

## ВЛИЯНИЕ КРИОГЕННОЙ ОЧИСТКИ ГЕЛИЯ В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КАМЕРЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТИЦ ВТОРОЙ ФАЗЫ В САПФИРЕ

*Н.П. Катрич, А.Т. Будников, А.Е. Воробьев, С.И. Кривоногов, Ю.П. Мирошников*

*Институт монокристаллов НАН Украины, г. Харьков, Украина*

Исследовано влияние криогенной очистки гелия в кристаллизационной камере на скопление микрочастиц второй фазы в сапфире. Показано, что с улучшением очистки гелия плотность частиц уменьшается. При подаче струи очищенного гелия в полость теплового узла скопления микрочастиц практически не образуются. Химический анализ показал, что микрочастицы состоят преимущественно из атомов вольфрама. Загрязняются микрочастицы в микропорах расплава. В процессе кристаллизации они вырастают в сапфир. Загрязнение расплава атомами вольфрама происходит в результате его конвекционного перемешивания.

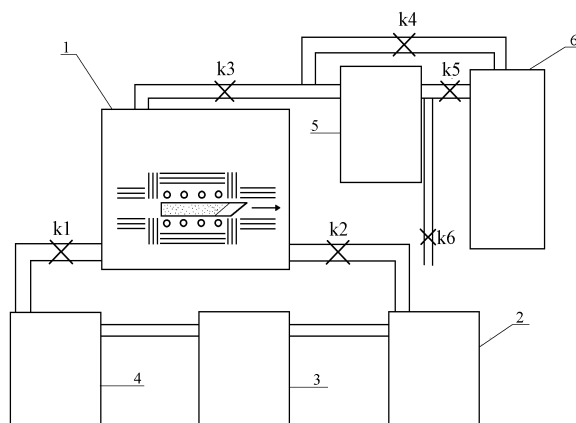
### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при выращивании кристаллов сапфира горизонтальной направленной кристаллизацией расплава в инертных газах с добавками  $H_2$  или  $CO$  ресурс работы нагревателей и теплоизолирующих экранов, изготовленных из вольфрама и молибдена, в несколько раз превышает их ресурс работы в вакууме. Но монокристаллы сапфира, выращенные в такой газовой среде, содержат скопление частиц второй фазы. Большинство их имеет размеры  $<1$  мкм. В оптике и микроэлектронике изделия из такого сапфира применяются мало, поэтому в промышленном производстве широко распространен метод выращивания сапфира в вакууме. Монокристаллы сапфира, выращенные в вакууме  $\leq 10^{-4}$  мм рт.ст. не содержат частиц второй фазы. Установлено, что размеры и плотность этих частиц не зависят от чистоты сырья для выращивания. Влияние газов, выделяющихся в инертную среду из теплового узла и сырья для выращивания сапфира, образующихся оксидов вольфрама и молибдена на образование микрочастиц не исследовано. Объясняется это преимущественно технологическими трудностями анализов и измерения парциальных давлений газов непосредственно над расплавом. Полезные сведения можно получить, вымораживая примесные газы при температурах равных или превышающих их температуру кипения в условиях непрерывной циркуляции газовой среды через адсорбционно-конденсационный насос.

### УСТАНОВКА И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Влияние конвекционного перемешивания газовой среды в кристаллизационной камере и криогенной очистки ее от примесных газов при непрерывной циркуляции газа через адсорбционно-конденсационный насос на образование частиц второй фазы в монокристаллах сапфира исследовали, выращивая их горизонтальной направленной кристаллизацией расплава при давлении спектрально чистого гелия  $\approx 1$  атм. Использовали наиболее чистое сырье — монокристаллы сапфира, выращенные методом Вер-

нейля. Установка для выращивания показана на рис. 1.



*Рис. 1. Схема установки для выращивания монокристаллов сапфира в инертной криогенно-очищенной газовой среде*

Ее основные узлы: кристаллизационная камера 1 из нержавеющей стали, герметизируемая уплотнениями из медной проволоки; устройство для непрерывной очистки гелия, состоящее из теплообменника 2, перекачивающего насоса мембранного типа 3, криогенного насоса 4, состоящего из дьюара для жидкого азота и газопровода — спирали из медной трубки, опущенной в жидкий азот; компрессор 5 для перекачки гелия из кристаллизационной камеры в газгольдер 6. После установления в тепловом узле тигля с сырьем для выращивания сапфира установку откачивали до  $10^{-2}$  мм рт.ст., затем заполняли спектрально чистым гелием и снова откачивали. “Промытую” этим способом установку заполняли спектрально чистым гелием до давления  $\approx 1$  атм, затем, перекрыв вакуумные клапаны k3, k4, k5 и k6, включали нагреватель теплового узла, насос для перекачки гелия и теплообменник, охлаждаемый проточной водой. Гелий, загрязненный примесями, сначала поступал в теплообменник, где охлаждался до комнатной температуры, затем в конденсационный насос 4. На стенках спирали из медной трубки, охлаждаемой жидким азотом, конденсировались  $H_2O$ ,  $CO_2$ , окси-

