

Бестигельный способ выращивания монокристаллов корунда из расплава

Р. Ш. Насыров,
с.н.с., к.т.н.

*Институт минералогии Уральского отделения
Академии наук России*



The known methods of growing of monocrystals of corundum from a melt have been analyzed. The new non-crucible method of their growing is offered to decrease crystals' cost and improve their quality.

Разработка относится к области производства монокристаллов и может применяться при их выращивании из расплава направленной кристаллизацией.

Актуальность работы определяется широким использованием вышеуказанных монокристаллов в современных отраслях науки и техники.

Известен ряд способов выращивания монокристаллов корунда из расплава, в основе которых заложены принципы направленной кристаллизации. Это способы Бриджмана, Чохральского, Степанова и других [1].

Указанные методы выращивания предполагают предварительное расплавление корундовой шихты в тиглях или лодочках в количествах от сотен граммов до нескольких килограммов. Тигли и лодочки, а в некоторых случаях и специальные формообразователи для профилированных кристаллов изготавливаются из тугоплавких металлов (Mo, W, Ir и др.). Для создания высоких, более 2000°C, температур из тугоплавких материалов изготавливаются инженерно-сложные тепловые зоны. Тепловые зоны мощностью десятки киловатт требуют эффективной защи-

ты плавильных камер и другой технологической арматуры установок защитными экранами из дорогостоящих материалов и металлов. Охлаждаются установки, в зависимости от мощности оборудования, водой в количестве до 10 м³/час. Все перечисленное определяет высокую стоимость кристаллов.

Тигли, нагревательные узлы, защитные экраны являются источником загрязнения расплава и кристалла. Направленная кристаллизация приводит к постепенному обогащению остающейся части расплава неконтролируемыми и легирующими примесями, что создает неоднородное их распределение в кристаллах. Выращивание из большого объема расплава усложняет возможности контролируемого легирования примесями заданных участков и динамического формообразования профилируемых кристаллов.

Все изложенное определило техническое задание исследовательской работы, результатом которой стал бестигельный способ выращивания монокристаллов корунда. Идея разработки наиболее близка к способу направленной, бестигельной, зонной перекристаллизации прутка вещества раскаленным, перфорированным ленточным нагревателем [2].

Недостатком указанного способа является необходимость изготовления компактного стержня-заготовки. Изготовление такого стержня из чистого корунда без использования связую-

шей примеси является сложной и дорогой технологической задачей.

Другим способом, также близким к предложенной разработке, является способ Вернейля и его модификации [3], когда рост монокристаллов происходит вертикальным, бестигельным разращиванием затравочного кристалла каплями переплавляемого порошка вещества.

Недостаток способа выращивания — в низком структурном совершенстве кристаллов и неоднородном распределении в них примесей и легирующих элементов из-за сложности управления тепловыми параметрами на межфазной границе кристалл-расплав.

По результатам анализа известных способов выращивания корундовых и алюмооксидных монокристаллов из расплава с целью снижения себестоимости производства при сохранении или улучшении их качества предлагается новый способ. Он отличается тем, что в известном способе выращивания монокристаллов зонным переплавом пруткового материала нагревательной лентой плавится не прутковая заготовка, а непосредственно порошок вещества, дозировано подаваемый на ленту. При этом монокристаллическая затравка касается ленты снизу. Через отверстия ленты расплав смачивает затравку. Перемещение затравочного кристалла вниз приводит к образованию кристалла заданной кристаллографической ориентации, геометрической формы и размеров.

Переплавление порошка вещества на раскаленной ленте исключает из процесса выращивания кристаллов технологическую операцию по изготовлению компактной заготовки. Это позволяет сохранить чистоту вещества и задает чистоту кристалла.

Выращивание кристаллов из порошка позволяет легко решать проблему легирования дискретных участков его длины контролируемыми примесями, подаваемыми на нагревательную ленту в необходимом количестве в заданное время.

Изменяя геометрию формообразующей поверхности, степень нагрева ленты, количество подаваемого порошка, скорость роста кристалла и другие параметры, можно управлять внешней конфигурацией кристалла и формой фронта кристаллизации, формируя оптимальные поля термоупругих напряжений и характер распределения легирующих примесей в поперечном сечении кристалла [4, 5].

Малый объем расплава на нагревательной ленте обеспечивает его быструю диффузионную и конвекционную гомогенизацию. Подача расплава

к фронту кристаллизации через капиллярное отверстие снижает отщепление примесей в расплав при кристаллизации. Полная гомогенизация расплава и дозированная его подача к фронту кристаллизации дает возможность выращивать монокристаллы с контролируемым распределением примесей по их длине.

