

УДК 621.315.592

С.П. Малюков, С.Н. Нелина**ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ РАСПЛАВА САПФИРА, ВЫРАЩИВАЕМОГО МЕТОДОМ ГОРИЗОНТАЛЬНО-НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Рассматривается изменение теплосодержания расплава в процессе кристаллизации сапфира методом горизонтальной направленной кристаллизации. Выявлено, что по поведению мощности нагревателя на протяжении процесса кристаллизации можно судить о характере роста кристалла и о его качестве.

Монокристаллы сапфира; горизонтальная направленная кристаллизация.

S.P. Malyukov. S.N. Nelina**HEAT CONTENT OF THE MELT SAPPHIRE GROWHT BY HORIZONTAL DIRECTED CRYSTALLIZATION**

The article discusses the heat content change of the melt during crystallization of sapphire by horizontal directed crystallization. Is brought that the behavior of the heater power in crystallization process it is possible to judge character of growth of a crystal and about its quality.

Single crystals of sapphire; the horizontal directed solidification.

В процессе выращивания монокристаллов Al_2O_3 методом горизонтально направленной кристаллизации (ГНК) невозможно избежать изменения тепловых условий. Этому способствуют различные условия тепло- и массопереноса на разных этапах роста [1].

При постоянной скорости роста по положению фронта кристаллизации (который отслеживается визуально через смотровое окно) можно судить об изменении тепловых условий в зоне роста. В работе [2] изучалось качество растущего кристалла в зависимости от поведения мощности нагрева для метода Чохральского. В ней говорится о том, что для получения качественных кристаллов необходимо в процессе роста изменять мощность нагрева определенным образом. Для метода ГНК также представляет интерес анализ зависимости изменения теплосодержания расплава от мощности нагревателя.

При получении монокристаллов лейкосапфира методом ГНК кристалл выращивается в тигле – «лодочке». Лодочка с исходным материалом в виде мелкой фракции диаметром 3-5мм своей передней частью располагается в зоне нагревателя. После расплавления материала в передней части лодочки и подплавления затравочного кристалла начинается перемещение лодочки. При этом происходит кристаллизация расплава и расплавление новых порций исходного материала. По физическому характеру процесса, весь цикл получения монокристаллов по методу ГНК целесообразно разделить на следующие периоды [3]: предначальный – с момента перемещения контейнера до начала кристаллизации расплава; первый период – когда имеются исходный материал, расплав и кристалл; второй – после расплавления всего исходного материала, когда имеются только расплав и кристалл; третий – начальная стадия охлаждения кристалла после полной кристаллизации расплава. На рис. 1. представлены периоды цикла. На границах периодов рассматриваются фиксированные состояния системы, когда в носике лодочки температура расплава равна температуре кристаллизации, окончание расплавления исходного материала и окончание кристаллизации расплава.

Изменение теплосодержания расплава в единицу времени можно записать в виде [2]

$$\frac{d}{dt}(c_p \cdot m_p \cdot T_p) = W(t) - W_k(t) - W_u(t) - W_n(t) + W_l, \quad (1)$$

где $W(t)$ – мощность, подводимая к расплаву от нагревателя, $W_k(t)$ – мощность, отводимая через кристалл, $W_u(t)$ – мощность, отводимая через шихту, $W_n(t)$ – мощность, отводимая через боковые и донную части контейнера, находящиеся вне нагревателя, W_l – теплота кристаллизации, c_p – удельная теплоемкость расплава, m_p – масса расплава, T_p – средняя температура расплава.

