

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛ СО, АДСОРБИРОВАННЫХ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И РАСТВОРЕННЫХ В РАСПЛАВЕ, НА ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОПУЗЫРЬКОВ И СКОРОСТЬ ВЫРАЩИВАНИЯ САПФИРА

Н.П. Катрич, А.Т. Будников, С.И. Кривоногов

Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина

При выращивании сапфира без концентрационного охлаждения расплава в результате диффузионного выделения из сапфира растворенных атомов углерода и матричных атомов кислорода и их рекомбинации на гладкой межфазной поверхности концентрация образующихся адсорбированных молекул СО увеличивается до максимума, при котором выделение из сапфира атомов углерода прекращается. При концентрационном переохлаждении расплава молекулы СО диффундируют в углубления между ячейками, где образуются неизомерные поры. В процессе выращивания они преобразуются в сферические. Показано, что сапфир, выращиваемый после концентрационного переохлаждения расплава, наследует кристаллографическую ориентацию затравочного кристалла. Предлагается из сырья, очищенного от углерода, выращивать сапфир при концентрационном переохлаждении расплава, вследствие этого увеличить в несколько раз скорость выращивания.

При концентрационном переохлаждении расплава в сапфире, выращиваемом горизонтальной кристаллизацией расплава в открытых молибденовых тиглях (подочках), образуются скопления микропузырьков. В направлении $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ вдоль пластины сапфира микропузырьки выстраиваются в цепочки. Расстояние между ними $h \approx 10^{-2}$ см. С увеличением скорости кристаллизации плотность микропузырьков увеличивается, h уменьшается. Механизм образования микропузырьков не исследован. В предлагаемой статье приводятся результаты теоретических исследований.

В [1, 2] показано, что при заданной температуре из сапфира десорбируются атомы углерода и кислорода в составе СО, СО₂, О₂. Скорости изотермической десорбции СО, СО₂ сначала увеличиваются, затем, достигнув максимальных величин, уменьшаются. Учитывая, что в сапфире возможна только вакансионная диффузия, авторы [2] объяснили эти экспериментальные данные образованием в сапфире газовакансионных комплексов 2V–С (V – катионная нейтральная вакансия, С – атом углерода). Очевидно, атомы углерода выделяются и на внутренних стоках сапфира, в том числе на межфазной поверхности сапфир-расплава. Скорость образования комплексов описывается уравнением [2].

$$\frac{dC(t)}{dt} = [C_0 - C(t)]C_V k_1,$$

которое после интегрирования принимает вид:

$$\frac{dC(t)}{dt} e^{C_V k_1 t} = q_0 e^{C_V k_1 t}, \quad q_0 = C_0 C_V k_1, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация атомов углерода в сапфире, см⁻³; $C(t)$ – концентрация, на которую уменьшилась начальная в результате десорбции за время t ; C_V – концентрация нейтральных катионных вакансий, отн. ед.; k_1 – константа скорости разрыва химических связей между атомами, с⁻¹. Чтобы получить уравнения для скорости десорбции и концентрации атомов углерода, выделяющихся на межфаз-

ной поверхности, решаем уравнение диффузии с источником образования комплексов:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + q_V(t). \quad (2)$$

Совмещая начало координат с плоскостью, находящейся на расстоянии h от движущейся межфазной поверхности, запишем начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} C(x,t) &= 0, & t &= 0; \\ C(x,t) &= B_n(t), & x &= 0; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\delta k_t C(x,t) + D \frac{dC(x,t)}{dx} = 0, \quad x = h,$$

где $\delta = 4 \cdot 10^{-8}$ см – длина скачка атома из кристаллографической плоскости j_1 на межфазную поверхность j_0 (рис. 1); k_t – константа скорости перехода атомов из j_1 в j_0 , с⁻¹.

