

ISTRAŽIVANJA IZ OBLASTI RASTA KRISTALA SAFIRA

A.Valčić, S.Nikolić, T.Valčić

KLJUČNE REČI: monokristali, safir, rast kristala, dislokacija

SADRŽAJ: U okviru ovog rada dobijeni su kristali safira i rubina i ispitivan je uticaj uslova rasta na kvalitet dobijenih kristala. Monokristali su dobijeni rastom iz rastopa po metodi Verneuil i Czochralski a izvršeni su i eksperimenti dobijanja profilisanih kristala safira u obliku štapića.

INVESTIGATIONS OF SAPPHIRE SINGLE CRYSTALS GROWTH

KEY WORDS: single crystal, sapphire, crystals growth, dislocation

ABSTRACT: The sapphire and ruby single crystals were obtained by growing from the melt using Verneuil and Czochralski methods. The influence of growing conditions on single crystals quality was investigated. The experiments of pulling profiled sapphire single crystals were also carried out.

1. UVOD

Oksidni materijali su veoma interesantni i s obzirom na značaj nalaze sve veću primenu. Mogu da se koriste kao laserski materijal, u nelinearnoj optici, akustooptici za "pamćenje" optičkih podataka i magnetne memorije.

Safir je veoma tvrd i jak materijal, veoma otporan na abraziju i hemijski stabilan i na višim temperaturama. U vodi i većini kiselina je nerastvoran, ima dobru toplotnu provodljivost i mali koeficijent širenja, veoma dobre transmisione osobine u širokom opsegu talasnih dužina, bez apsorpcionih traka.

Još početkom ovog veka započeta je proizvodnja monokristala aluminijum oksida (safira) i monokristala aluminijum oksida dopingovanog hrom trioksidom (rubin). To je rađeno po metodi Verneuil /1/, odnosno tehnikom kod koje je izvor toplote kojom se topi aluminijum oksid i obezbeđuje lagani rast kristala, plamen vodonika i kiseonika.

Zbog velikog gradijenta temperature, koji je neophodan kod ove metode, dobijeni kristali su srednjeg kvaliteta. Ovi kristali su jako deformisani, imaju veliku koncentraciju dislokacija i malouglačanih granica, pa je neophodno pažljivo odgrevanje na visokim temperaturama.

Za primenu kod optičkih lasera ove greške su dovodile do velikih gubitaka, povećanja širine emisije linije i do krivljenja svetlosnog talasnog fronta.

Sa pojavom čvrstih lasera započelo je ispitivanje drugih metoda za dobijanje optički kvalitetnih kristala safira, odnosno rubina.

Za dobijanje kvalitetnih kristala probane su sledeće metode: hidrotermalna metoda i rast iz rastvora u isopljenim solima. Dobijeni su kvalitetni kristali ali malih dimenzija.

Zbog toga se krenulo na metodu rasta po Czochralskom /2,3,4,5,6/ koja je složenija i skuplja, ali je kod drugih materijala pokazala da daje veoma kvalitetan kristal.

Postupci dobijanja kristala po metodi Czochralski, koji su korišćeni za safir, uglavnom se razlikuju u nekoliko glavnih stvari, a to su: materijal koji je korišćen za sud u kome je topljen Al_2O_3 , način zagrevanja i atmosfera u kojoj je rađeno.

Kao materijal za sud korišćen je ili iridijum, ili volfram odnosno molibden. Iridijum je znatno skuplji ali omogućava rad i u slabo oksidacionoj atmosferi, dok volfram i molibden mogu da se koriste samo u neutralnoj, slabo redukcionoj atmosferi ili u vakuumu.

Ako se koriste sudovi od volframa ili molibdena rastop se više prlja a kristal može da sadrži mnogo metalnih inkluzija.

Zagrevanje može da se vrši indukciono ili otporno sa grejačima izrađenim od grafita ili volframa.