Производная по времени в левой части выражения (1) может быть выражена через производные от массы и температуры расплава:

$$\frac{d}{dt}(c_p \cdot m_p \cdot T_p) = c_p \cdot m_p \cdot \frac{dT_p}{dt} + c_p \cdot T_p \cdot \frac{dm_p}{dt}. \quad (2)$$

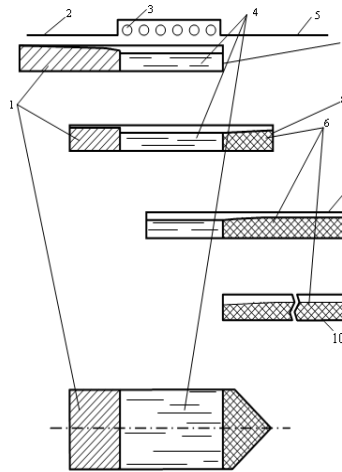


Рис. 1. Периоды цикла выращивания монокристалла по методу горизонтальной направленной кристаллизации: 1 – исходный материал; 2 – задний кристаллизатор; 3 – нагреватель сопротивления; 4 – расплав; 5 – передний кристаллизатор; 6 – кристалл; 7 – доначальный период; 8 – первый период; 9 – второй период; 10 – третий период

Для получения кристаллов высокого качества необходимо, чтобы скорость кристаллизации оставалась постоянной на протяжении всего процесса выращивания, т.е. фронт кристаллизации должен оставаться в одном положении относительно нагревателя. Для этого необходимо, чтобы средняя температура расплава в процессе роста кристалла не менялась:

$$\frac{dT_p}{dt} = 0. \quad (3)$$

С учетом этого, подставляя (2) и (3) в (1) выразим мощность нагревателя:

$$W(t) = c_p \cdot T_p \frac{dm_p}{dt} + W_k(t) + W_u(t) + W_n(t) - W_l, \quad (4)$$

$$\frac{dm_p}{dt} = \left[(\rho_u \cdot H - \rho_{p.k} \cdot b(t)) \cdot l - (\rho_k - \rho_{p.k}) \cdot l \cdot b - \frac{F(t) \cdot I}{V} \right] \cdot V, \quad (5)$$

где ρ_u – плотность засыпки, H – высота засыпки, l – ширина контейнера, $b(t)$ – высота расплава, $F(t)$ – площадь расплава, I – интенсивность испарения, V – скорость перемещения контейнера.

Тепловой поток от фронта вдоль кристалла $W_k(t)$ складывается из молекулярного W_m и радиационного W_r слагаемых. Здесь

$$W_m(t) = \lambda_k \cdot \frac{\partial T_k}{\partial x} \cdot S_k, \quad (6)$$

где λ_k – коэффициент теплопроводности кристалла, S_k – площадь поперечного сечения кристалла.

Радиационная составляющая W_r зависит от прозрачности кристалла для теплового излучения расплава вблизи длины волны λ_{\max} , на которую приходится максимум теплового излучения поверхности раздела при температуре плавления T_m . Для хорошо прозрачных сред (прозрачность среды для излучения определяется законом Бугера)

$$W_r(t) = \frac{4 \cdot \sigma}{3 \cdot \beta} \cdot \varepsilon \cdot T_m^3 \cdot \frac{\partial T_k}{\partial x} \cdot S_k, \quad (7)$$

где β – коэффициент поглощения кристалла, σ – постоянная Стефана-Больцмана, ε – коэффициент излучения твердой фазы.

Величины W_m и W_r могут меняться из-за вхождения различного рода дефектов в кристалл, а так же тонкого слоя напыления на поверхности растущего кристалла. Итак, $W_k(t)$ для Al_2O_3

$$W_k = \lambda_k \cdot \frac{\partial T_k}{\partial x} \cdot S_k + \frac{4 \cdot \sigma}{3 \cdot \beta} \cdot \varepsilon \cdot T_m^3 \cdot \frac{\partial T_k}{\partial x} \cdot S_k. \quad (8)$$

Мощность, отводимую через шихту, можно записать в виде:

$$W_{ш}(t) = \lambda_{ш} \cdot (T_p - T_{ш}) \cdot S_{ш}, \quad (9)$$

где $\lambda_{ш}$ – коэффициент теплопроводности шихты, $T_{ш}(t)$ – усредненная температура шихты, T_p – усредненная температура расплава около границы расплав – исходный материал, $S_{ш}$ – площадь поперечного сечения засыпки.