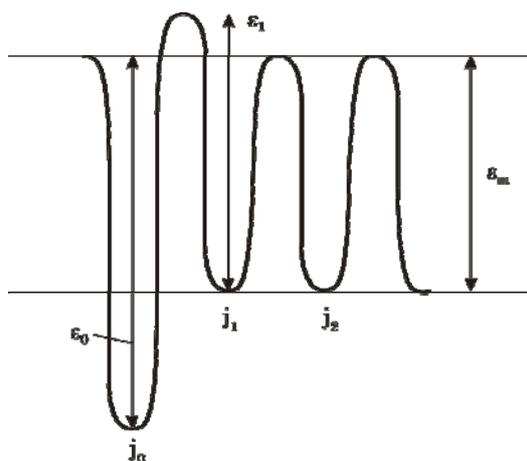


Рис. 1. Потенциальная кривая для диффузии и выделения атомов из сапфира на межфазную поверхность: j_0 – межфазная поверхность j_1, j_2, j_3 и т. д. – кристаллографические плоскости вблизи межфазной поверхности

Диффузионному уравнению, начальным и граничным условиям удовлетворяет частное решение

$$C(x, t) = B_n(t) \cos k_n x. \quad (4)$$

Из (3) и (4) получаем характеристическое уравнение

$$ctg \mu_n = \mu_n / F, \quad \mu_n = k_n h, \quad F = \delta h k_t / D' \quad (5)$$

где D' – коэффициент диффузии атомов углерода в составе комплексов,

$$D' \cong 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}; \quad h \cong 10^{-2} \text{ см}; \quad k_t \cong 5,3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}.$$

Для этих величин, используя справочные табличные данные [3], находим $\mu_1 \cong 0,2608$; $\mu_2 \cong 3,1637$; $\mu_3 \cong 6,2943$; $\mu_4 \cong 9,4322$.

Чтобы получить общее решение, используя метод Фурье, функции уравнения (2) разлагаем в ряды по собственным функциям:

$$B(t) = \frac{2q_0 \sin \mu_n}{\left(\frac{\mu_n^2 D}{h^2} - C_V k_1 \right) (2\mu_n + \sin 2\mu_n)} \left(e^{-C_V k_1 t} - e^{-\frac{\mu_n^2 D}{h^2} t} \right). \quad (9)$$

Из (6) и (9) находим общее решение:

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2q_0 \sin \mu_n \cos \mu_n \frac{x}{h}}{\left(\frac{\mu_n^2 D}{h^2} - C_V k_1 \right) (2\mu_n + \sin 2\mu_n)} \left(e^{-C_V k_1 t} - e^{-\frac{\mu_n^2 D}{h^2} t} \right). \quad (10)$$

С использованием (3) скорость выделения атомов на межфазную поверхность, $\frac{dn}{dt} = -D \frac{dC(x, t)}{dx}$ преобразуем к виду:

$$\frac{dn}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Dq_0 2\mu_n \sin^2 \mu_n}{h \left(\frac{\mu_n^2 D}{h^2} - C_V k_1 \right) (2\mu_n + \sin 2\mu_n)} \left(e^{-C_V k_1 t} - e^{-\frac{\mu_n^2 D}{h^2} t} \right). \quad (11)$$

Так как $C_V k_1 \ll \frac{\mu_1^2 D}{h^2}, \frac{\mu_2^2 D}{h^2}, \dots$;

$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin^2 \mu_n}{(2\mu_n + \sin 2\mu_n)} = 0,29$; $t = h/v = 45 \text{ с}$
 $(v = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} - \text{ скорость кристаллизации})$;
 $e^{-\frac{\mu_1^2 D}{h^2} t} \gg e^{-\frac{\mu_2^2 D}{h^2} t}, e^{-\frac{\mu_3^2 D}{h^2} t}, \dots$; из (11) получаем

$$\frac{dn}{dt} = 0,29 h q_0 \left(e^{-C_V k_1 t} - e^{-\frac{\mu_1^2 D}{h^2} t} \right). \quad (12)$$