Ovom metodom dobijeni su kristali safira velike optičke savršenosti prečnika do 85 mm i težine do 2,2 kg.

Brzina rasta iznosila je 50-75 g/h.

Metode koje su korišćene za rast kristala safira do 1970.godine nisu bile pogodne za ekonomičnu proizvodnju safira većih dimenzija ($D > 50$ mm) i u većim količinama, što je bilo potrebno za proizvodnju prozora.

Zbog toga su razrađeni novi postupci za dobijanje safira koji bi to omogućili.

Postupak kod koga se rastop nalazi u sudu a njegova kristalizacija se vrši usmereno i kontrolisano u tom istom sudu (varijanta Bridgeman) bi to mogao da omogućiti.

Zbog toga su izvršena istraživanja i dobijena je metoda rasta kristala sa izmenjivačem toplote (HEM) /9,10,11,12/ odnosno sa hladnjakom, po kojoj su prvo dobijani kristali safira velikih dimenzija a zatim i kristali drugih materijala.

Ova metoda je relativno jednostavna, vrlo je fleksibilna jer omogućava rast kristala različitog oblika i dimenzija, što zavisi od oblika i dimenzije suda u kome se rastop nalazi.

Ovom metodom su dobijeni najkrupniji kristali safira visokog kvaliteta.

Prednosti ove metode su sledeće:

Uređaj nema pokretnih dijelova, niti specijalan temperaturni gradijent u peći. Proces rasta kristala postiže se povećavanjem temperaturnog gradijenta u točnoj fazi smanjivanjem temperature peći.

Međupovršina čvrsto-tečno se nalazi u tečnosti i potpuno je opkoljena sa njom. To ublažava mehanički potres i variranja temperature, pogotovo kada je u pitanju veća masa rastopa.

Pored toga, površina rasta je zaštićena od čestica koje plivaju po površini rastopa. Kristal raste od dna suda prema gore, a koristi se mali temperaturni gradijent pa je konvekција mala. Mali i ravnomerni temperaturni gradijent na međupovršini omogućava ravnomerni rast kristala a time i dobijanje homogenih i savršenih kristala.

Za specijalne oblike kristala, štapiće, ploče, cevčice i vlakna, razvijene su nove metode, Stepanov /7/ i EFG /8/. Kod ovih metoda koristi se kapilarni efekat, tako da je moguće uticati na oblik izvučenih kristala preko oblika kapilare. Ove metode se veoma mnogo koriste i za silicijum i neke druge materijale.

2. PREGLED IZVRŠENIH RADOVA

Šesdesetih godina su u našoj laboratoriji započeti radovi na dobijanju monokristala safira i rubina.

Prve kristale safira i rubina dobili smo rastom iz rastopa po metodi Verneuil, na uređaju koji smo sami konstruisali. Eksperimenti su vršeni u plamenu dobijenom sagorevanjem kiseonika i vodonika. Aparatura je imala potpuno miran rad bez potresa tokom rasta a ravnomerno doziranje praha Al_2O_3 vršili smo elektromagnetnim vibratorom.

Brzina rasta je na početku iznosila 5 mm/h do prečnika 6-8 mm a zatim je povećavana na 10 mm/h. Klica je za vreme rasta rotirala brzinom od 30 o/min.

Dobijeni kristali bili su potpuno prozračni. Prečnik kristala iznosio je od 6-8 mm a dužina oko 30 mm. Za dobijanje monokristala rubina aluminijum oksidu je dodavano od 0,1% do 0,5% težinskih hrom trioksida.

Kristale safira i rubina većih dimenzija, dužine od 40-110 mm i prečnika od 5-27 mm, dobijali smo rastom po metodi Czochralski.

