

Производство лейкосапфира методом ГНК

Неустрев А.В., гр 4/9

Лейкосапфир

- монокристаллы оксида алюминия (Al_2O_3), прозрачная бесцветная разновидность сапфира. Сапфир – один из самых твердых минералов, оптически прозрачен, обладает высокой температурой плавления, исключительно стоек к разрушениям, в том числе в агрессивных средах. Обладает высокой теплопроводностью при низких температурах и рекордно высоким удельным сопротивлением.



Характеристики лейкосапфира

Таблица: характеристики лейкосапфира

Молекулярный вес	101,94
Плотность, г/см³	3,986 при 20°C
Постоянные решетки, А	a=4,75; c=12,97
Твердость, кг/мм² по Моосу	1370
Растворимость, г/100г воды	0,000098 при 29 °С
Точка плавления, °С	2030
Точка кипения, °С	3500
Удельная теплоемкость, кал/г*град	0,1813 (при 291°К)
Теплопроводность, кал/град см*сек	0,060 при 299 °К
Модуль упругости	4,7x10 ⁶ кг/см ² (при 20 °С)
Удельное сопротивление	≈1019
Область пропускания	15000 – 60000А
Интегральное пропускание	97-98%

Применение лейкосапфира

- Благодаря уникальному сочетанию свойств (высокая твердость, прочность, температура плавления, химическая и радиационная стойкость, оптическая прозрачность) сапфир востребован практически во всех областях науки и техники.
 - Сформировались две основные области применения лейкосапфира: конструкционный и оптический материал. С развитием техники научились получать кристаллы диаметром до 40 мм и началось активное изготовление практически не царапаемых сапфировых часовых стекол. Для многих будет приятной новостью то, что большинство сапфировых кристаллов для швейцарских часовых компаний выращивается в России. В настоящее время в элитных мобильных телефонах стоят сапфировые экраны
 - Высокие **диэлектрические свойства** в сочетании с **радиационной стойкостью** обуславливают применение сапфировых изоляторов в т.ч. и на атомных станциях.
 - **Режущий инструмент**: скальпели для хирургии, резцы для чистового и тонкого точения алюминиевых и медных сплавов, ножи для резки бумаги в промышленных плоттерах.
 - **Химическая стойкость** позволяет использовать сапфировые тигли, мензурки, капилляры, матрицы и пуансоны в особо чистых производствах. Насосы для хроматографов и разлива лекарств снабжены сапфировыми плунжерами.
 - **В медицине** лейкосапфир благодаря химической стойкости, низкому коэффициенту трения, высокой твердости и прочности, а также хорошему сродству к костной ткани используется в качестве имплантов и искусственных суставов, микроскальпелей.
 - **Оптика**. Из-за высокой износостойкости (твердость уступает только алмазу) применяется в часовых стеклах и экранах мобильных телефонов, но и их можно поцарапать, бриллиантами, например.
 - **Микроэлектроника**. Сапфировые подложки используются для эпитаксии полупроводниковых пленок и изготовления интегральных схем, изготовления датчиков давления, влажности, массы, различных детекторов, активно развивается производство лазерных диодов, светодиодов.
-



Методы кристаллизации

- Для выращивания особо чистых монокристаллов сапфира большого размера, пригодных для получения пластин для изготовления подложек с различной ориентацией и других изделий с высокими оптическими свойствами, обычно используют метод Киропулоса. Сырьем для него является порошок или кристаллический оксид алюминия. Этот сравнительно недорогой метод основан на выращивании кристаллов из расплава. При методе Киропулоса направленная кристаллизация обеспечивается за счет изменения температуры расплава при неподвижном тигле.
- Другие методы выращивания из расплава (Чохральского, Мусатова, Степанова, Бриджмена-Стокбаргера) основаны на перемещении кристалла или тигля с расплавом в поле температурного градиента. Метод Чохральского, например, заключается в вертикальном вытягивании затравочного кристалла из расплава в горячем тигле, чаще всего молибденовом. Методы горизонтально направленной кристаллизации (ГНК) и Шубникова-Обереимова основаны на создании температурного градиента за счет движения кристаллической затравки в горизонтальном направлении или охлаждения дна тигля путем газового обдува.



