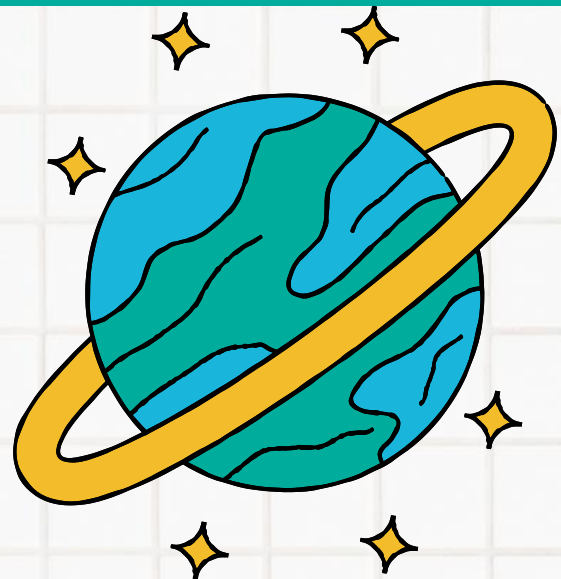




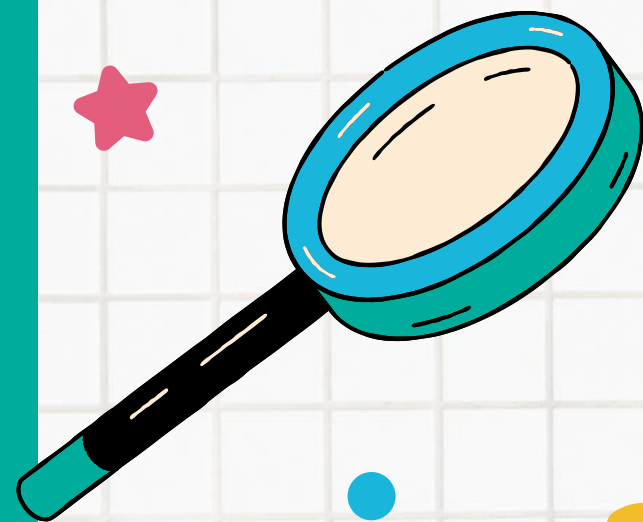
# МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ З РОЗПЛАВЛЕНОЇ РЕЧОВИНИ

КОРОТКИЙ АНДРІЙ  
Х-21

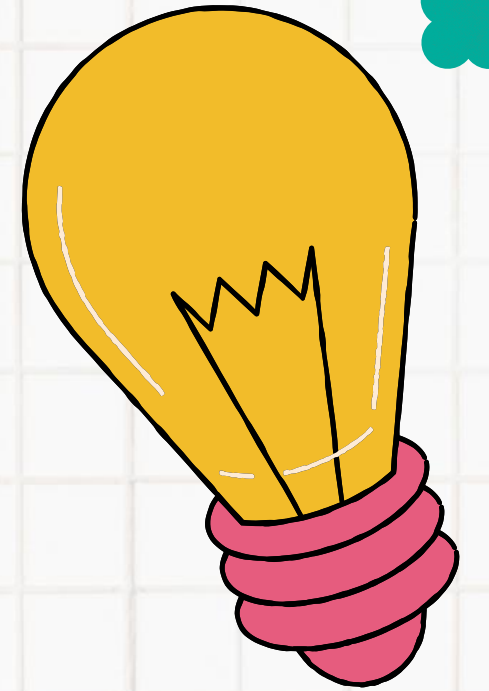
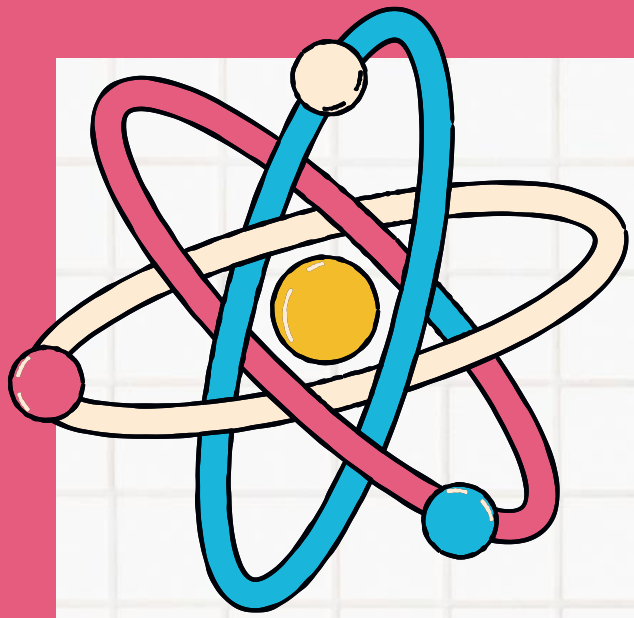


\*  
Всі методи вирощування монокристалів з розплавів ґрунтуються на висновках з кінетичної теорії росту кристалів. Ріст кристалів можливий тільки тоді, коли поблизу поверхні кристала підтримується постійний градієнт температури, що припускає наявність у кристалізаційній установці нагрівача і холодильника. Інакше кажучи, після виникнення зародка швидкість росту кристала визначається лише швидкістю відводу схованої теплоти кристалізації від поверхні розділу між твердою фазою і розплавом.

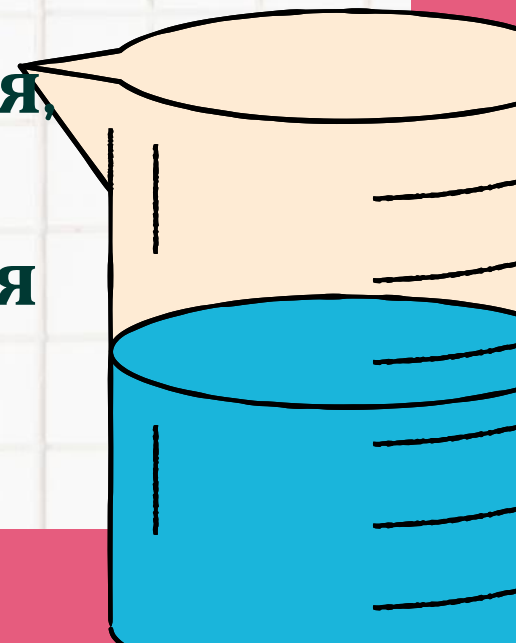
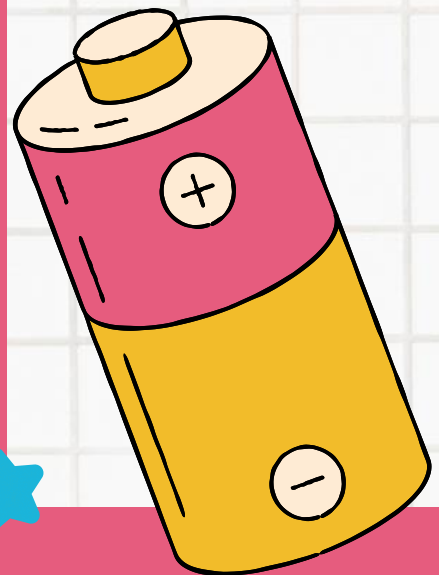
\*  
Методи вирощування монокристалів із розплавів застосовуються для речовин, які плавляться без зміни сполуки, не мають поліморфних перетворень і хімічно малоактивні.