Prvi eksperimenti /13,14/ vršeni su na uređaju koji je izrađen u našoj laboratoriji na automatskom MSR-2 uređaju. Poslednji eksperimenti, kada su dobijeni kristali safira većeg prečnika od 24-27 mm, vršeni su na automatskom MSR-2 uređaju. Umesto kvarcne cevi, koja je brzo propadala zbog visoke temperature na kojoj je radeno, napravljen je metalni omotač.

Svi eksperimenti su vršeni sa tiglom od iridijuma dimenzija 40 x 40 mm, debljine zidova 2,5 mm, u atmosferi argona čistoće 99,99%. Kao šarža korišćen je Al_2O_3 čistoće 99,99% a ZrO_2 je korišćen kao izolacija.

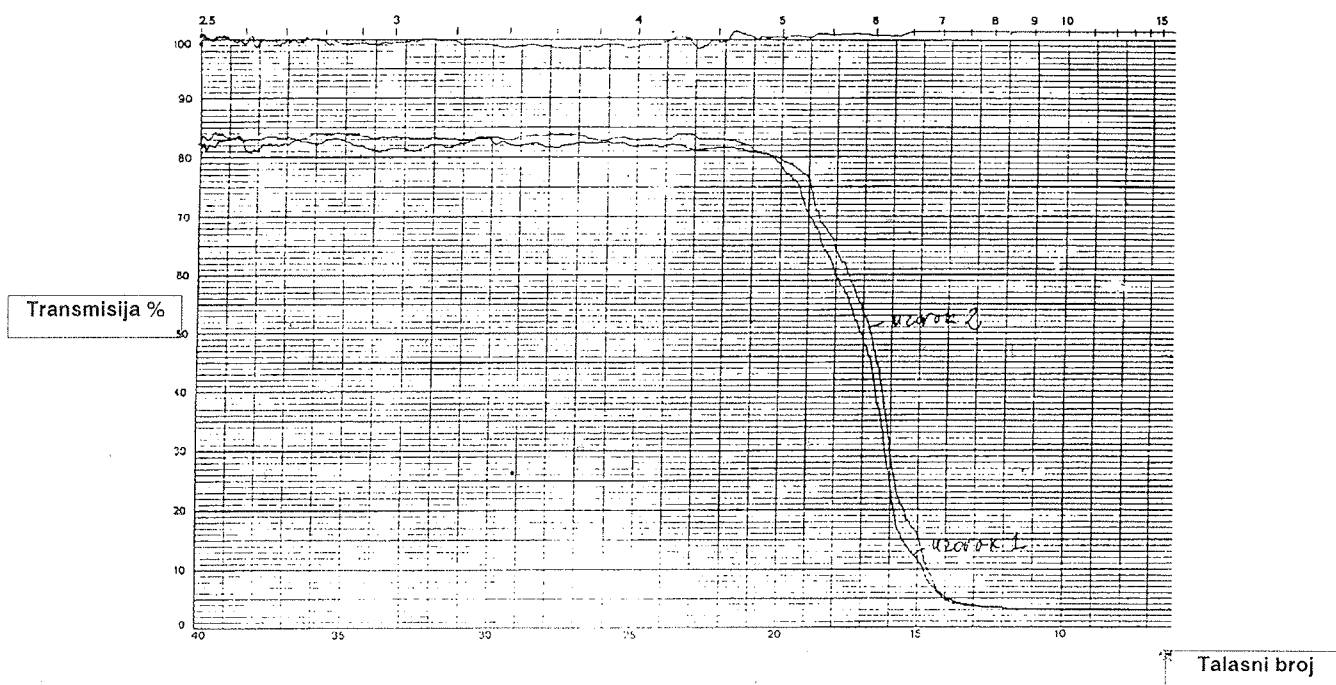
Prilikom rada na uređaju koji je izrađen u našoj laboratoriji dobijani su kristali prečnika od 5-20 mm i dužine od 50-110 mm. Brzina rasta iznosila je 3-12 mm/h a brzina rotacije od 5-25 o/min.