Метод Багдасарова (горизонтальной направленной кристаллизации)

- В методе горизонтально направленной кристаллизации удачно сочетаются элементы направленной кристаллизации и зонной плавки. Если при обычном выращивании из расплава расплавляется вся шихта, то при ГНК между затравочным кристаллом и поликристаллическим агрегатом (шихтой) создается локальная расплавленная зона. Кристалл растет при медленном перемещении этой зоны вдоль контейнера с шихтой, имеющем форму лодочки.
 - Метод ГНК обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. В первую очередь потому, что на протяжении всего процесса остаются постоянными высота расплава и его площадь.
-



Формулировка модели

- При последовательной кристаллизации скорость движения границы раздела фаз пропорциональна степени переохлаждения поверхности роста ΔT_L - главной движущей силы процесса кристаллизации:

$$dS/dt = V = K\Delta T_L,$$

- где S - длина кристалла (толщина закристаллизованного слоя), t - текущее время процесса, $K - 2.21 \times 10^{-7} \text{ м/с К}$ - кинетический параметр, определяющий скорость переноса вещества из расплава на поверхность кристаллизации; $\Delta T_L = (T_m - T_s)$, $T_m = 2335 \text{ К}$ - температура расплава, T_s - температура поверхности фазового превращения.
- На этом этапе скорость движения фронта кристаллизации “синхронизируется” ($V = V_0 = 0.8 \text{ мм/ч}$) со скоростью протягивания тигля путем выбора соответствующих значений степени начального переохлаждения расплава по отношению к подложке $\Delta T_K = (T_m - T_0)$ и кинетического параметра K , причем при малых значениях $S (t \rightarrow 0)$ считается $\Delta T_K = \Delta T_L = 10 \text{ К}$. Если ΔT_L играет роль главной стимулирующей рост силы, то условие теплового баланса на поверхности кристаллизации определяет динамику этого процесса (L - скрытая теплота фазового превращения)

$$L\rho_s V = \lambda_s \nabla T|_0 - D\Delta T_L$$

- ρ_s - плотность кристалла; λ_s - коэффициент теплопроводности кристалла; $D - 507.0 \text{ Вт/м}^2 \text{ К}$ - параметр теплопередачи расплав-кристалл, который вычисляется как первый коэффициент в линейной аппроксимации теплового потока, излучаемого жидкой фазой; $T|_0$ - градиент поля температуры в плоскости кристаллизации, обуславливающий теплоотвод в твердой фазе.



Скорость движения фронта кристаллизации

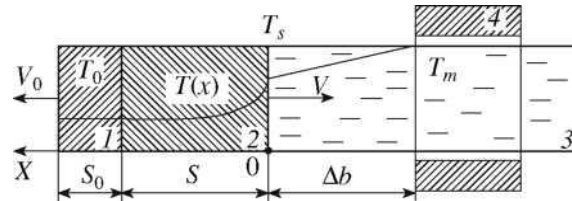


Рис. 1. Модель процесса: 1 - затравка, 2 - закристаллизованный слой кристалла, 3 - расплав, 4 - нагреватель.

- Для того чтобы представить скорость роста как функцию параметров теплофизических условий процесса, необходимо найти распределение температуры $T(x)$ в кристалле, которое в приграничном условии $T = T_s \big|_0$ на поверхности кристаллизации и $T = T_0 \big|_{x=S}$ на подложке можно записать в виде где $v = X_S$

$$T = T_s - \Delta T_s \operatorname{erf} \xi / \operatorname{erf} \xi_s,$$

- $\xi = x / 2 \sqrt{a_s t}$ - безразмерная координата; x - осевая координата;

- a_s - температуропроводность кристалла; $\Delta T_s = (T_s - T_0)$ - перепад температуры в твердой фазе.