Мощность, отводимую через боковые и донную части контейнера можно записать в виде:

$$W_n(t) = \lambda_n \cdot (T_{n0} - T_n) \cdot S_n, \quad (10)$$

где T_{n0} – средняя температура тигля под нагревателем, T_n – средняя температура тигля вне нагревателя, S_n – площадь поперечного сечения тигля.

Подставив выражения (5), (8), (9) (10) в (1), получим формулу для изменения мощности нагревателя со временем:

$$W(t) = c_p \cdot T_p \cdot \frac{dm_p}{dt} + \lambda_k \cdot \frac{\partial T_k}{\partial x} \cdot S_k + \frac{4 \cdot \sigma}{3 \cdot \beta} \cdot \varepsilon \cdot T_m^3 \cdot \frac{\partial T_k}{\partial x} \cdot S_k + \lambda_{ш} \cdot (T_p - T_{ш}) \cdot S_{ш} + \lambda_n \cdot (T_{n0} - T_n) \cdot S_n - W_t. \quad (11)$$

Из (11) видно, что в зависимости от изменения входящих в него слагаемых мощность, подводимая к расплаву на различных этапах роста, должна меняться.

Можно предположить, что на первом этапе, когда в контейнере есть все три фазы (шихта, расплав, монокристалл), вклад первого слагаемого в выражении (11) изменяется в зависимости от расстояния между затравкой и фронтом кристаллизации. Причиной этого является геометрия лодочки (рис. 1). Область разрастания кристалла составляет 75-100 % от ширины зоны расплава и 25-35 % от всей длины лодки, что не позволяет не учитывать ее размеры. До тех пор, пока фронт кристаллизации находится в области разрастания кристалла, объем расплава увеличивается, что требует повышения мощности, подаваемой на нагреватель. Второе и третье слагаемое выражения (11) характеризуют увеличение отвода тепла через кристалл с течением времени, когда растущая часть кристалла выходит в более холодную зону переднего кристаллизатора, и возрастает градиент температуры в растущем кристалле с увеличением его длины. Это также требует повышения величины нагрева расплава.

На втором этапе (в лодочке есть только расплав и кристалл) доминирующее значение имеет второе слагаемое выражения (11), так как при расположении заднего торца лодочки в зоне нагревателя температура его будет максимальной и все тепло будет отводиться через переднюю часть лодочки, а также будет максимальным градиент температуры в кристалле. Удержать фронт кристаллизации в одном положении относительно нагревателя удается, как правило, только на протяжении первых двух третей длины кристалла. Затем теплоотвод становится таким большим, что удержать границу в поле зрения практически невозможно. На практике, обычно, на этом участке мощность нагревателя не меняется, либо производится процесс кристаллизации расплава с остановкой перемещения и снижением мощности нагревателя таким образом, что скорость снижения температуры расплава соответствует скорости роста кристалла [1].

Для анализа выражения (11) проведем оценку входящих в него величин. При $\rho_k = 4000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, $\rho_p = 3000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, $\rho_w = 2800 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, геометрии лодки $l=0,16\text{м}$, $b=0,03\text{ м}$, $H=0,04\text{м}$, $F(t)=19,2 \cdot 10^{-3}\text{ м}^2$, $I=1,13 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2}$, $V=6 \frac{\text{мм}}{\text{ч}}$, $\lambda_k = 5 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$, $\lambda_w = 3,5 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$, $\lambda_n = 7 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$, $\frac{\partial T_k}{\partial x} = 0,53 \cdot 10^4 \frac{\text{К}}{\text{м}}$, средние температуры кристалла, расплава, шихты и тигля взяты из экспериментов: $T_k=1848\text{ К}$, $T_p=2423\text{ К}$, $T_w=2148\text{ К}$, $T_m=2323\text{ К}$. С помощью формул (8)-(10) были сделаны оценки величин $W_k(t)$, $W_w(t)$, $W_n(t)$, $W(t)$. Расчетные данные приведены в таблице. Этот результат хорошо коррелируется с применяемым повышением мощности на практике.