Eksperimenti na automatskom MSR-2 uređaju vršeni su tako što se brzina rasta kretala od 3,5 do 12 mm/h a brzina rotacije od 20-50 o/min.

Dobijeni su kristali prečnika od 19-20 mm i dužine od 62-80 mm.

Ovako dobijeni kristali safira i rubina ispitivani su u polarizovanom svetlu radi detekcije unutrašnjih naprezanja a određivane su i dislokacije. Prosečan broj dislokacija u kristalu iznosio je 15-20. 10^3 cm⁻².

Merenje optičkih osobina vršeno je na dva uzorka debljine 1mm. Rezultati merenja transmisije oba uzorka dati su na dijagramu br.1 i pokazuju da kvalitet kristala odgovara kvalitetu koji se navodi u literaturi.



Dijagram 1: Optičke osobine dva uzorka kristala

Kod kristala poluprečnika 9-9,5 mm koji su rasli brzinom od $f=5,1$ mm/h a rotacija je iznosila $\omega=20$ o/min nije dolazilo do inverzije fronta kristalizacije tokom rasta.

Inverzija fronta kristalizacije pojavila se kod kristala rubina koji je rastao brzinom 5,1 mm/h i kod kristala safira prečnika 24-27 mm koji su izvlačeni na automatskom MSR-2 uređaju sa metalnim omotačem.

Eksperimenti su pokazali da prilikom dobijanja kristala YAG-a /15/, i safira u toku rasta dolazi do promene oblika međupovršine kristal-rastop, što dovodi do pojave zamućenja i mehurića.

Oblik fronta kristalizacije, kod rasta kristala, može da ima izuzetno veliki uticaj na osobine kristala. Od njega u mnogome zavisi ravnomernost ugrađivanja primesa, naprezanje i koncentracija dislokacija.

Kod rasta kristala po metodi Czochralski moguće je uticati na oblik fronta kristalizacije preko parametara rasta, kao što su brzina rasta, brzina rotacije kristala i temperaturni gradijent. Treba svakako napomenuti da dok brzinu rasta i rotacije možemo da držimo konstantnim, raspored temperature u rastopu tokom rasta kristala se menja zbog spuštavanja nivoa rastopa. To dovodi do smanjenja dubine rastopa što sa svoje strane može kod manjih dubina da menja uslove mešanja a na taj način da menja i raspored temperature.

Do nagle promene oblika fronta kristalizacije, odnosno inverzije, dolazi kada prečnik kristala dostigne kritičnu vrednost za određenu rotaciju.

To je posledica promene načina kretanja rastopa. Pri tome dolazi i do topljenja dela kristala i na taj način front

koji je do tada bio konveksan prema rastopu postaje približno ravan.

Inverzija se dešava kada kretanje tečnosti usled rotacije kristala nadvlada prirodnu konvekciju. To je kritičan uslov za inverziju i to se dešava kada se pređe kritična vrednost Reynoldsovog broja. Pošto je Reynolds-ov broj:

$$Re = \frac{\bar{h} \rho D^2 \omega}{2\eta} \quad (1)$$

gde je:

η -viskozitet, $\bar{h}$ - gustina, ω - broj obrtaja kristala i D - prečnik kristala.

K.Takagi je izrazio prečnik inverzije D_c i on iznosi:

$$D_c = (2\bar{h})^{\frac{1}{2}} (Re\eta/\rho)^{\frac{1}{2}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

ili

$$D_c \approx \frac{K}{\sqrt{\omega}} \quad (3)$$

Ova uprošćena jednačina važi samo ako su svi ostali parametri rasta kristala nepromenjeni. Eksperimentalni rezultati su pokazali da D_c zavisi od temperaturnog gradijenta, brzine rasta kristala, dubine rastopa, odnosa prečnika tigla i visine meniska između kristala i rastopa.

D_c raste sa porastom temperaturnog gradijenta a opada sa brzinom rasta i rotacije kristala.