- При этом по мере увеличения боковой площади кристалла относительно площади торца, сброс тепла через боковую поверхность становится доминирующим.

$$F \approx \lambda_s (\Delta T_s / S) G,$$

- Аппроксимируя тепловой поток на поверхности роста как функцию конфигурационного фактора можно выразить в виде функции продольного размера кристалла

$$V = \frac{K \Delta T_K}{(1 + S / \beta G)},$$

Скорость движения фронта кристаллизации

- причем продолжительность процесса кристаллизации и полная длина кристалла взаимно определяются трансцендентным уравнением:

$$t = \left[S \left(\beta + \frac{d}{4\beta_0} \right) + \frac{d^2}{16\beta_0^2} \ln(1/G) \right] / \beta K \Delta T_K,$$

- $G = (1 + 4\beta_0 S/d)$ - конфигурационный фактор;
- $\beta_0 = (1 + 1/n)$, $n = d/d_1$, d_1 - ширина кристалла. Поперечное сечение кристалла считается постоянным на всех этапах роста.



Основные зависимости

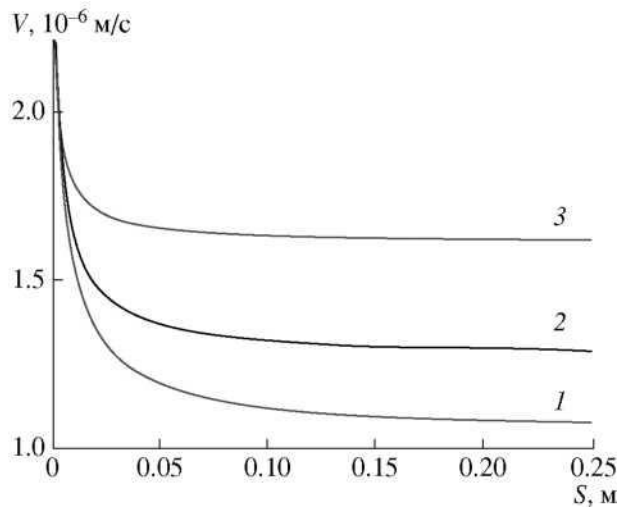


Рис. 2. Относительная скорость роста в зависимости от длины кристалла:
1 - $d = 0.025$ м, 2 - $d = 0.05$ м, 3 - $d = 0.075$ м.

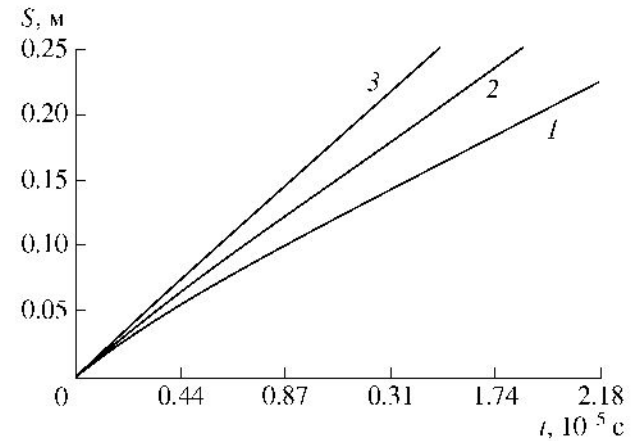
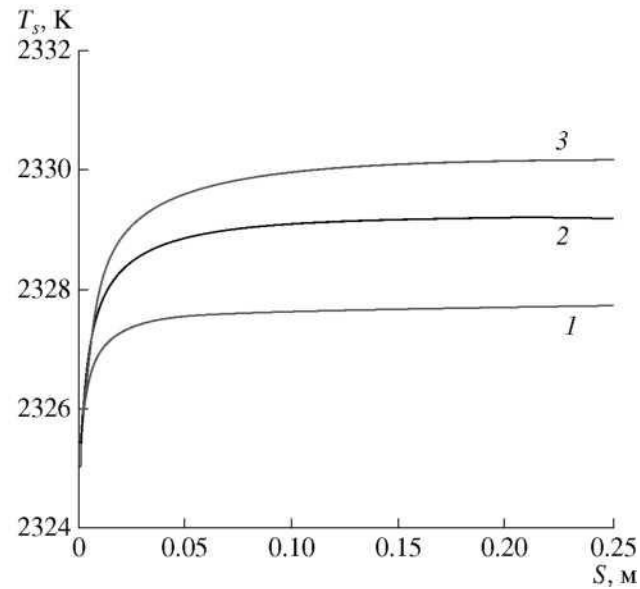


Рис. 3. Длина закристаллизованного слоя как функция длительности процесса:
1 - $d = 0.075$ м, 2 - $d = 0.05$ м, 3 - $d = 0.025$ м.