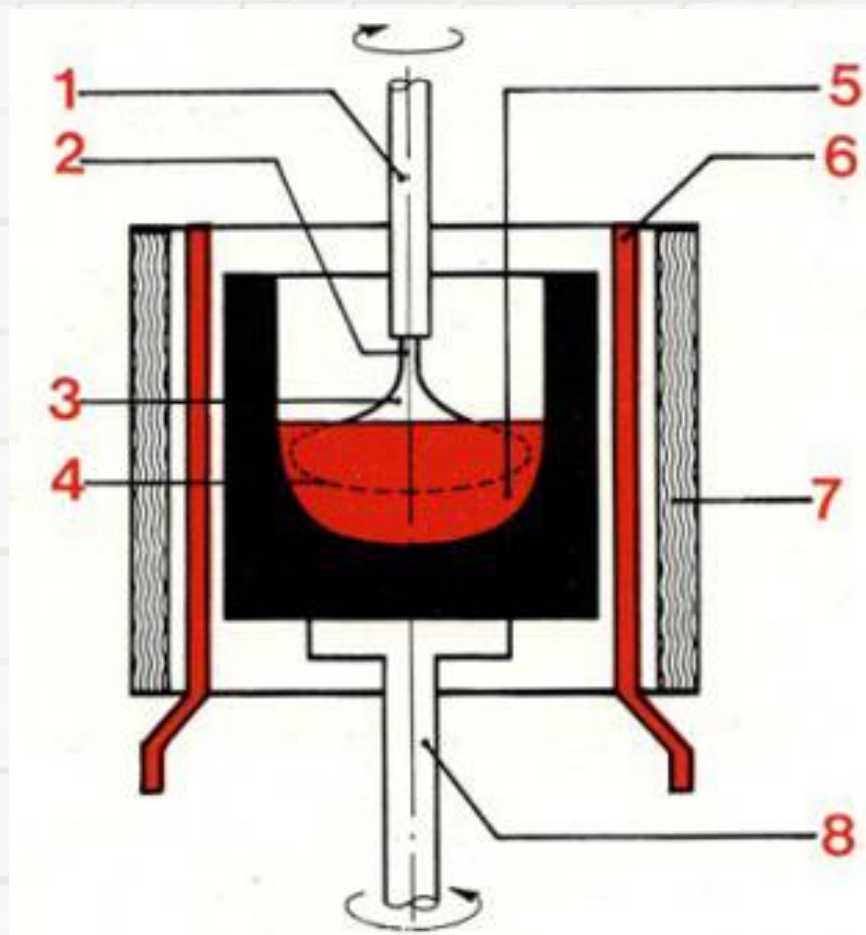
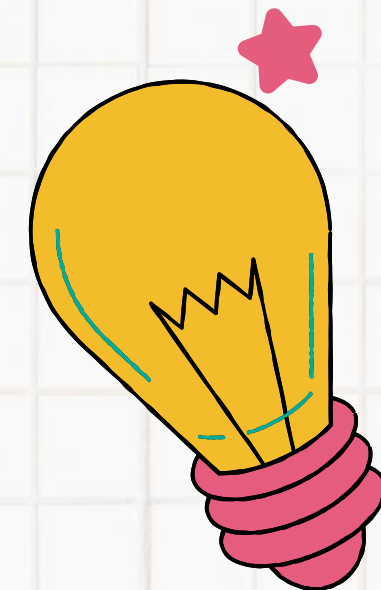


Є кілька груп методів, що підрозділяються залежно від способу відводу тепла в розплаві. Вони засновані на зміні температури розплаву при нерухливій затравці або переміщенні кристала в полі температурного градієнту. Як правило, переохолодження поблизу фронту кристалізації не повинно перевищувати декількох градусів. За таких умов спонтанна кристалізація практично не відбувається. Якщо до поверхні розплаву наблизити кристал-затравку, то він стає активним центром зародження, починається мимовільна кристалізація з одного центра, у результаті виростає монокристал із кристалографічною орієнтацією, що задається орієнтацією затравки.



# МЕТОД КІРОПУЛОСА

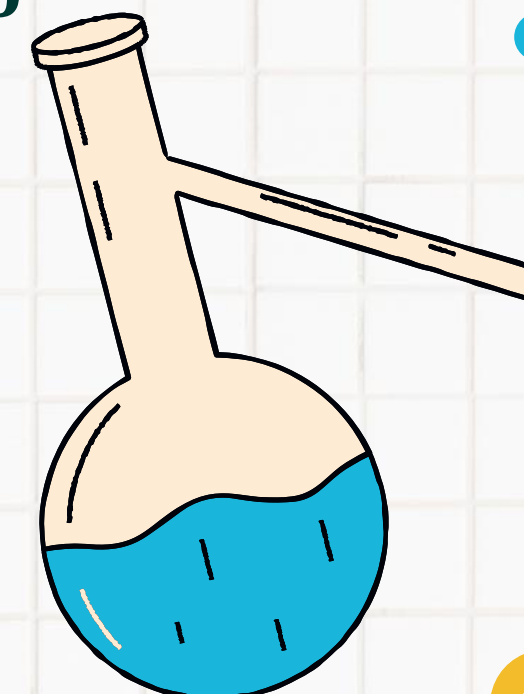
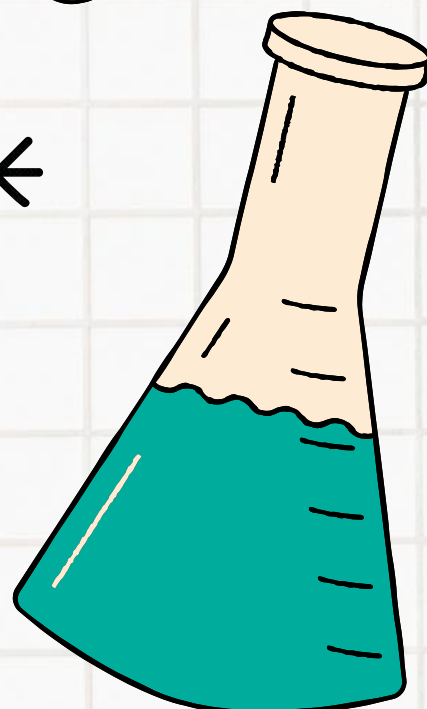
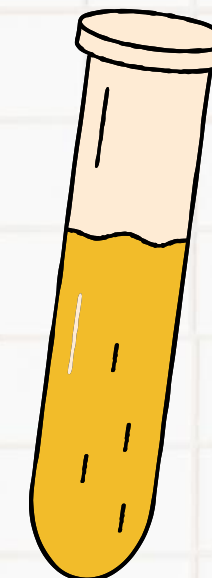
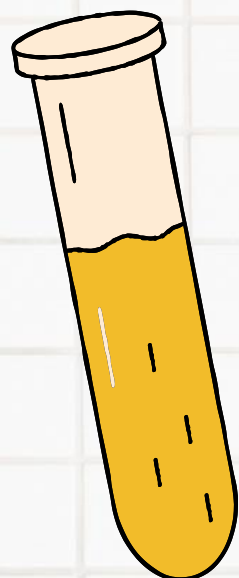
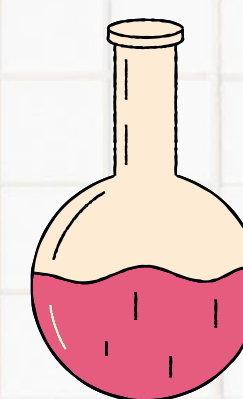
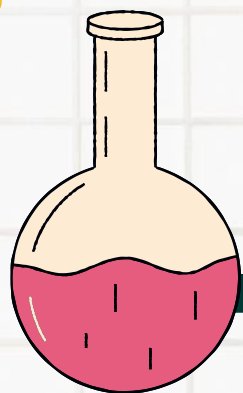
У методі Кіропулоса при вирощуванні монокристалів використовується зміна температури розплаву. Є кілька варіантів цього методу. Загальним є локальне охолодження розплаву в об'ємі, де зароджується і зростає кристал. Використовуються способи, коли відбувається спонтанне зародження або вирощування на затравці.



