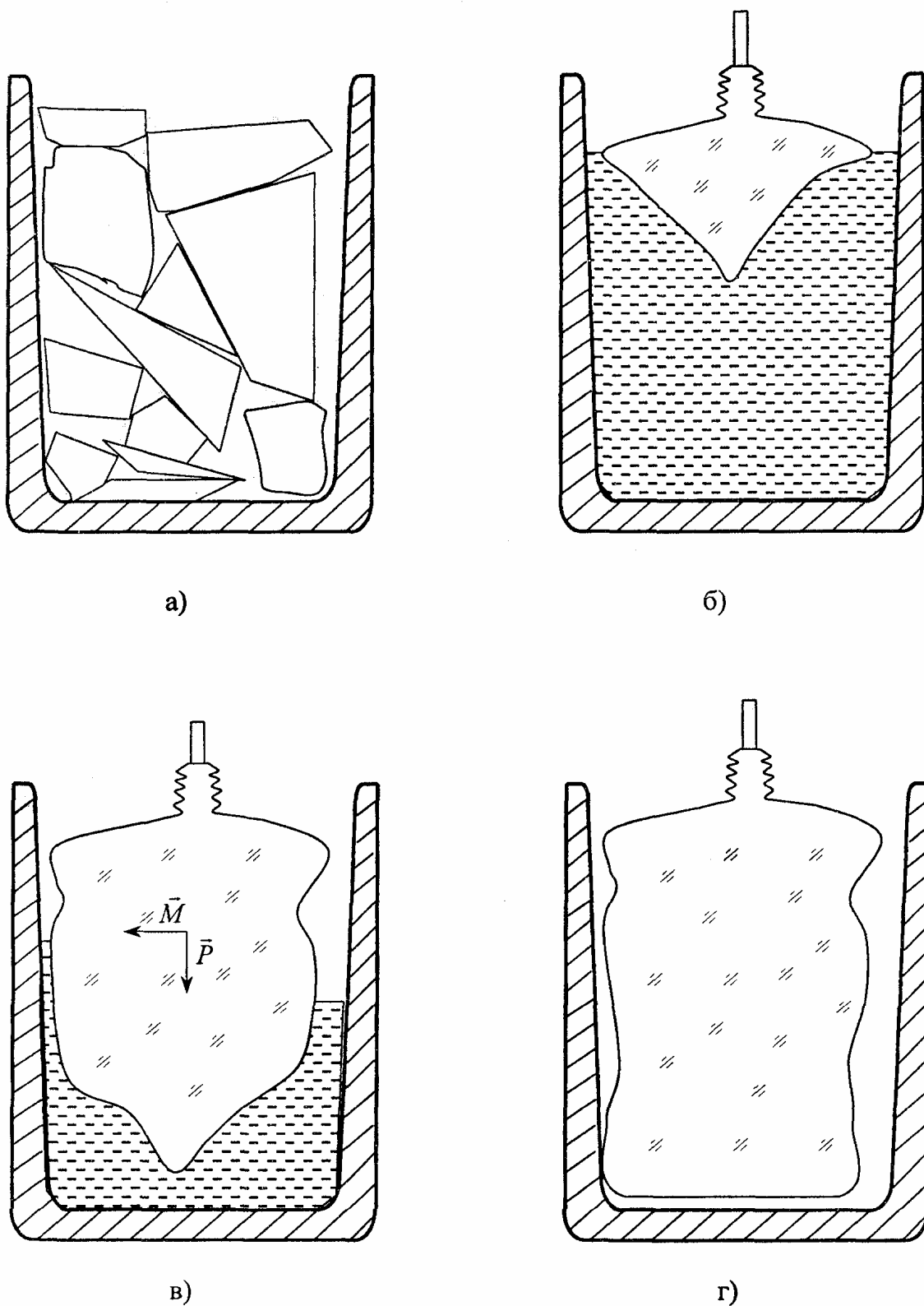


Рис.12. Спотворення форми кристала в процесі вирощування. Стрілками показані напрями сили тяжіння \vec{P} і викривляючого моменту \vec{M} .