Основные зависимости



*Рис. 4. Температура поверхности кристаллизации на различных стадиях процесса:
1 - $d = 0.075$ м, 2 - $d = 0.05$ м, 3 - $d = 0.025$ м.*



Основные зависимости:

1. Уменьшение степени переохлаждения и скорости роста на начальной стадии ГНК обусловлено увеличением сопротивления отвода теплоты фазового превращения через объем растущего кристалла.
 2. Скорость роста стабилизируется на этапе, когда размер закристаллизованного слоя становится равным его толщине.
 3. При постоянной скорости протягивания между фронтом кристаллизации и нагревателем образуется расплавленная область, удлинение которой в процессе роста определяет механизм массопереноса в жидкой фазе.
 4. Сегрегационные явления на границе раздела фаз и захват при кристаллизации образованных в расплаве фторофазных включений определяет главную причину формирования дефектных структур твердой фазы, а термонапряжения в кристаллах, получаемых методом ГНК, оставаясь во время роста ниже предела пластичности, играют второстепенную роль.
-



Метод ГНК

- Метод горизонтально направленной кристаллизации, схематично показанный на рис. 5, заключается в следующем: в контейнер, имеющий форму лодочки, загружают шихту (в виде порошка, кристаллического боя или керамики) расплавляют ее и путем перемещения контейнера сквозь зону нагрева, закристаллизовывают.

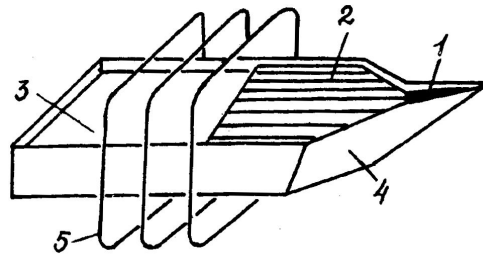


Рис. 5. Схема метода горизонтально направленной кристаллизации 1- затравка; 2 - кристалл; 3 - расплав; 4 - контейнер; 5— нагреватель

- Для получения строго ориентированного кристалла в вершину лодочки устанавливают затравку и визуально наблюдает как за моментом затравления, так и за формой фронта кристаллизации в процессе выращивания монокристалла, так как в данном методе высота расплава много меньше среднего радиуса поверхности расплава, то возникают условия эффективного удаления примесей из расплава за счет испарения.

Метод ГНК

- Открытая поверхность расплава, однако, позволяет вводить в расплав активирующую примесь на любом этапе выращивания монокристалла. Этот метод также позволяет проводить многократную перекристаллизацию вещества. При реализации данного метода технически просто создать малоградиентное температурное поле, что обеспечивает выращивание ненапряженных монокристаллов таких крупных размеров, которые другими способами получить практически невозможно. В этом методе градиент температуры на фронте роста характеризуется тремя его составляющими: осевой G^o , горизонтальной G^g и вертикальной G^B . На рис. 6 приведены результаты расчета осевого распределения температуры в контейнере, заполненном веществом.