Jednačine koje autori u literaturi daju za Grashov broj, Taylorov broj, i Rossbyjev broj /16, 17, 18, 19, 20/ ne mogu da se primene na naše eksperimentalne rezultate, jer ni jedna od njih ne uzima u obzir sve bitne parametre niti je predviđena za proces rasta od početka do kraja.

Kod kristala safira MKSI, koji je rastao brzinom 4 mm/h, do inverzije je došlo kod prečnika 22-22,5 mm. Kristal je rotirao brzinom $\omega = 20$ o/min.

Na mestu inverzije došlo je do pojave velikog broja mehurića. Vrednost $Re = \omega R_k^2$ u tom trenutku bila je jednaka $(Re)_c = Re = \omega R_k^2 = 25,3$. Posle inverzije kroz centralni kristal se prostire tanka nit od malog broja mehurića, što ukazuje da je kristal u tom delu rastao u uslovima bliskim $(Re)_c$. Zbog blagog porasta prečnika kristala rastao je i Reynoldsov broj Re ali je rastao i kritičan $(Re)_c$ zbog sve jačeg uticaja zidova suda.

Sledeći eksperiment smo izveli tako da do inverzije dođe na početku kristala dok se on širi i time izbegnemo inverziju u delu kristala većeg prečnika. Pošto smo odredili da je za naše uslove $(Re)_c = 25,3$ poluprečnik inverzije kod kristala koji je rotirao brzinom $\omega = 50$ o/min bio bi

$$R_c = \frac{\sqrt{(Re)_c}}{\omega} = 0.61 \text{ cm}$$

Brzina rasta f , bila je na početku rasta 5 mm/h, a na kraju rasta 13,5 mm/h. zbog povećanja prečnika kristala.

Mehurići koji su se pojavili, praktično na samom početku, gde je $R_k = 0,7$ cm, pokazuju da je pri tom poluprečniku počela inverzija, kao što se pretpostavilo. Međutim, nestabilan rast i inverzija trajao je do poluprečnika $R_k = 0,8$ cm, kada kristal počinje da raste bez mehurića.

Smatramo da za poluprečnik inverzije ne smemo da uzmemo $R_k = 0,7$ cm jer se kristal u tom delu veoma naglo širi pa je visina meniska mala. Zbog toga je kristal znatno jače mešao rastop. Kod $R_k = 0,8$ cm kristal se postepeno širio, što je uobičajeno kod rasta kristala, pa smatramo da je $(Re)_c = 0,8^2 \cdot 50 = 32$. Stabilan rast, bez pojave mehurića, se zatim nastavio sve dok kristal ne dostigne poluprečnik od 1,1 cm. U tom trenutku, usled viskoznog kočenja zidova suda i dna dolazi do porasta $(Re)_c$ i do $(Re)_c = Re$. To dovodi do nestabilnog rasta, odnosno do prelaza od ravne međupovršine prema

konusnoj. Konusna međupovršina intenzivnije meša tečnost, pored toga poluprečnik postepeno raste, pa dolazi do porasta Re u odnosu na $(Re)_c$ i do nove inverzije.

Naši rezultati na YAG-u /15/ pokazuju da ako se dovoljno predu uslovi za inverziju moguć je stabilan rast i dobijanje monokristala bez grešaka. Treba napomenuti da je prečnik naših kristala (D_k) bio mali u odnosu na prečnik suda (D_s), pa je uticaj zidova i dna suda na povećanje $(Re)_c$ bio mali.

S obzirom na značaj profilisanih kristala /7,8/, tj. kristala koji već tokom rasta dobijaju željeni oblik (štipci, cevi, ploče i slično), mi smo započeli eksperimente na dobijanju safira u obliku štipca (slika 1).

Za te početne eksperimente prilagodili smo uređaj po Czochralskom MSR-2. Glavne izmene bile su na sudu od iridijuma iz koga smo izvlačili štipce safira.