На межфазной поверхности атомы, выделяющиеся из сапфира, рекомбинируют $C + O = CO$. Концентрация молекул CO на межфазной поверхности, образующихся при выращивании слоя пластины сапфира $h = 10^{-2} \text{ см}$, определяется уравнением:

$$C_S(t) = 0,29 \cdot t \cdot h \cdot q_0 \left(e^{-C_V k_1 t} - e^{-\frac{\mu_1^2 D}{h^2} t} \right); \quad (13)$$

$$C_V k_1 = 5,483 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}, \quad C_0 = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n(t) \cos \mu_n \frac{x}{h}; \quad (6)$$

$$q_1(t) = \sum_{n=1}^{\infty} S_n(t) \cos \mu_n \frac{x}{h}, \quad (7)$$

где $S_n(t) = 2q_V(t) \sin \mu_n / (2\mu_n + \sin 2\mu_n)$.

Из (2), (6), (7) получаем простое дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial B_n(t)}{\partial t} = -\frac{\mu_n^2 D}{h^2} B_n(t) + S_n(t),$$

которому удовлетворяет функция

$$B_n(t) = \int_0^t S_n(\tau) e^{-\lambda_n(t-\tau)} d\tau, \quad \lambda = \frac{\mu_n^2 D}{h^2}. \quad (8)$$

Интегрируя, находим

$$B(t) = \frac{2q_0 \sin \mu_n}{\left(\frac{\mu_n^2 D}{h^2} - C_V k_1 \right) (2\mu_n + \sin 2\mu_n)} \left(e^{-C_V k_1 t} - e^{-\frac{\mu_n^2 D}{h^2} t} \right). \quad (9)$$

Молекулы CO в сапфире не растворяются. Из межфазной поверхности j_0 в j_1 переходят атомы, образующиеся при диссоциации $C + O = CO$. На гладкой межфазной поверхности молекулы CO распределяются равномерно. Занимая центры кристаллизации, они ограничивают скорость кристаллизации величиной $v \cong 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Их концентрация, рассчитанная по формуле (13), $C_S(t) \cong 1,74 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. При этой концентрации на межфазной поверхности устанавливается динамическое равновесие между скоростью перехода атомов из j_1 в j_0 и скоростью перехода из j_0 в j_1 атомов, образующихся при диссоциации $CO = C + O$. С учетом граничного условия (3) получаем уравнение для динамического равновесия:

$$\frac{dn}{dt} = k_{dis} C_S(t). \quad (14)$$

Из (14) имеем $k_{dis} \cong 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Выражая скорость диссоциации уравнением Аррениуса $k_{dis} = A e^{-E_{dis}/kT}$, $A \cong 10^{14} \text{ с}^{-1}$, находим энер-

гию диссоциации 167590 кал/моль. В газовой среде $\varepsilon_{dis} = 256000$ кал/моль.

Из этого следует, что межфазная поверхность является катализатором диссоциации. Сравнивая k_{dis} и k_t , видим, что скорость перехода атомов из j_1 в j_0 в $2,5 \cdot 10^6$ раз больше скорости перехода атомов, образующихся при диссоциации молекул CO. Этим объясняется нерастворимость микропузырьков в сапфире и его расплаве.

При концентрационном переохлаждении расплава молекулы CO накапливаются в углублениях между ячейками. Выделение атомов из j_1 в j_0 не прекращается. По истечении времени $t \cong 45$ с образуются неизомерные поры, которые после вращаения в сапфир при предплавильной температуре преобразуются в сферические с лапласовским давлением молекул CO [2]. На рис. 2 показана начальная форма удлиненной микропоры, при предплавильной температуре разделившейся на два сферические пузырька диаметром $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ см, ограниченные плоскостью (0001). Начальная форма микропор особенно хорошо видна в поляризованном свете.