Таблица

Расчетные данные величин изменения мощности

Изменение мощности в процессе кристаллизации, затрачиваемой на плавление шихты	$c_p \cdot T_p \frac{dm_p}{dt} = 12\text{Вт}$
Изменение мощности, отводимой через кристалл	$W_k(t) = 2,4\text{кВт}$
Изменение мощности, отводимой через шихту	$W_w(t) = -6\text{Вт}$
Изменение мощности, отводимой через поддон	$W_n(t) = 7,3\text{Вт}$
Изменение мощности, выделяемой при кристаллизации	$W_l = 50\text{кВт}$
Требуемое изменение мощности на нагревателе	$W(t) = 2,36\text{кВт}$

Ряд проведенных процессов выращивания монокристаллов на установках СЗВН-155.320 (рис. 2) подтвердил, что в процессе кристаллизации необходимо увеличивать мощность нагревателя.



Рис. 2. Установка СЗВН-155.320 (ООО «Завод Кристалл», г. Таганрог)

При постоянной мощности нагревателя (40 кВт) и минимальном перегреве расплава ($\sim 20^\circ\text{C}$) (рис. 3,а) наблюдалось нарушение качества кристаллов уже на этапе разрастания кристалла (на расстоянии 60мм от затравки наблюдается наличие множества включений в виде газовых пор во всем объеме кристалла, количество которых увеличивается по мере роста, рис. 4). При плавном увеличении (за 10-12 часов) мощности нагревателя на 0,8-1 кВт начиная с зоны разрастания кристалла до выхода фронта кристаллизации на прямой участок (рис. 3,б), качество растущих кристаллов улучшалось, и газовые включения наблюдались только на последних этапах роста (~ 250 мм от затравки, при длине контейнера 320 мм, см. рис. 5).

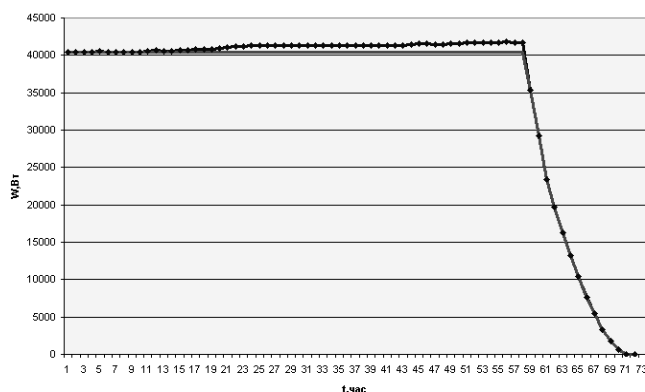


Рис. 3. Изменение мощности нагрева в процессе роста: а) — Постоянная мощность нагрева; б) — Увеличение мощности нагрева

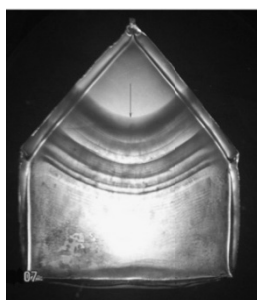


Рис. 4. Включения в кристалле на расстоянии 60 мм от заправки



Рис. 5. Включения на расстоянии 250 мм от заправки

Эксперименты по выращиванию оптических кристаллов и вышеприведенные рассуждения показали, что по поведению мощности нагревателя со временем можно судить о характере роста кристалла и о его качестве. Для кристаллов Al_2O_3 со значительным радиационным теплоотводом (т.е. прозрачных для инфракрасных лучей) по мере роста, кристалл выходит в более холодную зону, и лучистый тепловой поток возрастает. Это приводит к необходимости повышать мощность для поддержания постоянного положения фронта кристаллизации. В некоторых экспериментах при выращивании кристаллов их поверхность покрывается тонким налетом соединений Mo и W, имеющим другие оптические характеристики (эта пленка не прозрачна для излучения). Практика показывает, что это происходит в случаях значительного первоначального перегрева расплава (порядка $75-100^{\circ}C$). В этих случаях не требуется увеличение мощности нагрева, но рост из перегретого расплава может вызвать образование блочных структур.