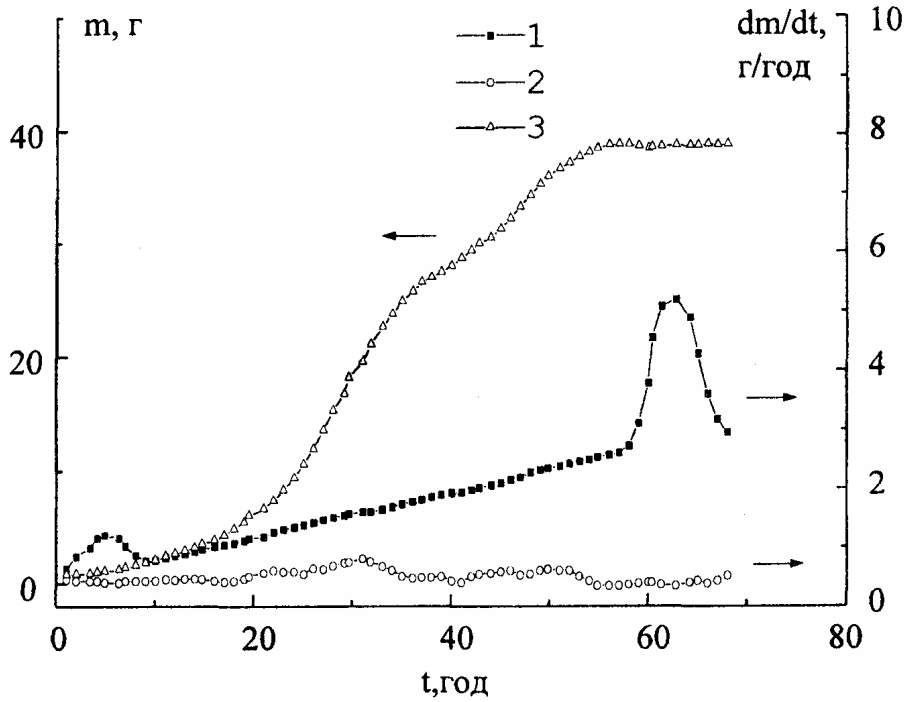


Рис. 13. Експериментальні криві приросту маси кристала:
 1 – при лінійному зниженні потужності;
 2 – при оптимальному зниженні потужності;
 3 – крива набору маси кристала.

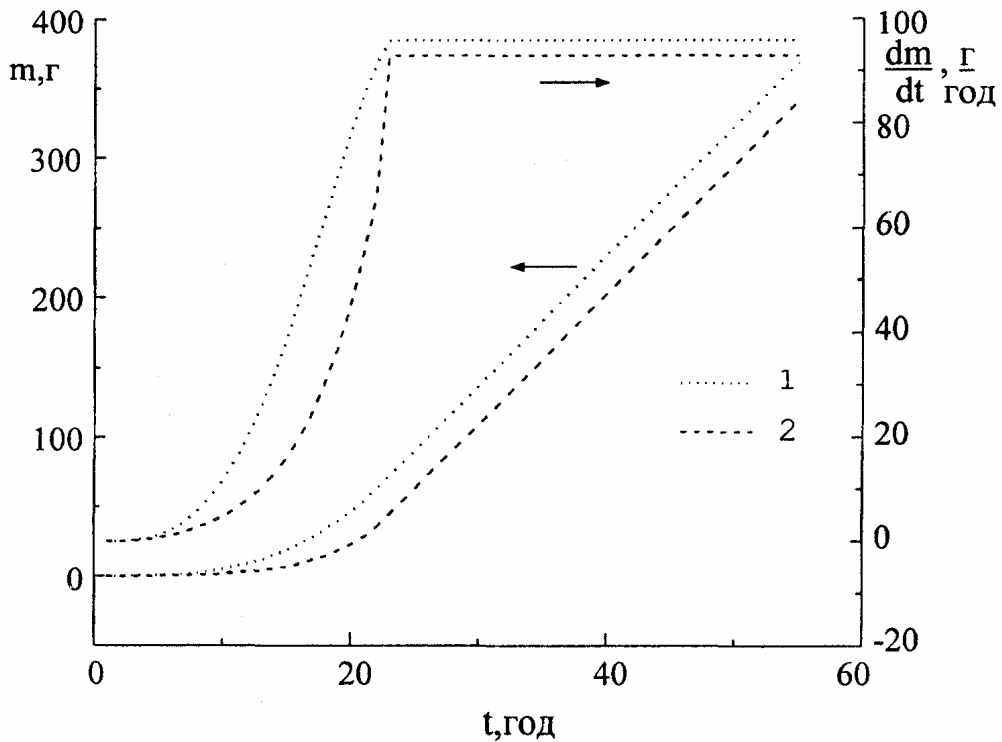


Рис. 14. Розрахункові криві приросту маси кристала.

