

СОЗДАНИЕ В ГОСУДАРСТВЕННОМ ОПТИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ им. С.И. ВАВИЛОВА МЕТОДА ВЫРАЩИВАНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОПТИЧЕСКОГО ЛЕЙКОСАПФИРА

© 2009 г. М. И. Мусатов, доктор техн. наук

Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения
“ГОИ им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: mus11@yandex.ru

В статье излагается история создания в Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И. Вавилова прогрессивного и получившего широкое международное признание метода выращивания крупногабаритных кристаллов оптического лейкосапфира (метод ГОИ), который используется при выращивании почти половины мирового производства крупногабаритных (диаметром до 300 мм) кристаллов. Обсуждены основные особенности “метода ГОИ” – рост кристалла от затравки в направлении стенок ростового тигля без его вращения с экстремально острым фронтом кристаллизации. Обсуждено усовершенствование технологии выращивания лейкосапфира, позволяющее выращивать кристаллы диаметром до 520 мм и весом до 450 кг. Современная технология дает возможность уменьшить габариты ростовых печей и расход электроэнергии в 8 раз.

Коды OCIS: 160.0160.

Поступила в редакцию 02.09.2008.

**Посвящается светлой памяти
Ф.К. Волынца,
В.Т. Славянского,
Г.Т. Петровского,
без мудрого руководства и поддержки
которых не было бы и метода ГОИ.**

Кристаллы сапфира имеют не менее десятка цветовых оттенков, однако сегодня в мировой практике под словом “сапфир” чаще всего понимают бесцветные кристаллы оксида алюминия. В нашей стране такие кристаллы называют лейкосапфиром.

В условиях современного научно-технического прогресса уникальные физико-химические свойства кристаллов сапфира не могли не привлечь внимания разработчиков широкого класса приборов и устройств, применяемых в различных областях современной науки и техники.

Высокая температура плавления (2055 °С), прозрачность в диапазоне длин волн от 0,143 до 7,0 мкм, прозрачность в ИК области выше, чем у кварца; слабое светорассеяние, высокая оптическая однородность, рекордная радиационная стойкость, замечательные диэлектрические свойства и др. [1] – все это позволяет использовать лейкосапфир, в частности, в качестве механически, химически и термически стойких окон, оптической среды для квантовых генераторов с электронной накачкой, подложек для эпитаксии полупроводниковых слоев, призм, линз, фильтров, поляризаторов, оптических клиньев и т. п.

Как оптический материал для изготовления линз лейкосапфир, обладающий большой обратной дисперсией показателя преломления, позволяет получать при том же количестве элементов оптические системы лучшего качества, чем, например, из стекол. Поверхность линз из лейкосапфира может успешно противостоять абразивному воздействию, что особенно важно в устройствах, подвергающихся жестким условиям эксплуатации.

Исследования показали, что от уровня развития техники и технологии выращивания кристаллов сапфира сегодня зависят успехи важнейших направлений квантовой электроники, радиоэлектроники, микрорадиоэлектроники, радиотехники, радиолокации, оптики и др.

После появления первых лазеров на кристаллах рубина, выращиваемых методом Вернейля, появилась возможность получения этим методом и кристаллов лейкосапфира. Но вскоре выяснилось, что выращенные этим методом кристаллы имеют ограниченные возможности по размерам выращиваемых кристаллов, невысокое оптическое качество и огромные внутренние напряжения. Тогда институт кристаллографии (ИК) АН СССР приложил много

усилий для разработки метода выращивания кристаллов лейкосапфира (метод ГНК¹) в виде пластин большого размера (до 200 мм).

За этой работой с интересом наблюдал глава АН СССР – академик М.В. Келдыш. Говорят, что при выращивании первых кристаллов он даже ночью звонил дежурным аппаратчикам: все ли идет нормально. Этот метод позволил получить необычайно крупные для того времени (200 мм) кристаллы сапфира плоской формы, чего невозможно было добиться при выращивании кристаллов методом Вернейля.