Использование небольшой раскаленной ленты в качестве нагревателя и отсутствие тиглей и лодочек резко снижает расход тугоплавких дорогостоящих металлов и уменьшает вероятность загрязнения расплава и кристалла. Ленточный нагреватель, переплавляющий корундовый или алюмооксидный порошок непосредственно на своей поверхности, значительно уменьшает мощность теплового узла из-за высокой удельной мощности нагревателя. Это сокращает расход энергии, дорогостоящих материалов на изготовление тепловых экранов, охлаждающей воды. Все вышесказанное значительно снижает стоимость кристаллов и обеспечивает возможности улучшения их качества.

Предложенным способом были выращены монокристаллы лейкосапфира и рубинов в виде цилиндрических стержней диаметром 10–25 мм, длиной до 200 мм из порошка белого электрокорунда. Для выращивания рубинов порошок легировался окисью хрома. В качестве нагревателя использовалась лента тугоплавкого металла. Скорость выращивания изменялась от 0,1 до 0,5 мм/мин. Процесс происходил в вакууме и в среде инертного газа. Предельная мощность на нагревателе при выращивании кристаллов диаметром 25 мм составляла 6,7–6,9 кВт, что в три, четыре раза меньше, чем в способе Чохральского при выращивании кристаллов такого сечения. Расход охлаждающей воды не превышал 2 м³/час. Это в 2–3 раза меньше, чем в других способах выращивания. Вес нагревателя, тепловых экранов и другой технологической арматуры из тугоплавких металлов внутри плавильной камеры был не более 4 килограмм. Это на порядок меньше, чем в известных способах выращивания кристаллов с использованием тиглей, лодочек. Качество монокристаллов по совершенству не уступало кристаллам, полученным методом вытягивания их из расплава в тигле (метод Степанова). Кристаллы рубина отличались радиальной и осевой однородностью цвета.

Все эксперименты и опытные плавки по выращиванию кристаллов лейкосапфира и рубина выполнялись на лабораторной установке, разработанной и изготовленной в институте. Она имеет следующие технические характеристики:

- установочная мощность 15 кВт,
- питание от однофазной сети,
- температура в рабочей зоне теплового узла до 3000°С,
- вакуум в плавильной камере $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па,
- давление в камере до $1 \cdot 10^5$ Па,
- размер рабочей зоны теплового узла 300 см³,
- расход охлаждающей воды до 2-х м³/час,
- вес плавильной установки с блоком питания 700 кг.

Вышеизложенное позволяет считать, что разработан способ выращивания корундовых кристаллов хорошего качества с низкой себестоимостью. Внедрение указанного способа выращивания потребует незначительной модернизации существующих ростовых установок с нагревателями сопротивления в тепловых узлах.

Области применения монокристаллов корунда

О оптика и лазерная техника: линзы, призмы, выходные окна, оболочки ламп накачки и трубы-контейнеры газовых лазеров, а также активные элементы твердотельных лазеров, оптическая и радиационная пирометрия, детекторы различных излучений, приемные и выходные устройства инфракрасной и ультрафиолетовой оптики;

О электронная техника: подложки интегральных схем, элементы микроволновых и акустических устройств, стабилизаторов частоты;

О аудио- и видеотехника, линии задержки, наконечники считывающих устройств и т.п.;

О в различной аппаратуре, работающей при сочетании экстремальных условий, — высокой температуры (до 1700–1900°С), повышенного давления, агрессивной среды (например, в химии и металлургии активных веществ, в оборудовании для получения сверхчистых материалов, натриевых лампах высокого давления в светотехнике и т.д.);

О в оборудовании, требующем повышенной износостойкости и твердости ряда деталей: нитеводители в ткацкой промышленности, фильтры и направляющие при производстве проводов, кабелей, подшипники, опоры, призмы при производстве приборов точной механики, часов, наконечники пескоструйных аппаратов, наконечники аппаратов гидравлического раскроя материалов, ступки для растирания фармо-хим-минеральных препаратов;

О при изготовлении систем вооружения;

○ медицина: стоматологические и костные имплантанты, искусственные хрусталики глаз, наконечники медицинских скальпелей, хирургические микроножи, линзы для очков, светопроводы в виде стержней и оптоволокон для эндоскопии;

○ ювелирная промышленность и многое другое.

Литература

1. *К. Т. Вилке*. Выращивание кристаллов. Ленинград. «Недра», Ленинградское отделение, 1977, 599 с.
2. *К. Muto, Awazu K.-Jap. J. Appl. Physics*, 1969, 8, 1360-1361.
3. *М. А. Verneuil*. Production arbiticielle du rubis par fusion. C.r. Acad. sci.1902, 135, 791-792.

4. *Ю. М. Смирнов, В. Н. Романенко*. Влияние кривизны фронта кристаллизации на плотность дислокаций в монокристаллах германия. Изв. АН СССР, Неорганические материалы. 1973, 9, с. 2220-2221.

5. *В. О. Есин, Н. В. Белова, А. Я. Дубровский, Ф. Н. Козлов*. Радиальное распределение примесей и структурных дефектов в монокристаллах ниобия, выращенных бестигельной электронно-лучевой зонной плавкой. ФММ, 1974, 38, №5, с. 1101-1105.