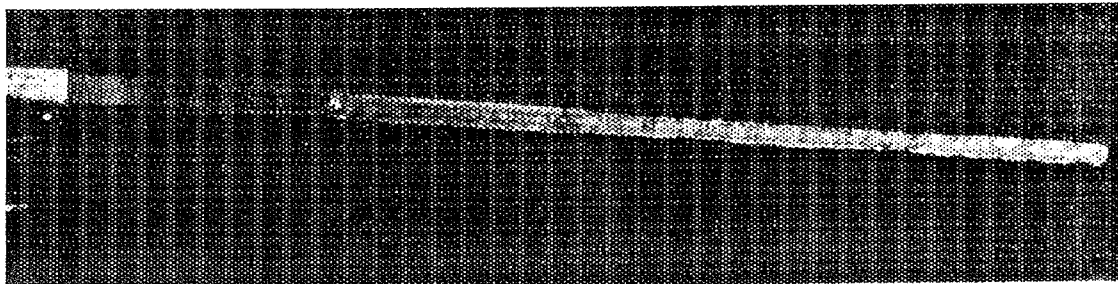
U centar suda stavljena je cevčica od iridijuma spoljašnjeg prečnika 5 mm i unutrašnjeg prečnika 4 mm. Unutrašnjost cevčice popunjena je parčićima iridijumske žice tako da je na taj način kapilarni efekat bio izražen.

Eksperimenti su vršeni u atmosferi N_2 .

Kada se istopi šarža Al_2O_3 , usled kapilarnog efekta tečnost se penje do vrha cevčice. Tada se spuštanjem klice dodiruje vrh cevčice. Pošto je klica relativno hladna dolazi do očvršćavanja rastopa u cevčici i na klici. Zbog toga je potrebno da se poveća snaga generatora i sačeka dok se Al_2O_3 u cevčici ne istopi i dok se ne uspostavi dobar kontakt sa klicom. Za utvrđivanje tog trenutka korisno nam je poslužio uređaj za merenje težine sistema. Zatim se pristupa izvlačenju štipca. Oblik i dimenzija kristala zavisi od oblika i dimenzija kapilarne cevčice. Brzina izvlačenja u dosta širokim granicama nema bitan uticaj na prečnik kristala.

Jedan štipac smo izvlačili različitim brzinama 10, 20 i 30 mm/h a prečnik je bio približno 4,2 mm.

Kvalitet štipca kod ovih početnih eksperimenata nije bio optički, oni su sadržavali mehuriće i zamućenja na pojedinim mestima.



Slika 1: Kristal safira u obliku štipca.

ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada izvršeni su eksperimenti na dobijanju monokristala safira rastom iz rastopa po metodi Verneuil i Czochralski a započeti su i eksperimenti na dobijanju profilisanih monokristala safira u obliku štapića. Izvršena su i ispitivanja uticaja uslova rasta na kvalitet dobijenih kristala.

Eksperimenti su pokazali da prilikom rasta kristala safira može da dođe do promene oblika fronta kristalizacije što može bitno da utiče na kvalitet dobijenih kristala jer dovodi do pojave mehurića i zamućenja.

Na promenu oblika fronta kristalizacije može da utiče više faktora: brzina rasta, brzina rotacije, dubina rastopa, odnos prečnika i kristala i visina meniska između kristala i rastopa.

Dobijeni su kristali safira prečnika od 5-27 mm i dužine od 40 - 110 mm.

Započeti su eksperimenti na dobijanju profilisanih kristala u obliku štapića.