ды вольфрама и молибдена и другие легколетучие газы. Очищенный гелий через молибденовую трубку диаметром 3 мм подавался в кристаллизационную камеру или прямо в полость теплового узла. В последнем случае струя очищенного гелия, вытекающая из молибденовой трубки, существенно увеличивала и вывод газа из полости теплового узла и, следовательно, улучшала чистоту газовой среды над расплавом и кристаллом. При скорости перекачки  $\approx 6 \text{ дм}^3/\text{мин}$  и объеме кристаллизационной камеры  $\approx 30 \text{ дм}^3$  за время 12-часового цикла выращивания производилась примерно 140-кратная перекачка гелия. Температуру нагревателя от комнатной до 2500 К повышали в течение 3 ч. Расплавление сырья контролировали визуально через смотровое окно кристаллизационной камеры. Скорость кристаллизации равнялась 10 мм/ч. Наличие и распределение скоплений частиц второй фазы в кристаллах размерами  $35 \times 10 \times 5 \text{ мм}$  сначала определяли визуально по их свечению в пучке проходящего через кристалл света. Затем кристалл резали в поперечном направлении на пластины толщиной  $\approx 2 \text{ мм}$ , полировали и, используя оптический микроскоп МИК-4, оценивали размеры и плотность частиц второй фазы, размеры которых равнялись 1 мкм и менее.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что кристаллизация, проведенная без криогенной очистки гелия, приводит к образованию поликристаллического сапфира черного цвета, непрозрачного в видимой области спектра, содержащего  $\approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ мас.}\%$  вольфрама, много молибдена, Fe, Ti.

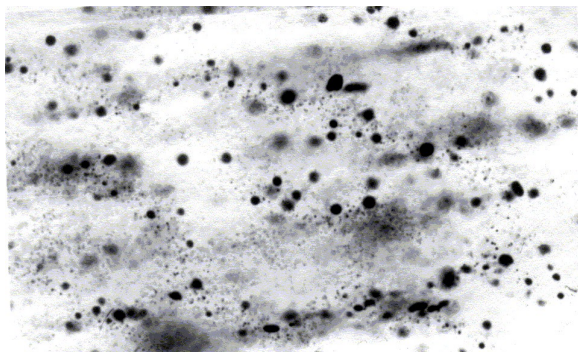


Рис. 2. Газовые пузырьки размерами 20...40 мкм и скопление микрочастиц второй фазы, образующихся при криогенно-очищенном гелии, конвекционно перемешиваемом в полости теплового узла

При подаче струи очищенного гелия в кристаллизационную камеру (в пространство, окружающее тепловой узел) выращенные кристаллы из-за высокой плотности частиц имели серую окраску. На рис. 2 показаны газовые пузырьки размерами 20...40 мкм и скопления микрочастиц второй фазы. Размеры микрочастиц настолько малы, что определить их геометрическую форму с помощью оптического микроскопа невозможно. При подаче струи очищенного гелия в полость теплового узла концентрация

примесей над диффузионным газовым слоем, образующимся над расплавом, уменьшается настолько, что скопления микрочастиц в сапфире не образовывались. Выращенные кристаллы имели светло-зеленую окраску. Разрозненные микрочастицы можно было видеть в пучке проходящего через сапфир света в виде светящихся звездочек. Химический анализ показал, что в монокристаллах с высокой плотностью микрочастиц ( $> 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ) концентрация вольфрама равнялась  $10^{-3} \text{ мас.}\%$ . В монокристаллах не содержащих микрочастицы, вольфрам не обнаружен.

Полученные результаты можно объяснить, предполагая, что микрочастички состоят из паровой фазы, стабилизированной атомами вольфрама. Вымораживанием в атмосфере гелия продуктов диссоциации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Al,  $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2$ , паров воды, оксидов вольфрама и других легколетучих газов можно практически исключить образование скоплений частиц второй фазы. Однако механизм образования микрочастиц остается неустановленным. Кинетика загрязнения расплава оксидами вольфрама неясна. Что является главным в этом процессе адсорбция, диффузия или конвекционное перемешивание расплава предстоит выяснить. Рассмотрим этот процесс.

Известно, что плотность расплава на 28% меньше, чем сапфира. Столь значительное отличие объяснить молекулярной структурой расплава невозможно. Объяснение возможно микропористой структурой расплава. Чтобы убедиться в этом глинзем, используемый в производстве сапфира, расплавляли в аргоне при давлении  $\approx 1 \text{ атм}$ . Затем кристаллизационную камеру откачивали форвакуумным насосом. При давлении близком 1 мм рт.ст. микропузырьки, наполненные аргоном, всплывали на поверхность расплава, в полости теплового узла над расплавом образовывался густой туман микроскопических частиц расплава, выбрасываемых при его пузырьковом кипении. Характерно, что плотность при этом не увеличивалась. Это свидетельствовало о том, что микропоры непрерывно образуются и распадаются. В [1, 2] показано, что в глубоком вакууме при  $T > 2500 \text{ К}$  пузырьковое кипение сопровождается выделением оксидов углерода, о чем свидетельствовали пульсации CO, CO<sub>2</sub>. Другие газы и продукты диссоциации расплава не пульсируют. Все газы выделялись из расплава с постоянной скоростью до его полного испарения.