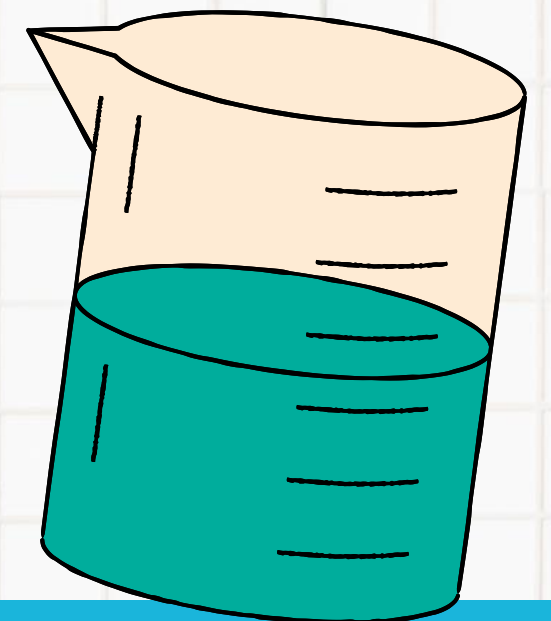
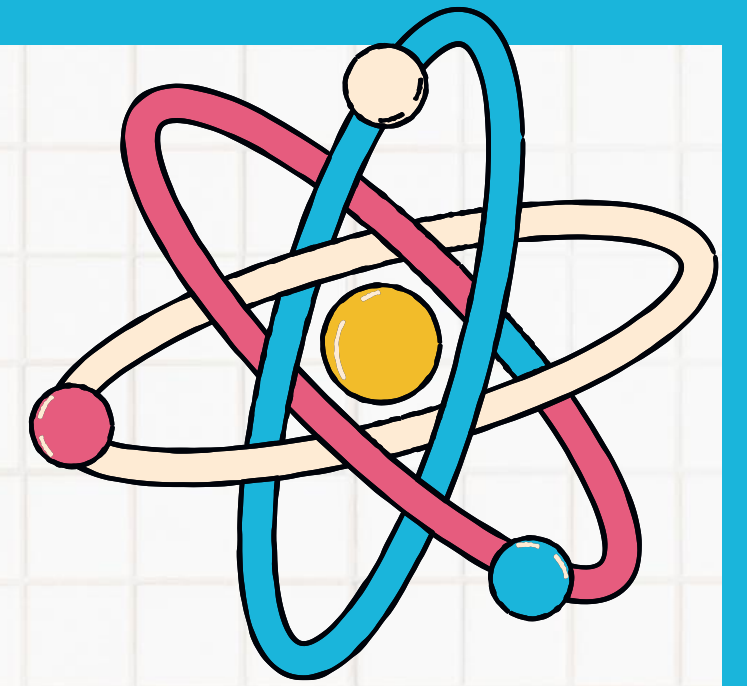
- 1-тримач кристалу
- 2-затравка
- 3-кристал, що росте
- 4-фронт кристалізації
- 5-розплав
- 6-нагрівач
- 7-тепловий екран
- 8-тримач тиглю



Розплав перебуває в нерухомому тиглі, від зростаючого кристала безупинно відводиться тепло: затравка закріплена на холодильнику, що охолоджується холодною водою або струменем холодного газу. В міру зростання кристалу холодильник піднімають (автоматично або вручну) так, щоб у зіткненні з розплавом був не весь кристал, а лише невеликий шар, що прилягає до зростаючої поверхні. Весь об'єм розплаву кристалізується за умови малих температурних градієнтів ( $\sim 10$  град/см), і, як наслідок, внутрішні напруження термічного походження практично не виникають. При спонтанній кристалізації габітус кристала визначається принципом Гіббса-Кюрі-Вульфа: найбільший розвиток мають грані з малими кристалографічними індексами.