плаву, а отже і визначення форми фронту кристалізації і реальної швидкості росту кристала на різних стадіях процесу. Тому, основним параметром, що характеризує кінетику процесу є значення ваги кристала.

Реальна маса кристала перевищує дані датчика ваги кристала внаслідок дії сил Архімеда. На рис.14 показані дві розраховані криві приросту маси кристала при умові збереження стабільної форми фронту кристалізації і без урахування підймання кристала. Видно, що дані датчика маси (рис.14, крива 1) значно менші, ніж дійсна маса кристала (крива 2). Тому на початковій стадії росту швидкість кристалізації потрібно зменшити до таких значень, щоб приріст маси кристала за показами датчика не перевищував 0,2 поділки датчика ($\leq 60\text{K}/\text{год}$).

Якщо вибором швидкості кристалізації регулюється внутрішня дефектна будова кристала, то зміною швидкості витягування кристала вгору регулюється габітус кристала. Зазвичай швидкість підйому кристала складала 0,3 мм/год. На початковій стадії росту швидкість витягування кристала необхідно збільшити до 0,6 мм/год з метою формування більш гострого верхнього конуса, при якому більш ймовірно виклинювання дислокацій. У випадку кристалізації розплаву в товстінних тиглях, які зменшують поперечний градієнт у розплаві та збільшують поперечний, з метою одержання кристалів більшого діаметра, оптимальна швидкість витягування складає 0,1-0,2 мм/год.

9. Охолодження кристала

Після завершення процесу кристалізації розплаву, охолодження сформованого кристалу є не менш відповідальною операцією, ніж сам процес вирощування. Оптимальний режим охолодження, в основному, визначається рівнем термпружних напружень, які виникають у кристалі. Внутрішні напруження кристала можуть приводити або до його деформації (при температурах, що перевищують температуру пластичної деформації), або до його розтріскування. Підібраний оптимальний ре-

жим охолодження кристала (середня швидкість охолодження кристала вагою 6,5 кг складає 55-65 K/год) дозволяє уникнути виникнення внутрішніх напружень, які б перевищували критичну.

Здебільшого розтріскування кристалів має місце у тому випадку, коли радіальне теплове поле у зоні кристалізації не симетричне, що приводить до стикання кристала з стінкою тигля. За цих умов при температурах 1200-1300°C кристал "прилипає" до стінки тигля у місці дотику і за рахунок великого локального тепловідведення розтріскується. Саме тому необхідно дуже ретельно здійснювати відрив кристала від розплаву у кінці росту. Контроль стикання (або не стикання) кристала з стінками тигля дуже надійно фіксується за допомогою вагового датчика.

Висновки

Використання видозміненого методу Кіропулоса для промислового вирощування об'ємних кристалів лейкосапфіру великого діаметра 120-150 мм і загальною вагою 7-10 кг вигідно відрізняється від інших промислових методів вирощування тим, що ріст кристала здійснюється при відносно невеликих градієнтах температур як над розплавом, так і в розплаві. Тому монокристали виростають більш якісними і характеризуються відсутністю значних механічних напружень і малою концентрацією дислокацій ($\sim 10^3 \text{ см}^{-2}$).

Оптимізація теплових умов при вирощуванні високотемпературних кристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ видозміненим методом Кіропулоса досягається за рахунок правильного вибору конструкції кристалізаційного вузла, розташування тигля і теплових екранів відносно вольфрамової корзини-нагрівника і підбору швидкостей кристалізації та витягування.

Найбільш технологічними напрямками росту кристалів лейкосапфіра за цим методом є $[11\bar{2}0]$ і $[10\bar{1}2]$. Проте ріст вздовж $[11\bar{2}0]$ більш економічно вигідний з точки зору подальшого розкрою кристала на елементи діаметром 50,8 мм з орієнтацією основи (0001). Якщо кристал виріс в на-

прямі $[11\bar{2}0]$, то вісь циліндричної заготовки $[0001]$ розташована перпендикулярно до осі росту і з одного кристала можна вирізати два елементи загальною вагою до 1,5 кг.