При выращивании пластины сапфира в направлении $\langle 0001 \rangle$ образуются шестигранные ячейки. Микропузырьки в углублениях между ячейками свидетельствуют об этом (рис.3,а). С увеличением скорости кристаллизации концентрационное переохлаждение расплава увеличивается, ячейки уменьшаются, деформируются (рис.3,б). При $v = (2 \dots 2,5) \cdot 10^{-3}$ см \cdot с $^{-1}$ плотность микропор на межфазной поверхности увеличивается до $\sim 10^5$ см.

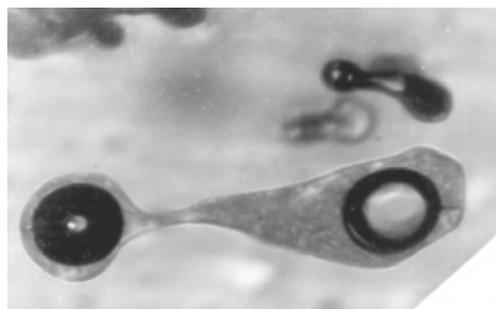


Рис.2. Удлиненная микропора, разделившаяся на два сферические микропузырька диаметром $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ см, ограниченные плоскостью (0001)

При выращивании тонких пластин сапфира ($\leq 0,5$ см) в кристаллографическом направлении $\langle 10\bar{2}1 \rangle$ концентрационное переохлаждение одно временно распространяется на всю толщину расплава. Свободная поверхность сапфира, совпадающая с кристаллографической плоскостью (0001), волнистая (рис. 4,а). Видим, что на начальной стадии концентрационного переохлаждения на длине пластины сапфира $\sim 0,5$ см микропузырьки не образуются, вероятно, что углубления еще недостаточные для этого [5]. На границе между двойниками направление волнистости изменяется на угол, равный углу между соприкасающимися двойниками (рис. 4,б). Соответственно этому изменяется направление цепочек микропузырьков. Цепочки по длине пластины формируются в стенке микропузырьков с их хаотическим распределением. Диаметр микропузырьков $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ см, расстояние между ними $\sim 10^{-2}$ см.

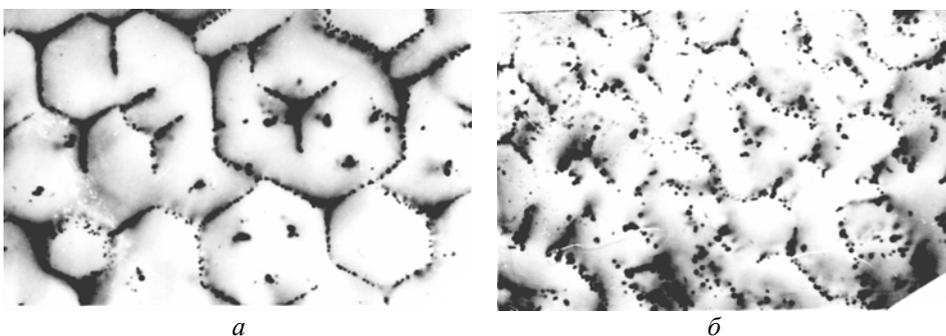


Рис. 3. Геометрическая форма ячеек на первой стадии концентрационного переохлаждения расплава и микропузырьки, образующиеся в углублениях между ячейками (а) и образующая структура на второй стадии концентрационного переохлаждения (б)