**Недолік методу: не постійна, мінлива через зміни умов теплообміну, швидкість росту кристала (тому потрібна досить складна система регулювання температурного режиму).  
Метод Кіропулоса застосовується для вирощування великих, масою в десятки кілограм, оптичних лужно-галоїдних і металевих кристалів.**







# МЕТОД ЧОХРАЛЬСКОГО



У методі Чохральського, на відміну від методу Кіропулоса, температура розплаву підтримується постійною. Затравка відповідної орієнтації опускається в розплав, змочується розплавом і підіймається над його поверхнею із прилиплим до неї розплавом зі швидкістю 1-40 мм/год, що не перевищує лінійну швидкість кристалізації

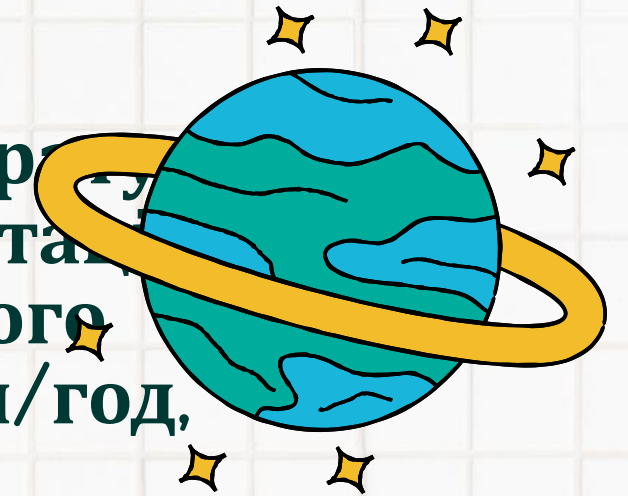
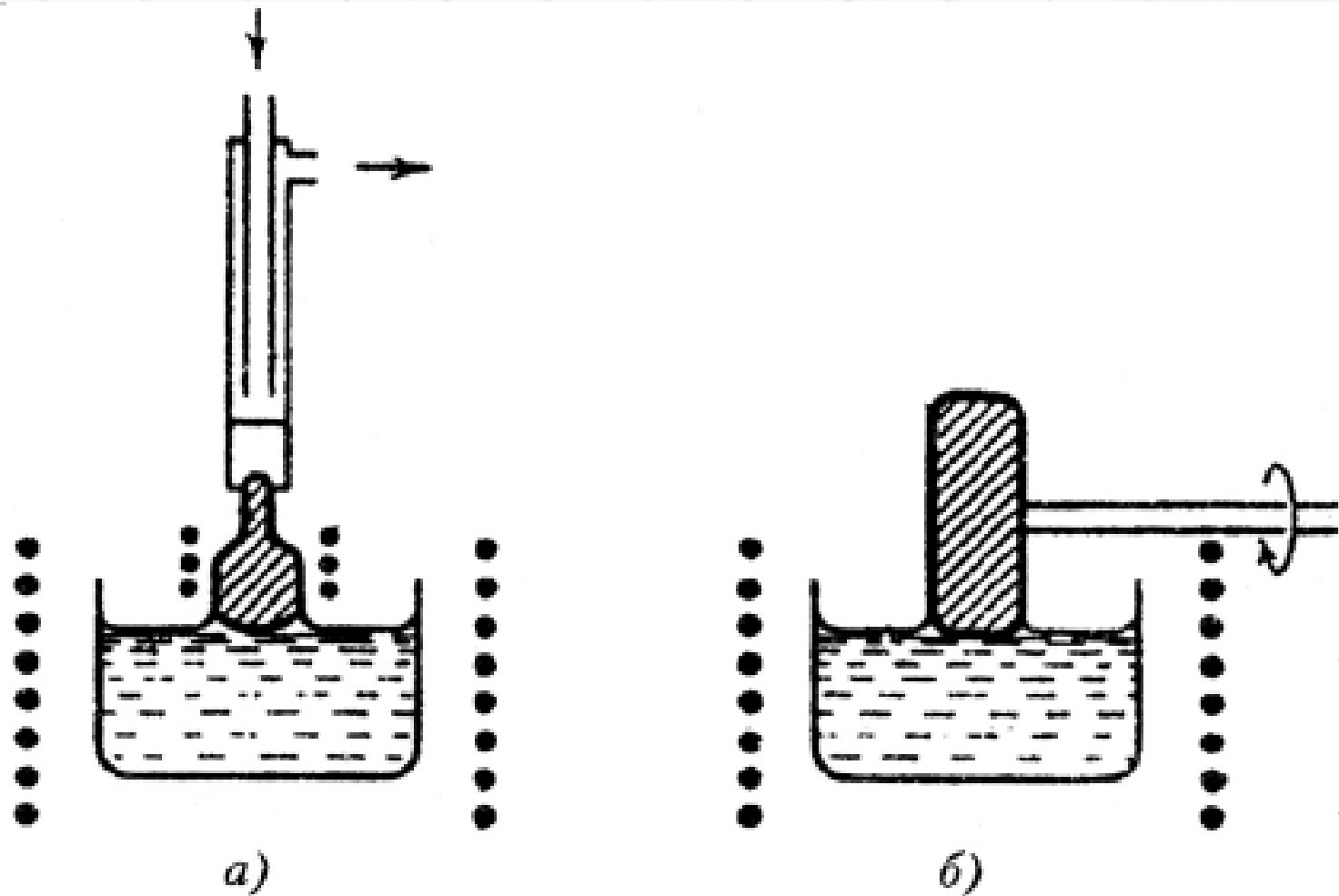
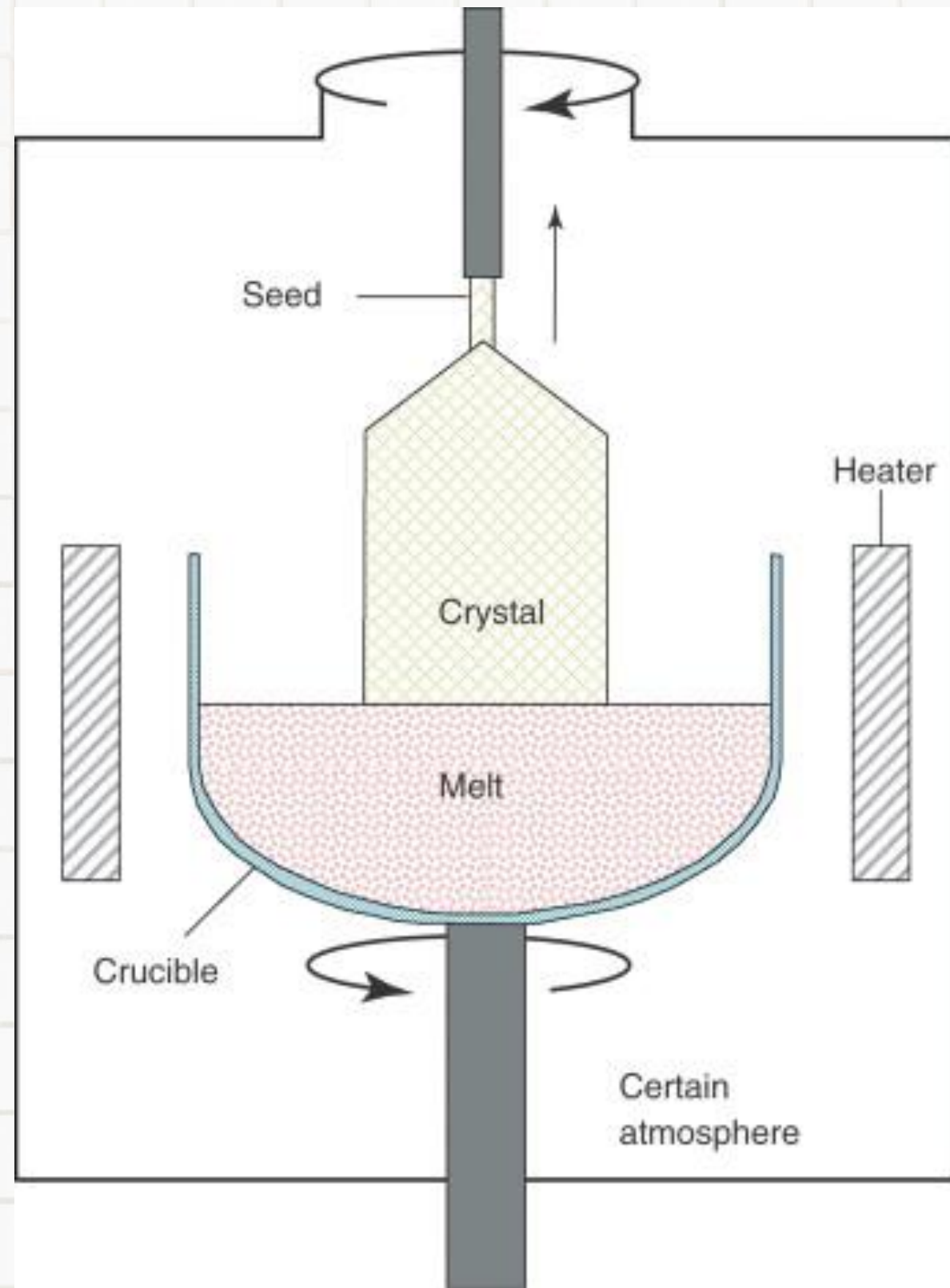