1. Мусатов М.И., Бельцева Л.И. Крупные кристаллы корунда высокого оптического качества. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 2. С. 358-359.
2. Рубин и сапфир. Под ред. М.В. Класен-Неклюдовой, Х.С. Багдасарова. – М.: Наука. 1974. 236 с.
3. Дешман С. Научные основы вакуумной техники. – М.: Мир. 1964. 715 с.
4. Леонидова М.Н., Шварцман Л.А., Шульц Л.А. Физико-химические основы взаимодействия металлов с контролируемыми атмосферами. – М.: Металлургия. 1980. 263 с.
5. Рябов А.Н., Кожина И.И., Козлов И.Л. Влияние условий получения окиси алюминия на ее полиморфные превращения. – Журнал неорган. химии. 1970. Т. 15. № 3. С. 602-606.
6. Kulik J., Pukas T. Pzzem. chem. 1969. V. 48. P. 126.
7. Смирнов В.А., Колещенко А.Г., Чичарова А.Д., Николаев Р.К. Применение

За структурною досконалістю монокристали лейкосапфіра, одержані видозміненим методом Кіропулоса, є найбільш придатним для вирізання із них підкладок для КНС-структур і гетероепітаксії GaN.

- алкоголятов алюминия для получения окиси алюминия высокой чистоты. – В сб.: Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1972. № 6. С. 218-224.
8. Кулагин Н.А., Литвинов Л.А. Рохманова В.О. Оптические характеристики кристаллов корунда, активированных ионами группы железа, в ВУФ – УФ-области спектра. – Журнал прикладной спектроскопии. 1987. Т. 46. № 6. С. 969-973.
9. Апанасенко А.Л., Кузниченко А.В., Говядовский Ю.Б., Якунин В.Г. Температурная зависимость рентгенолюминесценции и термолюминесценции корунда. – Журнал прикладной спектроскопии. 1991. Т. 54. № 3. С. 438-444.
10. Нашельский А.Я. Технология полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия. 1972. 432 с.
11. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. – Л.: Недра. 1977. 600 с

INDUSTRIAL SAPPHIRE MONOCRYSTALS GROWING BY THE MODIFIED CYROPULOS METHOD

D.I. Bletskan, O.D. Bletskan, O.R. Lukyanchuk, A.I. Mashkov, J.M. Pekar, V.I. Tsyfra

Scientific-production firm "Technocrystal", Ukraine, 88007, Uzhhorod, Granitna Str., 5-a.
Uzhgorod State University, 88000, Uzhgorod, 54 Voloshin str.

The article sums up the experience having been gained during the exploitation of the serial industrial "Omega" plants for sapphire monocrystals growing. The testing made it possible to reveal the sufficient constructive drawbacks of the plants and to modernize their most important junctions.

The modernization gave the opportunity to raise the productivity of the plants, to increase the size and to improve the quality of monocrystals, to considerably increase the term of the crystallization chamber and the thermal junction service and to reduce the electroenergy expenditure for producing 1 kg of commodity output.



Блецкан Дмитро Іванович – професор кафедри фізики напівпровідників Ужгородського державного університету.

Народився в 1946 р., закінчив фізичний факультет Ужгородського державного університету, кандидатську дисертацію захистив у 1973 р, докторську – 1985 р, доктор фізико-математичних наук, професор, лауреат Державної премії України.



Блецкан Олександр Дмитрович – науковий співробітник науково-виробничої фірми “Технокристал”, м. Ужгород. Народився в 1967 р., закінчив фізичний факультет Ужгородського державного університету.



Лук'янчук Олександр Ростиславович – аспірант кафедри фізики напівпровідників Ужгородського державного університету. Народився в 1971 р, закінчив фізичний факультет Ужгородського державного університету.



Машков Андрій Іванович – науковий співробітник ІФХТТ Ужгородського державного університету. Народився в 1962 р, закінчив хімічний факультет Ужгородського державного університету.



Пекар Ярослав Михайлович – науковий співробітник ІФХТТ Ужгородського державного університету. Народився в 1954 р, закінчив хімічний факультет Ужгородського державного університету.



Цифра Василь Іванович – аспірант кафедри фізики напівпровідників Ужгородського державного університету. Народився в 1969 р, закінчив фізичний факультет Ужгородського державного університету.