Существуют достаточно узкие границы ($\pm 1-2$ кВт) изменения тепловых условий для выращивания качественных кристаллов при выбранных режимах роста, и оптимальным является только определенное поведение мощности со временем, которое подбирается либо экспериментально, либо при математических расчетах модели теплового узла. Подбор изменения мощности нагревателя в течение временного процесса, в конечном счете, позволяет улучшить качество монокристаллов сапфира.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Багдасаров Х.С., Горяинов Л.А. Развитие горизонтальной направленной кристаллизации тугоплавких диэлектрических монокристаллов // ИФЖ. – 1998. – Т. 71, № 2. – С. 248-253.
2. Бурачас С.Ф., Колотий О.Д., Тимман Б.Л. Поведение мощности нагревателя в процессе роста оксидных кристаллов постоянного радиуса методом Чорхральского // Кристаллография. – 1998. – Т. 43, № 5. – С. 949-953.
3. Горяинов Л.А. Математическое моделирование процесса выращивания монокристаллов из расплава // Физика и химия обработки материалов. – 1996. – № 5. – С. 128-134.

Малюков Сергей Павлович

Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: kes@fep.tsure.ru.

347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44.

Тел.: 88634371603.

Нелина Светлана Николаевна

E-mail: nelina76@mail.ru.

Malyukov Sergej Pavlovich

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: kes@fep.tsure.ru.

44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371603.

Nelina Svetlana Nikolaevna

E-mail: nelina76@mail.ru.

УДК 681.518: 666.1/28

С.П. Малюков, С.Н. Нелина, Ю.В. Клунникова

МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАФИРА

Рассматриваются возможные методы оптимизации технологического процесса получения монокристаллов лейкосафира на основании такого критерия, как время. Предлагаются разработанные авторами практические приемы сокращения цикла кристаллизации. Устанавливается связь между временем кристаллизации и уровнем дефектов в кристалле.

Оптимизационная модель; время кристаллизации; монокристаллы лейкосафира.

S.P. Malyukov, S.N. Nelina, Y.V. Klunnikova

OPTIMIZATION METHODS OF THE SAPPHIRE GROWTH TECHNOLOGY

The possible optimization methods of the sapphire growth technology on the basis of time are considered in this article. The practical methods of crystallization cycle reduction developed by authors are suggested. The relation between the crystallization time and the crystal's defects level was established.

Optimization model; crystallization time; sapphire crystals.

Горизонтально-направленная кристаллизация (ГНК) является одним из перспективных методов получения монокристаллических пластин лейкосафира. Основные особенности технологического процесса с точки зрения планирования производства:

- ◆ сложность физико-химических процессов изготовления изделий и, как следствие, сложность управления технологическими операциями;
- ◆ выход годных изделий по отдельным операциям и в целом по производственному процессу может быть значительно меньше объема запуска; данная особенность существенно осложняет решение задач объемного и календарного планирования за счет необходимости введения механизма определения соотношения объемов запуска и выпуска;
- ◆ возможность получения на выходе производственного процесса годных изделий с характеристиками, отличающимися от планируемых, поскольку при выполнении технологических операций возможно изменение параметров внешних и внутренних сред, что может привести к изменению параметров изделий;
- ◆ наличие дефектов (блоков, пузырей, механических напряжений, дислокаций, примесей), влияющих на качество кристаллов;