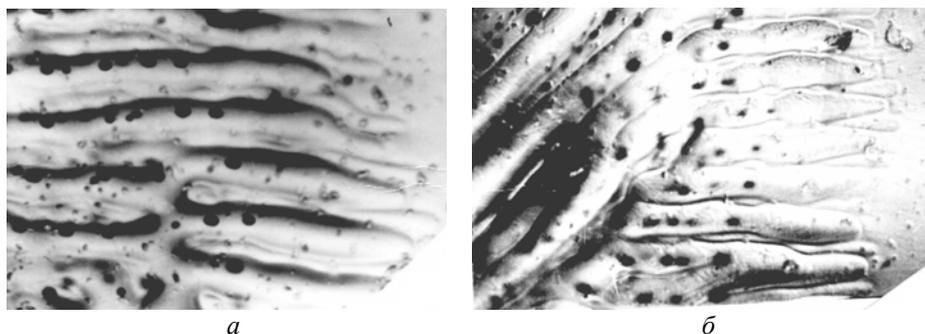


Рис. 4. Структура свободной поверхности тонкой пластины сапфира, совпадающая с кристаллографической плоскостью (0001), и микропузырьки под поверхностью (а) и структура свободной поверхности двойников и микропузырьки (б)

Хаотичность можно объяснить тем, что ячейки по толщине пластины формируются не одновременно. Соответственно этому не одновременно образуются микропузырьки. При температуре $T \geq T_{пл}$ пластины сапфира настолько прозрачны, что через защитные стекла хорошо видны граница раздела фаз, дефекты и метки, нанесенные на донную поверхность тигля. Из этого следует, что для сапфира при $T \geq T_{пл}$ характерна высокая лучистая теплопроводность. При выращивании толстых пластин сапфира (>2 см) концентрационное переохлаждение расплава сначала образуется локально, соответственно этому локально образуются и скопления микропузырьков. Из-за этого скорость выращивания ограничивают величиной $v \leq 0,8 \text{ см} \cdot \text{ч}^{-1}$.

С увеличением скорости кристаллизации концентрационное переохлаждение расплава распространяется на всю его толщину. По всей толщине пластины образуются микропузырьки. Их концентрация на межфазной поверхности $n = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ в сапфире $n = 3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$, что совпадает с экспериментальными данными. При $v = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ концентрация микропузырьков настолько велика, что сапфир становится практически непрозрачным, молочно-белого цвета. Так как лучистая теплопроводность из-за этого пренебрежимо мала, то в треугольной части тигля (лодочки) межфазная поверхность, обычно выпуклая в сторону расплава, преобразуется в плоскую, внутреннее напряжение в сапфире пренебрежимо мало.

Кристаллографическая ориентация сапфира, выращенного вслед за этим без концентрационного переохлаждения расплава, наследует кристаллографическую ориентацию затравочного кристалла. Сапфир высокосовершенный не имеет микропузырьков. Из этого следует, что и сапфир, выращиваемый при концентрационном переохлаждении расплава, высокосовершенный и кроме микропузырьков других дефектов не имеет. Кристаллографическая ориентация всех ячеек наследует кристаллографическую ориентацию затравочного кристалла. Это и приводит к тому, что сапфир, выращенный после концентрационного переохлаждения расплава, наследует кристаллографическую ориентацию затравки. Это становится возможным потому, что из-за поверхностной диффузии молекулы СО накапливаются в углублениях. Поверхности чашечек ячеек практически не загрязнены молекулами СО. Скорость кристаллизации вследствие этого максимальная.

Молекулы СО в расплаве распределяются равномерно, выделяются из расплава совместно с паровой фазой с постоянной скоростью до полного его испарения [4]. Следовательно, расплав не очищается от молекул СО и других не растворимых в сапфире примесей. В результате конвекции Марангони он, наоборот, загрязняется ими [5]. Как известно, не растворимые в кристаллах примеси вызывают массовую кристаллизацию расплава. Межфазная поверхность действует подобно стенкам изложницы при затвердевании расплава. Величина микрокристаллов, по-видимому, опре-

деляется величиной переохлаждения расплава величиной ΔT вблизи движущейся межфазной поверхности. Образующиеся микрокристаллы на межфазной поверхности в результате рекристаллизации преобразуются в микродвойники. Об этом свидетельствует иногда встречающийся самопроизвольный рост двойниковых кристаллов (см. рис. 4). Врастая в сапфир, по-видимому, преимущественно они увеличивают скорость кристаллизации, значительно превышающую теоретическую. Вероятно, рекристаллизацией объясняется высокое структурное совершенство сапфира. В частности, полуширина кривой качания, снятая на рентгеновском дифрактометре, обычно равна 20...30 угловых секунд.