LITERATURA

1. A.Verneuil, Production Articielle du rubis par fusion, Paris Acad.Sci., Comptes Rendus 135 (1902) 791-794
2. F.R.Charvat, J.C.Smith, O.H.Nestor, Crystal Growth, Proceeding of an International Conference on Crystal Growth, London, H.Steffen Peiser (1976) 45-50
3. A.E.Paladiono, B.D.Roiter, Czochralski Growth of Sapphire, J.Am.Ceram. Soc.sept. (1964) 465
4. S.O'Hara, Some Interface Growth Features of Czochralski Sapphire Crystals, J.Crystal Growth 2 (1968) 145 - 148
5. J.J.Rubin, L.G.Van Viter, Growth of Sapphire and Ruby by the Czochralski Technique, Mat.Res.Bull. Pergamon Press, Inc Printed in the United States. 1 (1966) 211 - 214
6. M.P.Musatov, Krupnie Monokristali Leikosafira, Vrašćenije metodom Czochralski, Neograničeski materijali Tom IX,3 (1973)
7. Stepanov, A.V. New Method of Producing Articles (Sheets, Tubes, Rods, Various Sections, Etc.) Directly From Liquid Metal, Soviet Phys. - JETP 29. (1959) 339
8. La belle.H.E., Jr.and A.I.Mlavsky Growth of Controlled Profile Crystals from the Melt: Part I - Sapphire Filaments, Mat.Res.Bull.6 (1971) 571 - 580
9. F.Schmid, D.Viechnicki, Growth of Sapphire Disks from the Melt by a gradient Furnace Technique, J.Am.Ceram.Soc.53(9) (1970) 528 - 529
10. D.Viechnicki, F.Schmid, Growth of Large Monocrystals of Al_2O_3 by Gradient Furnace Technique, J.Crystal Growth, 11 (1971) 345 - 347
11. D.Viechnicki, F.Schmid, Crystal Growth using the Heat Exchanger Method (Hem), J.Crystal Growth 26 (1974) 162 - 164
12. F.Schmid, The Production of Large Scatter free Sapphire by the Heat Exchanger Method, Elektro-Optics/Laser 78. Conf.Boston, (1978) 2:- 6
13. A.Valčić, R.Roknić, S.Nikolić Uticaj uslova rasta na rast kristala safira i rubina, 22 ETAN u pomorstvu, Zbornik radova (1980) 354 - 358
14. A.Valčić, S.Nikolić, R.Roknić Rast kristala oksidnih materijala SHD i Jugoslovenski Simpozijum o keramici, 23. Savetovanje hemičara SRS, Beograd, Zbornik Radova (1981) 627 -634
15. A.Valčić, R.Roknić, S.Nikolić Uticaj uslova rasta na naprezanju u kristalima YAG-a, 20 ETAN u pomorstvu, Zbornik radova (1978) 617 - 621
16. J.C.Brice, T.M.Bruton, O.F.Hill, P.A.C. Whiffin, „The Czochralski Growth of $Bi_{12}SiO_{20}$ Crystals”, J.Crystal Growth 24/25 (1974) 429 - 431
17. J.C.Brice, P.A.C.Whiffin, Changes in fluid Flow During Czochralski Growth, J.Crystal Growth 38 (1977) 245 - 248
18. C.D.Brande, Flow Transitions in Czochralski Oxide Melts, J.Crystal Growth 57 (1982) 65 - 70
19. B.Perner, J.Kvapil, Jos.Kvapil, Liquid/Solid Interface Profile of Melt Growth Oxide Crystals, Czech. J.Phys. B 23 (1973) 1091-1096
20. P.A.C. Whiffin, T.M.Bruton, J.C.Brice, Simulated Rotational Instabilities in Molten Bismuth Silicon Oxide, J.Crystal Growth 32 (1976) 205 - 210

TEHNOLOŠKO METALURŠKI FAKULTET,
Beograd,Karnegijeva 4 *
IHTM, INSTITUT ZA MIKROELEKTRONSKE
TEHNOLOGIJE I MONOKRISTALE,
Beograd, Njegoševa 12

Prispelo: 09.09.1988

Sprejeto: 26.02.1989