



УКРАЇНА

(19) UA (11) 35091 (13) A

(51) 6 C30B15/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ РЕЧОВИН, СХИЛЬНИХ ДО СКЛУВАННЯ

(21) 99084571

(22) 10.08.1999

(24) 15.03.2001

(46) 15.03.2001, Бюл. № 2, 2001 р

(72) Турок Іван Іванович, Головей Вадим Михайлович

(73) ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОННОЇ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) Спосіб вирощування кристалів речовин, схильних до склування, витягуванням з розплава, що включає відбір порції розплава шляхом занурення в нього нижньої частини кристалотримача, формування затравки і вирощування кристалічного буля, відрізняється тим, що затравку формують у склоподібному стані витягуванням на кристалотримач із переохолодженого розплава з послідовним відривом; після чого підвищують температуру і піддають затравку рекристалізаційному відпалу.

Винахід відноситься до хімічної технології і може бути використаний при вирощуванні кристалів витягуванням з розплава.

Відомий спосіб вирощування кристалів витягуванням з розплава (при відсутності монокристалічної затравки), в якому викристовується затравка, виготовлена з одержаної в попередньому процесі полікристалічної маси з послідовним формуванням монокристалічної перетяжки [1]. Недоліком приведенного способу є необхідність попереднього одержання полікристалічного злитка, з якого шляхом механічної обробки (різання, шліфування) виготовляють затравку. Подібний спосіб пов'язаний із значними часовими витратами, особливо у тих випадках, коли вихідна речовина схильна до склування (необхідний довготривалий рекристалізаційний відпал).

Найбільш близьким по технічній суті і досягаемому результату є спосіб вирощування кристалів речовин, схильних до склування, витягуванням з розплава, в якому у випадку відсутності монокристалічної затравки використовують спонтанне зародження на платиновій дротинці. Одержану полікристалічну масу деякий час нарощують, після чого шляхом варіювання температурою розплава і швидкістю витягування формують перетяжку для відбору монокристалічного зародку і далі проводять вирощування монокристала за методом Чохральського [2]. Недоліком наведеного способу є слідує. При його застосуванні до сполук, схильних до склування (тобто до тих, розплав яких має високу в'язкість, здатний до значного переохолодження і при певних умовах схильний до склування) для початку кристалізації необхідне значення (на 100-250°C) переохолодження розплава. В цьому

випадку в'язкість розплава стає настільки високою, що унеможливає упорядкування кристалічної ґратки, або кристалізація на дротинці проходить надмірно швидко і не дає змоги отримати якісну затравку. Формування затравки при менших величинах переохолодження розплава із закріпленої на дротинці склоподібної маси потребує великих часових (і енергетичних) витрат.

Завданням винаходу є зменшення витрат часу на одержання монокристалів схильних до склування речовин при відсутності монокристалічної затравки.

Завдання досягається тим, що затравку формують у склоподібному стані витягуванням на кристалотримач із переохолодженого розплава з послідовним відривом, після чого підвищують температуру і піддають затравку рекристалізаційному відпалу.

Порівняльний аналіз з прототипом показує, що запропонований спосіб має суттєві переваги. Так, затравку формують у склоподібному стані безпосередньо на кристалотримачі шляхом витягування з переохолодженого розплава речовини, схильної до склування, з послідовним відривом, після чого підвищують температуру і піддають затравку рекристалізаційному відпалу.

Спосіб реалізується слідує. Речовину, схильну до склування, наприклад, складний борат або силікат (при відсутності монокристалічної затравки) розміщують в контейнері у внутрішній порожнині кристалізаційного вузла ростової установки і нагрівають до розплавлення. Далі у розплав занурюють нижню частину кристалотримача (який має вигляд платинової трубки, нижня частина якої звужується у вигляді урізаного ко-

нуса), після чого охолоджують кристалізаційний вузол на 100-250°C нижче температури плавлення речовини і піднімають кристалотримач вгору до його відриву від розплава. При цьому частина розплава у вигляді в'язкої маси захоплюється кристалотримачем, утримуючись на ньому за рахунок сил поверхневого натягу і після відриву від поверхні розплава застигає у вигляді склоподібного стрижня. Його діаметр і довжина обумовлюються температурою (а, відповідно, і в'язкістю розплава), температурним градієнтом у кристалізаційному вузлі, умовами тепловідводу, швидкістю витягування тощо, тому умови утворення склоподібної затравки в кожному конкретному випадку підбираються експериментально. При одержанні склоподібного стрижня занадто великої довжини його можна скоротити за рахунок занурення нижньої частини у розплав, підплавлення і повторного відриву. Після цього підвищують температуру в кристалізаційному вузлі і сформовану таким чином склоподібну затравку відпалюють над поверхнею розплава до її повної рекристалізації. Процес рекристалізації контролюють візуально. Далі температуру розплава знижують до необхідної для затравлення величини, вводять у контакт з розплавом рекристалізовану затравку і підбором швидкісних і теплових умов росту формують монокристалічну перетяжку, після чого подальший процес вирощування кристалів проводять з усіма особливостями, притаманними методу Чохральського.