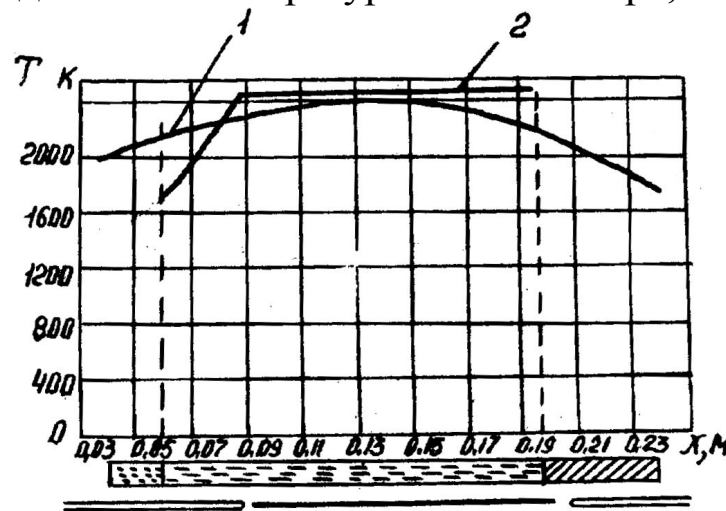


Рис. 6 Распределение температуры: 1 - на нагревателе; 2 - в расплаве

Метод ГНК

- Видно, что температура в расплаве и кристалле может иметь нелинейное распределение. Тепловые потоки у верхней поверхности могут существенно отличаться от тепловых потоков у нижней поверхности, поскольку платформа, на которую устанавливают контейнер, играет роль теплового экрана. На фронте кристаллизации тепловой поток имеет максимальное значение за счет выделяемой теплоты кристаллизации. Особое значение имеет вертикальное распределение, так как оно может приводить к неортогональному расположению фронта кристаллизации относительно дна контейнера 3. Причем случай "в" явно неблагоприятен, поскольку способствует накоплению примесей и продуктов термической диссоциации на фронте роста. В силу сравнительной малости высоты расплава при данном методе можно величину вертикальной составляющей свести к минимуму.

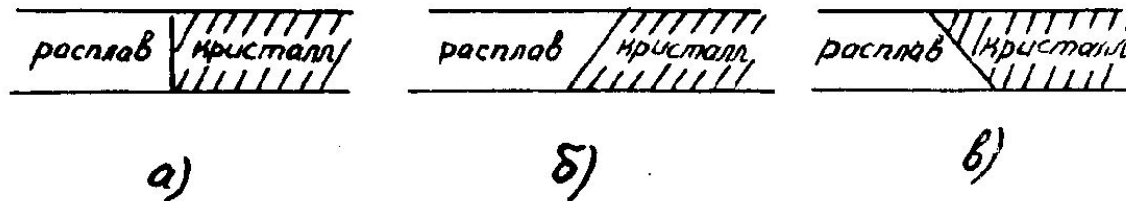
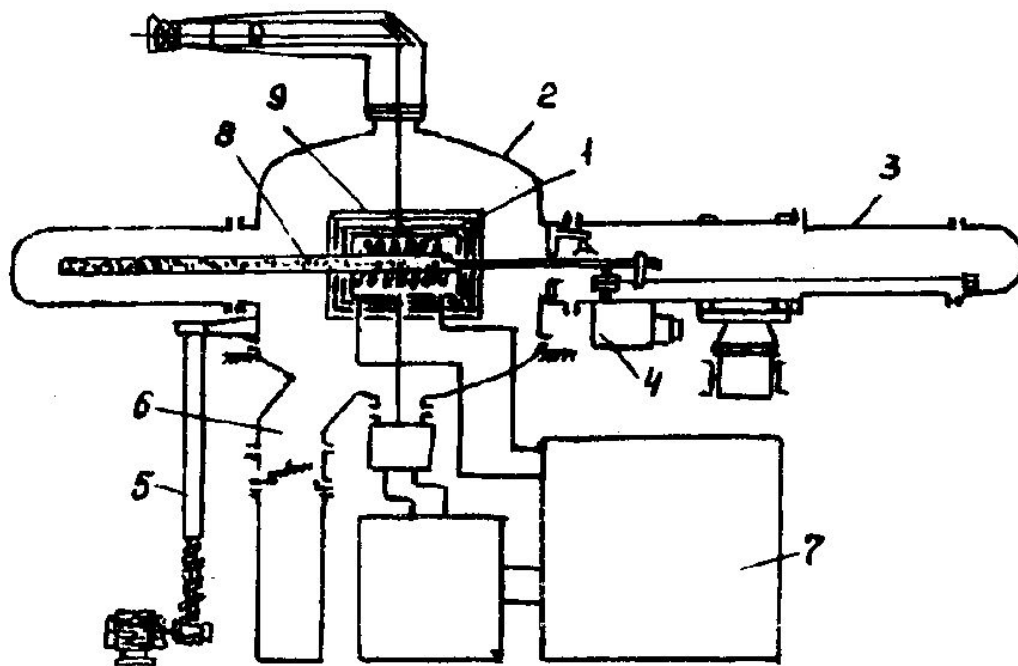