И в 1971 г. разработчики этого метода – сотрудники ИК АН СССР – были удостоены Государственной премии СССР, что автоматически закрывало все другие работы в этом направлении, так как проблема считалась решенной. Однако метод ГНК имел и принципиально неустранимые недостатки, и ограничения, к которым, в частности, относятся малая толщина пластин, низкая прозрачность (особенно в УФ области), блочная структура, большие остаточные напряжения, высокая себестоимость и др. Все эти недостатки резко возрастают с увеличением размеров выращиваемых кристаллов.

В это время в филиале № 1 ГОИ мы работали над технологией выращивания кристаллов рубина методом Чохральского. Все начинали с нуля. Не было не только оборудования для работы с расплавом при температурах выше 2000 °С с ее высокой стабилизацией, но не было и понятия, из каких материалов и кто может изготовить “посуду” для удержания расплава. Поскольку пробные процессы проще всего было проводить на кристаллах лейкосапфира, а у нас накопилось некоторое количество таких кристаллов диаметром 40–70 мм, мы с удовольствием раздавали их для исследований всем желающим. При этом мы и не подозревали, что наши кристаллы имеют необычайно высокое качество.

Осенью 1971 г. один из таких кристаллов случайно попал в руки Л.В. Кондаковой (НИИ ПФ, Москва). После первых же исследований она стала стучаться во все двери нашего Министерства с просьбой – немедленно обязать нас поставлять ей именно такие кристаллы. Оказалось, что наш сапфир имеет ряд важных преимуществ перед сапфиром, выращенным методом ГНК, в частности, у него была необычайно высокая прозрачность и, что немаловажно, в них не было внутренних напряжений. А так как Л.В. Кондакова разрабатывала приборы для спутников специального назначения, то нас обязали немедленно наладить выращивание таких кристаллов. И чем больше размер, тем лучше.

Так господин Великий Случай направил наши усилия в сторону сапфира.

¹ ГНК – горизонтально направленная кристаллизация.



Первые кристаллы сапфира, выращенные методом ГОИ (осень 1971 г.).

Вторым важным событием в истории становления метода ГОИ была конференция по росту кристаллов в горном местечке Армении – Цахкадзоре осенью 1972 г., где я должен был впервые доложить об этом методе с демонстрацией фотоснимка кристаллов сапфира диаметром до 70 мм (см. рисунок).

Однако из-за присутствия на конференции иностранных представителей мне было рекомендовано не выступать с докладом. Тем не менее там меня разыскали двое молодых людей из Зеленограда – к ним на рецензию попало мое коротенькое сообщение для первой публикации об этом сапфире. Они не верили тому, что было написано в статье. Они были уверены, что кристаллов такого большого диаметра (до 70 мм) и такого высокого качества не бывает. Они даже предположили, что на фотоснимке уменьшены размеры спичечного коробка!

Позднее они приехали в Ленинград и я выдал им для пробы один такой кристалл. А далее была почти анекдотическая история. Этот кристалл с любопытством рассматривали все более и более высокие начальники. И на одной из таких первых демонстраций кристалл случайно упал на пол. И, как рассказывают очевидцы, все замерли – уникальный кристалл сейчас расколется! Все же привыкли к кристаллам, выращенным методами Вернейля и ГНК, которые имеют огромные внутренние напряжения. Но кристалл остался целехоньким! Более того, при дальнейшей демонстрации по все более высокой административной лестнице (вплоть до министра) этот кристалл все время как бы случайно роняли и “новенькие” снова пугались и удивлялись

его необычайной прочности, обусловленной отсутствием внутренних напряжений. А поскольку потребность в таких кристаллах была огромной, то, несмотря на яростное противодействие ИК АН СССР, метод ГОИ был реализован в промышленных масштабах сначала в г. Зеленограде (предприятие “Элма”), затем в Москве (в частности, на Заводе “Эмитрон”), а потом и в крупном производстве в г. Ставрополе, где он полностью вытеснил ранее организованное крупнейшее в мире производство лейкосапфира по методу ГНК.

А в январе 1982 г. нами были получены кристаллы диаметром 500 мм и весом 50 кг. Но тогда еще не было технологии изготовления тиглей достаточной высоты.

Основные особенности метода ГОИ [1–3]

1. Кристалл растет и охлаждается внутри тигля, что в свою очередь существенно уменьшает габариты всего теплового узла.