ВЫВОДЫ

Теоретическими исследованиями установлено, а экспериментами подтверждено, что молекулы СО образуются на межфазной поверхности кристалл-расплав в результате выделения на ней примесных атомов углерода и матричных атомов кислорода, диффундирующих из кристалла в составе газовакансионных комплексов. При концентрационном переохлаждении расплава молекулы СО, диффундируя, накапливаются в углублениях между ячейками. По истечении времени кристаллизации $t \sim 40$ с в углублениях образуются неизомерные поры, которые в сапфире во время его выращивания преобразуются в изомерные (сферические) с лапласовским давлением молекул СО. Сапфир, выращенный после концентрационного переохлаждения расплава, высокосовершенный, наследует кристаллографическую ориентацию затравочного. Это объясняется тем, что из-за поверхностной диффузии молекулы СО накапливаются в углублениях между ячейками, поверхности чашечек ячеек практически не имеют адсорбированных молекул СО. Скорость кристаллизации максимальная, характерная для чистой межфазной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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, ИАГ и металлов* Препринт ИМК-90-4. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1990, с. 63.
2. N.P. Katrich, A.T. Budnikov, S.I. Krivonogov, Y.P. Miroshnikov. Diffusion and following isothermal desorption of impurity and matrix atoms out of sapphire and its melt // *Functional materials*. 2006, v. 13, №1, p. 44-53.
3. В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомеа. *Теплопередача*. М.: «Энергоиздат», 1981, с. 70.
4. 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 металлов*. К.: «Наукова думка», 1989, с. 32-37.

**ВПЛИВ МОЛЕКУЛ СО, АДСОРБОВАНИХ НА МІЖФАЗНІЙ ПОВЕРХНІ
І РОЗЧИНЕНИХ В РОЗПЛАВІ, НА УТВОРЕННЯ МІКРОПУХИРЦІВ
І ШВИДКІСТЬ ВИРОЩУВАННЯ САПФІРА**

М.П. Катрич, А.Т. Будніков, С.І. Кривоногов

При вирощуванні сапфіра без концентраційного охолодження розплаву внаслідок дифузійного виділення з сапфіра розчинених атомів вуглецю і матричних атомів кисню і їх рекомбінації на гладкій міжфазній поверхні концентрація адсорбованих молекул СО, що утворюються, збільшується до максимуму, при якому виділення з сапфіра атомів вуглецю припиняється. При концентраційному переохолодженні розплаву молекули СО дифундують в поглиблення між комірками, де утворюються неізомерні пори. В процесі вирощування вони перетворюються в сферичні. Показано, що сапфір, вирощуваний після концентраційного переохолодження розплаву, успадковує кристалографічну орієнтацію кристала затравки. Пропонується з сировини, очищеної від вуглецю, вирощувати сапфір при концентраційному переохолодженні розплаву.

**INFLUENCING OF MOLECULES CO, ADSORBED ON A INTERPHASE SURFACE AND
DISSOLVED IN FUSION, ON FORMATION OF MICRO VOIDS AND SPEED
OF GROWING OF SAPPHIRE**

N.P. Katrich, A.T. Budnikov, S.I. Krivonogov

At growing of sapphire without the concentration cooling of fusion concentration of the appearing adsorbed molecules CO is increased to the maximum and the selection from the sapphire of atoms of carbon is stopped. At the concentration cooling of fusion of molecule of CO diffusion in deepening between cells, where no isomer pores appear. In the process of growing they will be transformed in spherical. It is shown, that the sapphire grown after the concentration cooling of fusion inherits the crystallography orientation of initial crystal. It is offered from the raw material cleared from a carbon, to grow a sapphire at the concentration cooling of fusion.