Рис. 7. Возможные расположения фронта кристаллизации относительно дна контейнера: а - вертикальное; б, в - наклонное расположение

Сапфир-1-М

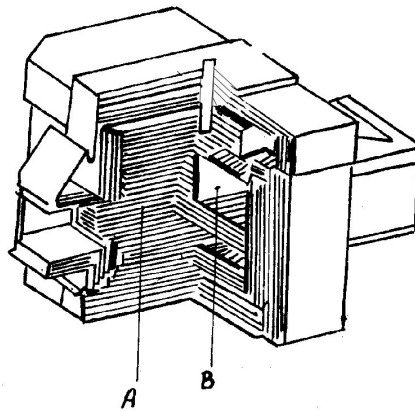
- Для реализации метода горизонтально направленной кристаллизации разработана специальная кристаллизационная установка "Сапфир-1-М", а ее принципиальная схема дана на рис. 8.



- Рис 8. Блок-схема установки "Сапфир-1М": 1 - нагреватель; 2 - вакуумная камера; 3 - приемник кристаллов; 4 - механизм перемещения; 5 - механизм подъема колпака вакуумной камеры; 6 - диффузионный насос; 7 - блок электрического питания; 8 - контейнер с кристаллизующим веществом; 9 - система молибденовых экранов

Сапфир-1-М

- Нагревательный элемент представляет собой прямоугольную спираль, изготовленную из четырех витков пруткового вольфрама, диаметром 8 мм. Витки этой спирали расположены перпендикулярно к направлению движения контейнера с веществом.



□ *Рис. 9. Схема экранов.*

- Их особенность заключается в том, что они формируют две зоны: зону плавления А и зону отжига В. Обе зоны прямоугольной формы, ширина 190 мм, высота 126 мм, длина 114 мм и ширина 125 мм, высота 75 мм, длина 160 мм. Это позволяет, используя только один нагреватель, осуществлять и плавление вещества и отжиг кристалла в процессе его выращивания.

Основные операции

- В число основных операций выращивания высококачественных монокристаллов входят:
 - 1) подготовка исходной шихты,
 - 2) изготовление молибденового контейнера и очистка его от оксидных пленок,
 - 3) установка затравочного кристалла и наполнение контейнера исходной шихтой,
 - 4) установка контейнера на платформу кристаллизационной установки,
 - 5) соединение приемной и кристаллизационной камер,
 - 6) введение контейнера в зону нагревателя,
 - 7) создание вакуума в кристаллизационной камере,
 - 8) подъем температуры и расплавление вещества,
 - 9) затравление путем визуального наблюдения через верхнее окно кристаллизационной камеры и включение механизма перемещения контейнера,
 - 10) снижение температуры нагревателя после завершения кристаллизации,
 - 11) отделение и поворот приемной камеры с помощью каретки, извлечение контейнера с кристаллом.
-