2. Кристалл растет от заправки в направлении дна и стенок тигля без вращения, а минимальный подъем кристалла (в пределах 0,1–0,3 мм/ч) используется лишь для исключения контакта между кристаллом и тиглем. Зазор между кристаллом и тиглем минимален. Все это существенно снижает расход потребляемой электроэнергии.

3. Одним из важных достоинств метода считается тот факт, что в методе ГОИ кристаллы растут с необычайно острым фронтом кристаллизации. Это увеличивает общую площадь фронта кристаллизации более, чем в 3 раза, по сравнению с плоским фронтом, а значит, во столько же раз увеличивается и скорость перехода расплава в кристаллическое состояние.

Этот неоспоримый факт опроверг общепринятое мнение и теоретические утверждения, что выращивать кристаллы высокого качества можно только при плоском фронте кристаллизации [4–11]. По этому поводу у меня были дискуссии с главным теоретиком ИК АН СССР господином Инденбомом В.Л., который признал ошибочность разработанной им теории только после того, как я представил ему продольный срез рубина, выращенного методом ГОИ, где был хорошо виден островыпуклый фронт кристаллизации.

4. Практика метода ГОИ опровергла и общепринятое мнение, что при низких градиентах температуры невозможно вырастить кристаллы высокого качества. Именно реализация низких значений градиентов температуры внутри тигля позволила нам выращивать крупные кристаллы с необычайно малыми остаточными напряжениями. Обычно в цент-

ре поверхности расплава (перед затравлением) горизонтальный градиент температуры составляет порядка 0,01–0,02° на 1 мм. Но вблизи стенки тигля градиент температуры резко возрастает до 2,5° на 1 мм, что исключает прирастание кристалла к стенке тигля. Такое распределение градиентов обеспечивается конструкцией экранов и нагревателя, защищенной авторскими свидетельствами [13, 14].

Сегодня методом ГОИ выращивается почти половина всего мирового производства кристаллов лейкосапфира диаметром до 300 мм и весом до 80 кг, причем основная их масса производится в России. Крупные и все время расширяющиеся производства имеются также в США, Китае, Украине, Израиле и др.

Основные достоинства метода ГОИ

Необычайно высокое качество кристаллов.

Большие размеры кристаллов.

Низкая себестоимость.

Простота и надежность техники и технологии.

Специально для метода ГОИ разработана надежная и компактная электроника, тщательно продумана компоновка элементов малогабаритного оборудования для крупномасштабного производства кристаллов, надежный, долговечный и экономичный тепловой узел и др.

Основные разработки метода защищены более 30 авторскими свидетельствами и одним патентом России [3].

К сожалению, основную долю прибыли от производства кристаллов сапфира в России пока получают иностранные фирмы, покупающие в России заготовки деталей или уже готовые детали из лейкосапфира и изготавливающие из них конечные изделия.

Сейчас многие иностранные фирмы возлагают большие надежды, на массовое производство светодиодов, где сапфир используется в качестве подложки для нанесения тонкого слоя нитрида галлия. Работа светодиода на основе этого слоя в качестве обычной электролампочки для освещения снижает расход электроэнергии более, чем в 10 раз по отношению к лампе накаливания. Срок службы такой лампочки в 15 раз дольше, чем у лампы накаливания. Массовое применение таких электроламп может снизить расходы электроэнергии настолько, что, например, только в США придется останавливать до 30% тепловых электростанций. Таким образом, лишь одно указанное использование изделий из кристаллов сапфира может существенно снизить нагрузку на экологию окружающей среды и уменьшить

расходование невозполнимых естественных ресурсов Земли.

На начало 2008 года разработаны техника и технология выращивания кристаллов сапфира диаметром до 520 мм и весом до 450 кг. Оказалось, что для успешного выращивания таких крупных кристаллов необходимо внести существенные изменения в конструкцию основных элементов печей, разработанных ранее. Сейчас эти изменения доработаны до уровня рабочих чертежей.

При этом, в частности, выяснилось, что необходимость в таких изменениях появляется уже при диаметре тиглей 200 мм. И чем больше диаметр тигля, тем больше необходимость в изменениях.