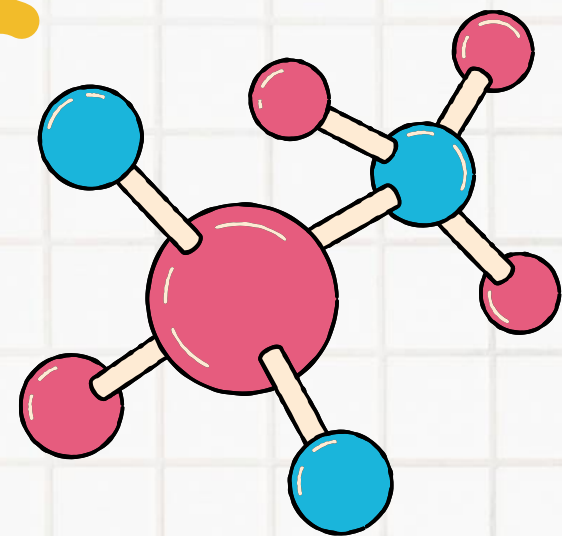
Схема вирощування монокристалів методом Чохральського:  
а - у формі стрижнів;  
б - у формі дисків





У методі Чохральського підтримують плоский фронт кристалізації, що дозволяє послабити механічні напруги при охолодженні та забезпечує рівномірний розподіл легуючої домішки в об'ємі кристала. Кристал зростає фактично не в розплаві, а над розплавом, і його ріст не обмежений розміром тигля. Перевагою методу Чохральського є відсутність прямого контакту між кристалом і стінками тигля, тому він зручний для вирощування монокристалів речовин, які мають великий стрибок об'єму при затвердінні. Крім того, виключається забруднення кристала внаслідок його взаємодії з матеріалом тигля. Можливість змінювати температуру розплаву і швидкість вирощування дозволяє одержувати малодислокаційні кристали. Все це забезпечило широке використання методу Чохральського, особливо для вирощування монокристалів кремнію, германію, корунду, гранатів, ніобатів, а також монокристалів металів. За допомогою цього методу вперше були отримані практично бездислокаційні монокристали Si і Ge.