Особенности метода

- В силу определенной специфики метода горизонтально направленной кристаллизации, требования к химической чистоте исходных материалов, по сравнению с другими методами, несколько снижены. Может быть использована шихта, приготовленная стандартными способами и разнообразного гранулометрического состава. Для увеличения насыпного веса предварительно шихту спрессовывают в стальных пресс-формах при давлении 400 атм., а также обжигают при температуре, близкой к температуре плавления.
- В качестве примера рассмотрим синтез монокристаллов иттрий-алюминиевого граната. Сложность этого синтеза заключается в том, что на фазовой диаграмме $Y_2O_3-Al_2O_3$ вблизи искомого состава $Y_3Al_5O_{12}$ находится метастабильная фаза ортоалюмината иттрия $YAlO_3$. Любое, даже незначительное, нарушение стехиометрии исходной шихты при выращивании кристаллов приводит к образованию этой посторонней фазы. Поэтому важным условием синтеза иттрий-алюминиевого граната является предотвращение образования ортоалюмината иттрия. Достигается это специальным нарушением стехиометрии состава шихты путем введения в него небольшого (1-2 вес.%) избытка Al_2O_3 , компенсирующего потери ионов кислорода и алюминия при кристаллизации. В установке "Сапфир-1М" контейнер имеет размер: 250 x 90 x 20 мм. Для его изготовления используется молибденовый лист, толщиной 0,3-0,5 мм. Содержание в нем молибдена 99,9%. Изготавливается контейнер при температуре 473-873 К путем изгибания листа на специальной оправе. Узкая часть контейнера предназначена для затравочного кристалла (рис. 10).

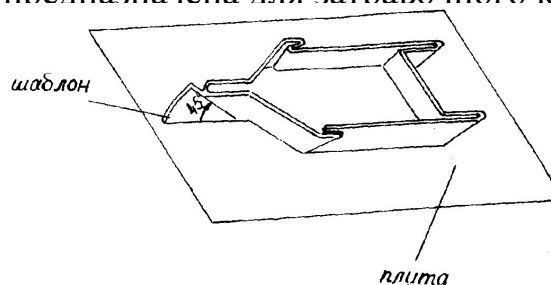


Рис. 10. Молибденовый контейнер в форме лодочки

Особенности метода

- Стенки контейнера обезгаживают при температуре 418 К, травят в растворе КОН (700-800 г/л), KNO_3 (200-250 г/л) и NaNO_3 (50-70 г/л), промывают в горячей и холодной воде. На следующем этапе контейнер травят в смеси (три части) H_2SO_4 (одна часть) и NaCl (15-20 г/л) и снова промывают в проточной воде. Химическая очистка заканчивается обработкой раствором 50-80 г/л CrO_3 с последующей промывкой в горячей воде и сушкой при температуре 353—373 К.
- Затравочный кристалл изготавливается размером и формой, указанной на рис. 11. К нему предъявляются следующие требования:

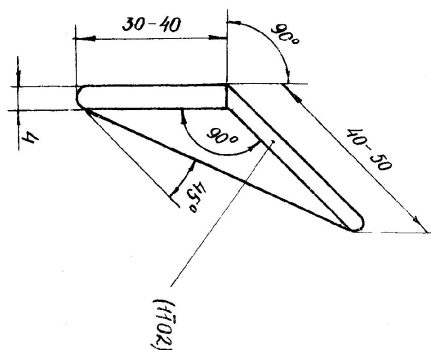


Рис. 11. Затравочный кристалл

- а) отсутствие трещин и инородных включений макроскопических размеров,
- б) отсутствие мозаики и блочной структуры,
- в) поверхности должны быть механически отшлифованы,
- г) отклонение кристаллографической ориентации от требуемой не должно превышать $0,5^\circ$.

Вывод:

- Благодаря своим достоинствам метод ГНК получил широкое распространение при получении тугоплавких монокристаллических материалов, применяемых не только в радиоэлектронике и электронной технике, но и в акустоэлектронике и в ювелирной промышленности. К достоинствам этого метода можно отнести его относительную техническую и технологическую простоту. Этот метод обеспечивает возможность выращивать монокристаллы большого сечения. Для данного метода выращивания характерно эффективное удаление примесей, чему способствует не только весьма высокая температура расплава, но и хорошо развитая поверхность расплава при небольшой величине отношения глубины лодочки к ее ширине — в отличие от методов Чохральского и Киропулоса. Особенностью метода ГНК является также возможность проведения многократной предростовой перекристаллизации материала, что способствует глубокой очистке кристаллизуемого вещества и позволяет значительно снизить требования к чистоте исходных шихтовых материалов. Наличие открытой поверхности расплава позволяет вводить в него активирующую примесь на любом этапе выращивания кристалла.