Запропонований спосіб дозволяє сформувати затравку в єдиному технологічному циклі з процесом вирощування кристалу. При витягуванні високов'язкої маси на кристалотримач можливо, на відміну від прототипу, отримати об'ємний стрижень з частково впорядкованою структурою внаслідок направленої витягування склоподібної маси, а її відрив від поверхні розплава і відпал при підвищеній температурі дозволяють суттєво зменшити часові витрати на одержання полікристалічної затравки і проведення процесу вирощування в цілому.

Наводимо приклади здійснення запропонованого способу.

Приклад 1. Вихідну речовину, розплав якої має високу в'язкість, наприклад, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ТБЛ), розплавляють у контейнері (платиновому тиглі) і виливають на масивну металічну поверхню. При цьому розплав склується. Із склоподібного зразка механічною обробкою виготовляють затравку, яку відпалюють при 850°C на протязі 1 години. Після повільного охолодження (20-30°C/год для запобігання розтріскуванню) її використовують для вирощування кристалів. Для цього нижню частину затравки занурюють у розплав і варіюючи температурними і швидкісними параметрами процесу проводять відбір монокристалічного зародку. Далі процес вирощування кристала здійснюють за методом Чохральського. Часові витрати на проведення процесу складають ~20 годин.

Приклад 2 (прототип). Вихідну речовину, розплав якої має високу в'язкість, наприклад ТБЛ, розплавляють у контейнері (платиновому тиглі). Для одержання затравки у розплав занурюють платинову дрітину, після чого починають знижувати температуру у ростовому вузлі і спостерігати за процесом візуально. Після досягнення певної

величини переохолодження розплава (в залежності від конкретних умов - 100-200°C) починається його кристалізація на дрітинці, оскільки ця дрітинка знаходиться у центрі поверхні розплава, тобто у його найбільш холодній частині; крім того, через дрітинку здійснюється тепловідвод. Після початку кристалізації на дрітинці її піднімають на 3-5 мм з таким розрахунком, щоб площа контакту полікристалічної затравки з розплавом була мінімальною і припиняють зниження температури. Варіюючи температурою розплава і швидкістю витягування формують перетяжку, після чого продовжують вирощування кристала за методом Чохральського. В процесі формування затравки необхідно дуже повільно знижувати температуру у контейнері (3-5°C/год) і постійно візуально контролювати хід процесу, щоб не допустити надмірно швидкого розрощування затравки (або спонтанної кристалізації). Часові витрати на проведення процесу складають ~30 годин.

Приклад 3. Вихідну речовину (ТБЛ) з температурою топлення 917°C розміщують у контейнері (платиновому тиглі), який знаходиться у кристалізаційному вузлі ростової установки і розплавляють при 930-950°C. В розплав на глибину 5-10 мм занурюють кристалотримач у вигляді платинової трубки діаметром 7 мм із звуженою нижньою частиною і знижують температуру розплава до 820-720°C. Після змочування нижньої частини кристалотримача розплавом його на підвищеній швидкості (3-10 мм/сек) піднімають вгору. Частина розплава у вигляді в'язкої склоподібної маси захоплюється кристалотримачем, утримується на ньому за рахунок сил поверхневого натягу і після відриву від поверхні розплава у контейнері твердіє у вигляді стрижня. Далі підвищують температуру у кристалізаційному вузлі до 850-870°C і сформовану таким чином затравку відпалюють без контакту з розплавом до її повної рекристалізації. Процес рекристалізації контролюють візуально і про його завершення судять по тому, що затравка стає непрозорою. Далі затравку вводять у контакт з розплавом і шляхом підбора швидкісних і температурних умов формують перетяжку; в подальшому процес проводять з усіма особливостями, властивими методу Чохральського. Часові витрати на проведення процесу складають ~10 годин.

Приклад 4. Аналогічно прикладу 3, однак у якості вихідної речовини використовують $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (температура топлення 915°C). Часові витрати на проведення процесу складають ~10 годин.

Як видно з наведених прикладів, найбільш оптимальними є випадки, коли затравку формують у склоподібному стані витягуванням на кристалотримач із переохолодженого розплава з послідовним відривом, після чого підвищують температуру і піддають затравку рекристалізаційному відпалу.

Слід відмітити, що формування затравки приведеним способом ефективно для речовин, що схильні до склування і, відповідно, до переохолодження розплава; в іншому випадку проходить відрив кристалотримача від розплава (навіть при незначному переохолодженні) або спонтанна кристалізація розплава.

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє підвищити продуктивність одержання монокристалів речовин, схильних до склування, при

умові відсутності монокристалічної затравки. Часові витрати на проведення процесу у порівнянні з прототипом зменшуються в 2-3 рази.

Намічається використання запропонованого способу в Інституті електронної фізики НАН України при вирощуванні монокристалів речовин, схильних до склування.

ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ

1. Р. Лодиз, Р. Паркер. Рост монокристаллов. - М.: Мир, 1974, с. 90-92.
2. Ц. Усидзава, С. Мацумура. Способ выращивания монокристаллов тетрабората. Заявка Японии № 58-74597. МКИ⁵ С 30 В 29/22, С 01 В 35/00.

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101
(03122) 3 - 72 - 89 (03122) 2 - 57 - 03