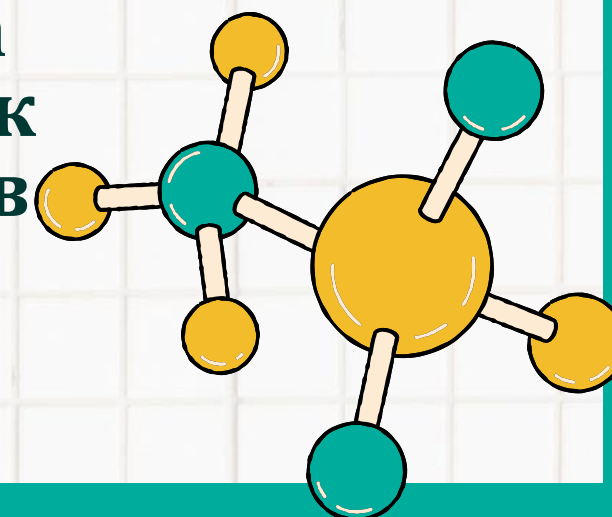


# МЕТОД БРІДЖМЕНА-СТОКБАРГЕРА

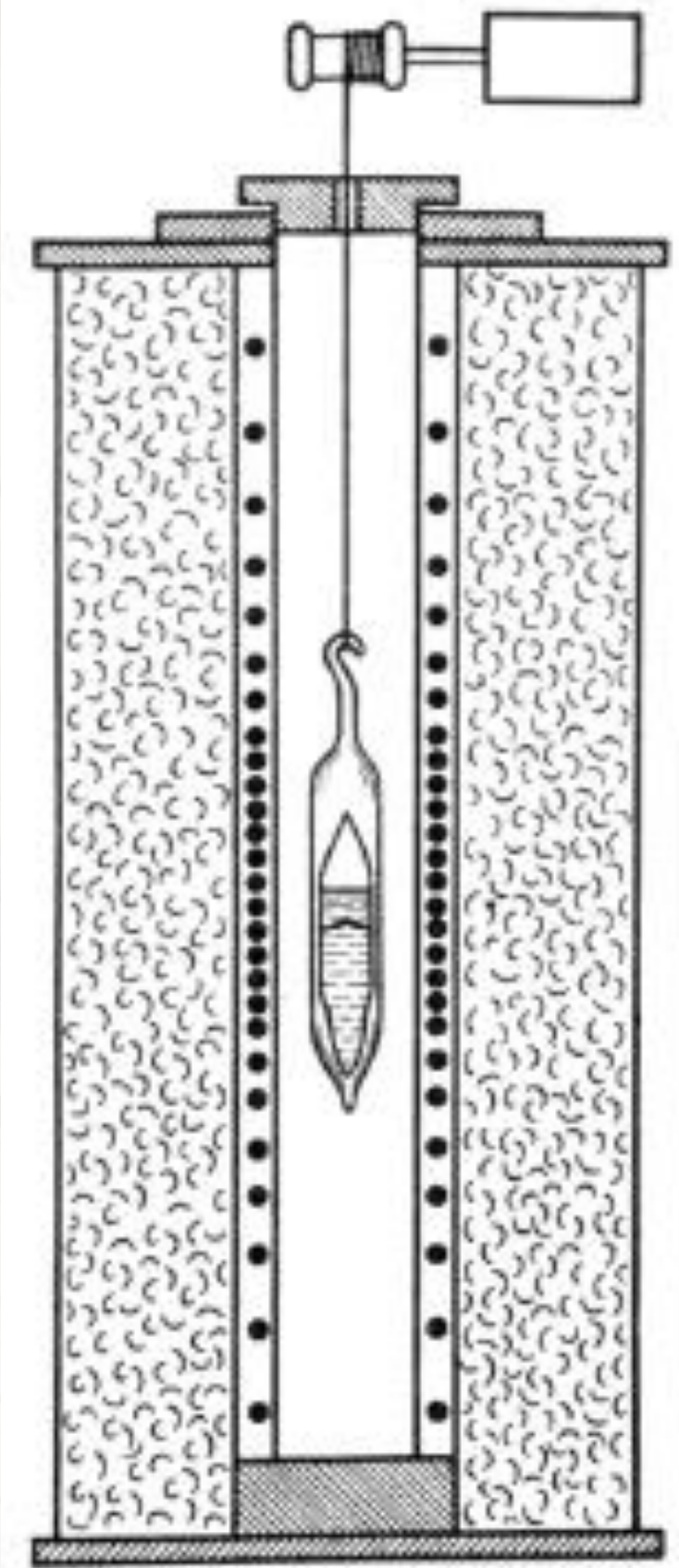
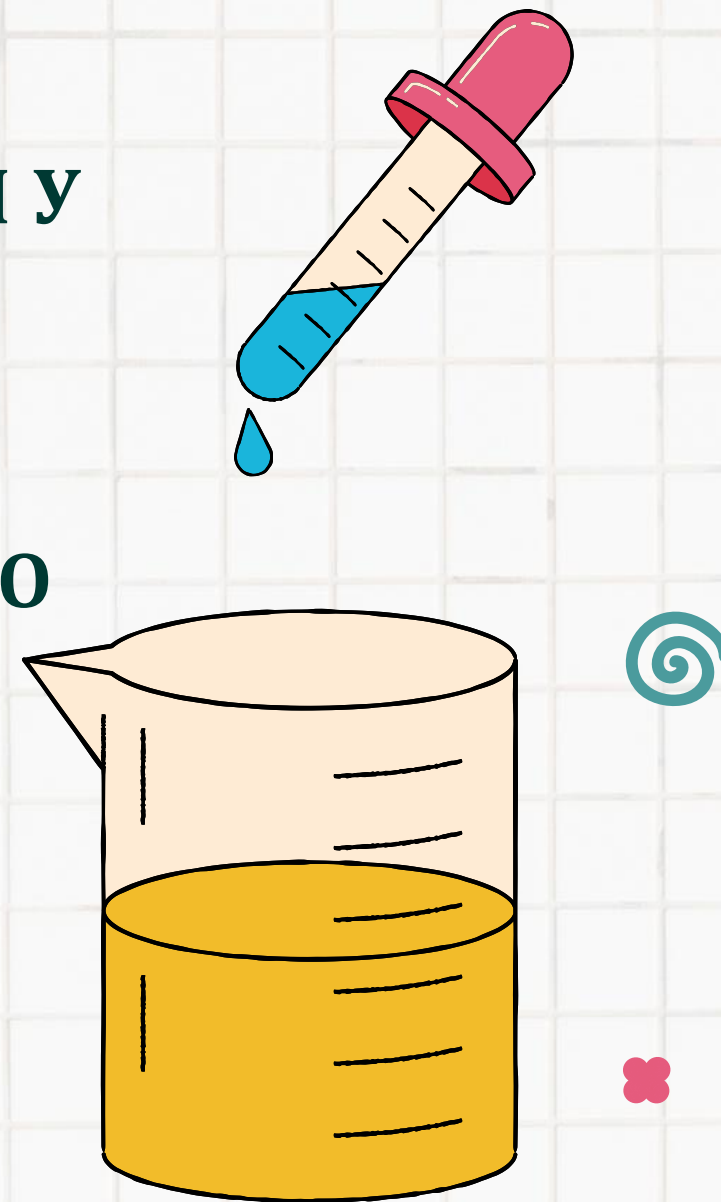


У методі Бріджмена-Стокбаргера (або методі спрямованої кристалізації) передбачається переміщення тигля з розплавом у трубчастій електричній печі (іноді піднімається піч, а пробірка залишається нерухливою). Переміщення тигля або печі здійснюється за допомогою електромотора або годинного механізму.

Суть методу полягає в наступному. Тигель, що має конічне дно (якщо кристалізація йде без затравки), з розплавом поміщають у центральну частину печі, спіраль якої намотана нерівномірно так, що в середині печі є область більш нагріта, ніж вгорі або внизу. По мірі переміщення тигля з гарячої зони в холодну у вершині конуса виникають декілька кристалів-затравок. Розвивається тільки один зародок, у якого вісь росту паралельна утворюючій тигля. Ріст зародків інших орієнтацій пригнічується, внаслідок чого виростає тільки один кристал. Використання затравки дозволяє, як і в інших методах, вирощувати кристал необхідної орієнтації.



ПО МІРІ ОПУСКАННЯ ТИГЛЯ ПОСТУПОВО  
ЗРОСТАЮЧИЙ КРИСТАЛ ЗАПОВНЮЄ УВЕСЬ  
ТИГЕЛЬ. ШВИДКІСТЬ ПЕРЕМІЩЕННЯ ПЕЧІ  
(АБО ТИГЛЯ) ПОВИННА БУТИ ТРОХИ  
МЕНШОЮ ЗА ШВИДКІСТЬ ЗРОСТАННЯ  
КРИСТАЛУ ВЗДОВЖ ТИГЛЯ, У ПРОТИВНОМУ  
ВИПАДКУ ВЕРХНІ ЧАСТИНИ РОЗПЛАВУ  
БУДУТЬ КРИСТАЛІЗУВАТИСЯ САМОСТІЙНО І У  
ТИГЛІ МОЖУТЬ З'ЯВЛЯТИСЯ КІЛЬКА  
КРИСТАЛІВ РІЗНОЇ ОРІЄНТАЦІЇ. НЕДОЛІК  
МЕТОДУ: ОБМЕЖЕННЯ РОСТУ КРИСТАЛА  
СТІНКАМИ КОНТЕЙНЕРА, У РЕЗУЛЬТАТІ ЧОГО  
МОЖЛИВЕ ВИНИКНЕННЯ ВНУТРІШНІХ  
НАПРУЖЕНЬ І ЗАБРУДНЕННЯ КРИСТАЛА  
ДОМІШКАМИ З РЕЧОВИНИ КОНТЕЙНЕРА.