Важно отметить, что с увеличением размеров выращиваемых кристаллов, существенно снижается потребление электроэнергии на единицу веса выращиваемых кристаллов и время работы печей на выращивание единицы веса кристаллов. Так, например, кристалл диаметром 500–520 мм и весом 400 кг можно вырастить за 10 суток при максимальной мощности на нагревателе не более 140 кВт.

Таким образом, одна такая печь может заменить 10–12 печей с диаметром тигля 200 мм, существенно сокращая при этом не только временные, но и энергетические затраты на единицу веса кристаллов. А использование некоторых из этих новинок даже при выращивании с использованием тиглей диаметром 200 мм и более в обычных печах может увеличить выход годной продукции на 15–20%. При этом существенных изменений в технике и технологии не требуется.

Кроме того, разработаны (до уровня рабочих чертежей) новая техника и технология для выращивания кристаллов фтористого кальция в стопе сразу из 5 неподвижных тиглей для кристаллов диаметром 250 и 400 мм по запатентованому во Франции методу “двойной асимметрии теплового поля” [12].

Позднее к этому методу добавились изобретения на систему контроля интенсивности испарения паров воды и примесей из нагреваемого сырья и несколько способов нейтрализации отрицательного влияния различия теплофизических свойств выросших кристаллов и материала тигля. Последнее дает возможность увеличить скорость снижения мощности после стадии роста в несколько раз. Все это позволяет уменьшить расходы электроэнергии до 8 раз (по сравнению с методом Стокбаргера), сокра-

тить время каждого процесса в 2,5–3 раза, уменьшить габариты печей в 2,5–3 раза. Предварительные испытания подтвердили, в частности, уменьшение расходов электроэнергии (в 8 раз) и указанное уменьшение габаритов печей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термостойкие диэлектрики и их сплавы с металлом в новой технике / Под общей ред. Н.Д. Девяткова. М.: Атомиздат, 1980. С. 39–56, 110–161.
2. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. М.: Физматлит, 2004. С. 86, 88, 126.
3. Мусатов М.И. Способ выращивания тугоплавких монокристаллов // Патент РФ №2056463. 1996.
4. Тиллер В.А. М.: Металлургия, 1968. С. 284–351.
5. Кокорыш Е.Ю., Шефталъ Н.Н. К вопросу о росте бездислокационных монокристаллов германия // Рост кристаллов. Т. 3. М.: АН СССР, 1961. С. 333–334.
6. Бузыкин А.Н., Блецкан Н.И., Кузнецов Ю.Н., Шефталъ Н.Н. Ростовые дефекты полупроводниковых кристаллов // Тез. 5-го Всесоюз. совещания по росту кристаллов. Тбилиси, 1977. Т. 2. С. 13–14.
7. Цывинский В. О факторах, определяющих плотность дислокаций при выращивании кристаллов методом Чохральского // Физика металлов и металловедение. 1968. Т. 25. В. 6. С. 1013–1020.
8. Бару В.Г., Хмельницкая Е.М. О рекомбинационных процессах в искусственных монокристаллах PbS // ФТТ. 1962. Т. 4. В. 7. С. 1897–1900.
9. Багдасарова Х.С., Добровинская Е.Р. Пицик В.В. О возможности получения совершенных монокристаллов корунда // Рост кристаллов. Ереван: Ереванский ГУ. 1977. Т. 12. С. 195–201.
10. Горилецкий В.И. Исследование характера температурного поля в кристаллах, выращенных из расплава // Монокристаллы и техника. Харьков, 1976. С. 1–6.
11. Шефталъ Н.Н. Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977. 233 с.
12. Musatov M. Procédé de cristallo-genèse et installation pour sa mise en oeuvre, et cristaux obtenus // Патент по заявке 0011315 от 5.09.2000. Inventeur 3, avenue Bugeaud, 75116 Paris. Societe Civile Professionnelle de Conseile en Propriete Industrielle Patent and Trade Mark Attorneys.
13. Мусатов М.И. Способ выращивания тугоплавких монокристаллов // Патент РФ № 20056463. 1996.
14. Мусатов М.И., Бортовая Т.Е. Высокотемпературный электронагреватель сопротивления // А. с. № 674254. 1979.