Эти экспериментальные данные показывают, что скорости изотермической десорбции газов из расплава, в котором массоперенос осуществляется в результате ионной диффузии, пренебрежимо малы. Образованием микрочастиц второй фазы за счет продуктов диссоциации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в этом случае можно пренебречь, что и подтверждается экспериментально.

Образование микрочастиц в стехиометричном расплаве вследствие матричных атомов невозможно. Микрочастицы второй фазы могут образовываться лишь в результате загрязнения расплава аргоном при выращивании в последнем или примесями, содержащимися в газовой среде.

При выращивании сапфира горизонтальной направленной кристаллизацией расплава в открытых молибденовых тиглях (лодочках) в расплаве происходит интенсивное перемешивание, называемое конвекцией Марангони. Источником движения расплава является зависимость коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma$  от температуры. С увеличением  $T$   $\sigma$  уменьшается. В центральной части расплава его температура наиболее велика. Это приводит к появлению поверхностных сил

$$f = \frac{\partial \sigma (T)}{\partial T} \Delta T,$$

направление которых совпадает с градиентом температур. Поверхностный слой расплава движется к поверхности раздела кристалл-расплав, где он устремляется в глубь расплава. Под поверхностным слоем расплав движется в обратном направлении. Так, происходит конвекционное перемешивание расплава, накопление атомов вольфрама в его микропорах.

Полученные результаты показали, что наиболее полная очистка гелия происходит при подаче струи очищенного гелия в полость теплового узла.

Авторы работы выражают искреннюю благодарность Л.В. Глушковой за проведенный химический анализ монокристаллов сапфира, выращенных в атмосфере гелия.

## ВЫВОДЫ

При выращивании сапфира в аргоне с давлением  $\sim 1$  атм микропоры расплава заполняются аргоном. В результате образуются микропузырьки. При кристаллизации они вырастают в сапфир. Обычно их называют микрочастицами второй фазы. При выращивании сапфира в гелии, атомы которого не адсорбируются на поверхности расплава, микрочастицы второй фазы зарождаются в микропорах расплава в результате примесей, содержащихся в газовой среде над расплавом, в частности за счет атомов вольфрама, образующихся при диссоциации оксидов вольфрама на поверхности расплава.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.Е.Воробьев, Н.П.Катрич, Ю.П.Мирошников. О диффузии и сегрегации газовых примесей в области фазового перехода оксида алюминия кристалл-расплав // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. Киев: «Наукова думка», 1989, с. 32–37.
2. А.Т.Будников, А.Е. Воробьев, В.Н.Канищев, Н.П.-Катрич, Е.М.Хижняк. *Выделение растворенных и ионно-внедренных газов при хрупком разрушении, пластической деформации и нагревании поли- и монокристаллических оксидов алюминия, магния, циркония, АИГ и металлов*: Препринт ИМК-90-4. Харьков: ВНИИ Монокристаллов. 1990, 63с.

## ВПЛИВ КРИОГЕННОЇ ОЧИСТКИ ГЕЛІЮ У КРИСТАЛІЗАЦІЙНІЙ КАМЕРІ НА ВИНІКНЕННЯ ЧАСТОК ДРУГОЇ ФАЗИ У САПФІРІ

*Н.П. Катрич, О.Т. Будніков, А.Є. Воробйов, С.І. Кривоногов, Ю.П. Мірошніков*

Досліджено вплив криогенної очистки гелію у кристалізаційній камері на виникнення скупчень мікрочасток другої фази у сапфірі. Показано, що з покращенням очистки гелію скупчення мікрочасток зменшуються. При подачі струї очищеного гелію у порожнину теплового вузла скупчення мікрочасток практично не виникають. Хімічний аналіз показав, що мікрочастки складаються здебільшого з атомів вольфраму. зароджуються вони в мікропорах розплаву. При кристалізації мікрочастки вросли в сапфір. Розплав забруднюється атомами вольфраму внаслідок його конвекційного перемішування.

## INFLUENCING OF THE CRYOGENIC CLEANING OF HELIUM IN CRYSTALLIZATION CHAMBER ON FORMATION OF PARTICLES OF THE SECOND PHASE IN A SAPPHIRE

*N.P. Katrich, A.T. Budnikov, A.E. Vorobyev, S.I. Krivonogov, Yu.P. Miroshnikov*

Influencing of the cryogenic cleaning of helium in a crystallization chamber on accumulation of microparticles of the second phase in a sapphire is explored. It is shown, that with the improvement of cleaning of helium the closeness of particles diminishes. At the serve of stream of the cleared helium in the cavity of thermal site of accumulation of microparticles do not appear practically. The chemical analysis showed that microparticles consisted mainly of atoms of tungsten. Microparticles in microvoids of fusion are engendered. In the process of crystallization they grow in a sapphire. Contamination of fusion by the atoms of tungsten takes place as a result of his convection interfusion.