# ЗОННА КРИСТАЛІЗАЦІЯ

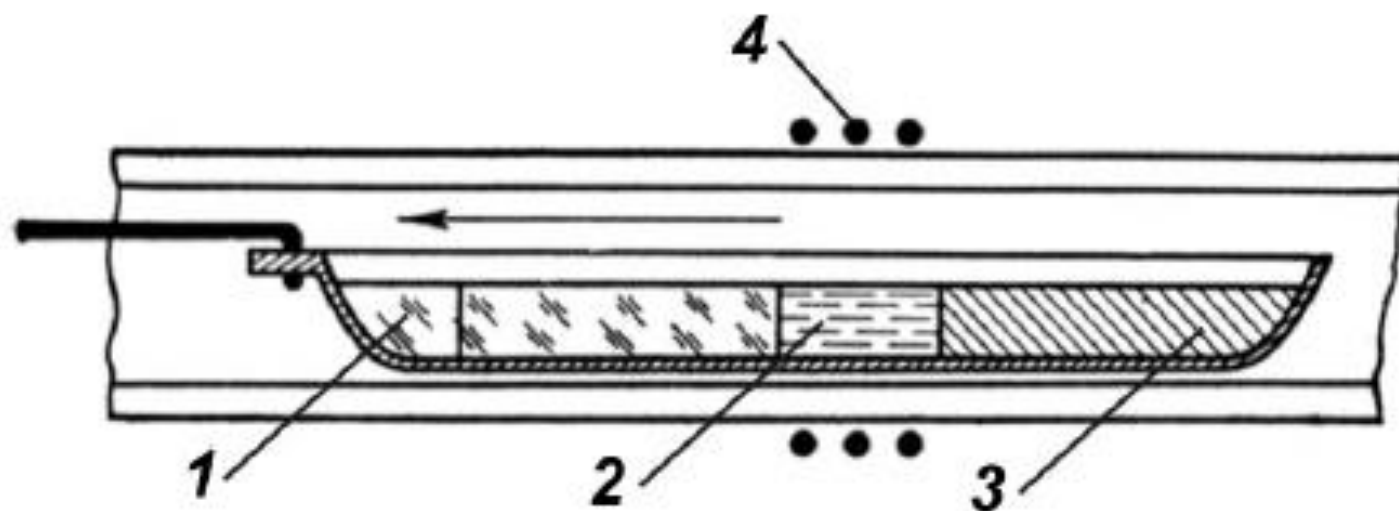
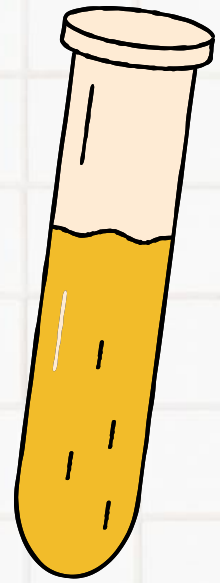


Схема вирощування  
монокристалів методом зонної  
плавки:

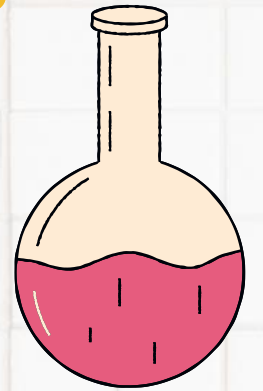
1 - затравка; 2 - розплав; 3 -  
полікристалічний злиток;

Сутність методу зонної плавки полягає в наступному. На одному кінці тигля-човника, завантаженого вихідним полі-кристалічним матеріалом, поміщають монокристалічну затравку (кристал-затравку). Спеціальним нагрівачем злиток плавлять на невеликій ділянці - у вузькій зоні в затравці. Тигель переміщують відносно нагрівача, у зоні локального нагрівання речовина плавиться, а за нею кристалізується, і затравка починає рости. При цьому домішки, які мають більшу розчинність у рідкій фазі, витісняються в напрямку переміщення фронту кристалізації, тобто на кінець злитка. Повторюючи таке переміщення кілька разів можна одержати високий ступінь очищення і структурну досконалість вирощеного монокристалу. Цим методом з використанням електронно-променевого нагрівання були вирощені монокристали найбільш тугоплавких речовин: вольфраму, молібдену, титану.





# МЕТОД ВЕРНЕЙЛЯ



Метод Вернейля належить до безтигельних методів вирощування монокристалів. У цьому методі дрібнодисперсний порошок вихідної речовини надходить в зону киснево-водневого полум'я. В середині бункера 1 знаходиться посудина з сітчастим дном, через яке порошок невеликими порціями падає на «свічку», кінець якої обмивається полум'ям гримучого газу. Падаючий порошок розплавляється полум'ям газу і на кінці свічки спікається в конічну затравку. Коли затравка досягає певної величини і форми, змінюють умови горіння газу, щоб розплавити вершину конусу затравки, і далі так регулюють температуру полум'я, щоб розплавлені порошинки, попадаючи на затравку, змогли прирости до неї. За таких умов забезпечується виживання одного кристалу, орієнтованого вздовж температурного градієнту. Кристал поступово росте як сталактит.





Метод Вернейля застосовують для одержання монокристалів тугоплавких речовин, наприклад: корунду і його різновидів - рубіна, сапфіра, циркону, шпінелей тощо.

Вихідним матеріалом (шихтою) для безколірного монокристалу корунда служить окис алюмінію, до якого при вирощуванні червоного рубіну добавляють невелику кількість окису хрому, а для одержання сапфіру - окис ванадію тощо.

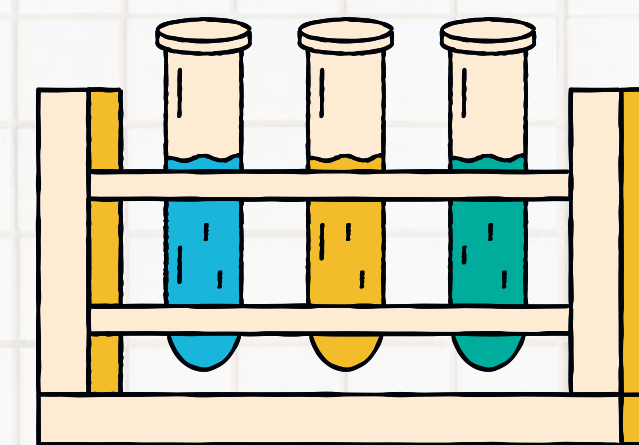
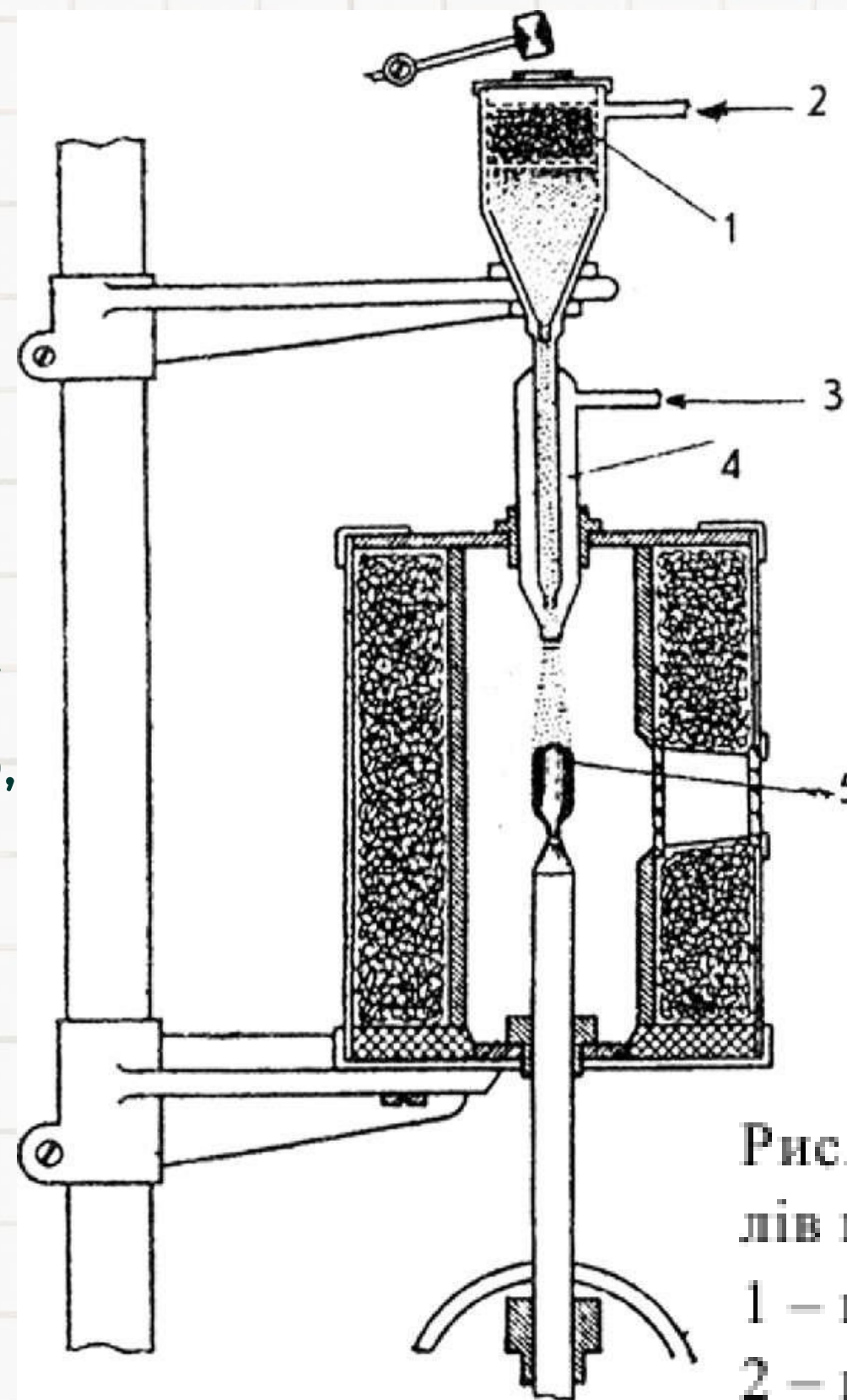
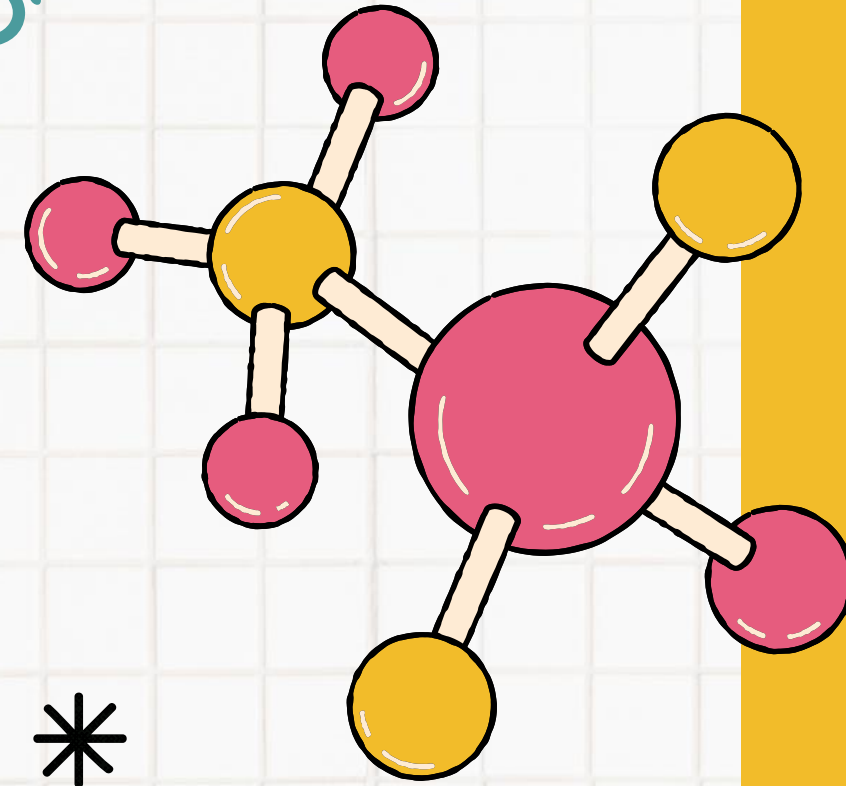


Рис. 8. Схема вирощування монокристалів методом Вернейля:

- 1 – контейнер для вихідного матеріалу;
- 2 – введення кисню; 3 – введення водню;
- 4 – пальник; 5 – зростаючий кристал

Перевагами методу Вернейля є можливість проведення кристалізації при температурах вище 2000 оС на повітрі, технічна простота і доступність прямого спостереження за ростом кристалу, можливість зміни його форми. Недоліки методу Вернейля: властивості кристалу залежать від складу середовища полум'я. Крім того, кристали в процесі вирощування піддаються дії значних температурних градієнтів, у зв'язку з чим вважається доцільним проведення наступного відпалу при високих температурах.



**Зелений сапфір**



**Шпінель**

