

УДК 548.5

СЕКТОРИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ В КРИСТАЛЛАХ ПАРАТЕЛЛУРИТА

Л.В. Седова

Тверской государственный университет,
кафедра прикладной физики

Методами оптической микроскопии исследовано проявление анизотропии поверхностной энергии сингулярных граней кристаллов парателлуриата при захвате газовых пузырьков. Установлены кристаллографические ориентации, соответствующие минимальным и максимальным концентрациям пузырьков.

Понятие секториальности, введенное в кристаллографию в 30–40-е гг. прошлого века Леммлейном, во многих случаях является чрезвычайно плодотворным при исследованиях структуры реальных кристаллов. Сам Г.Г. Леммлейн в работе [1] подчеркивал это следующим образом: «Вопросы изучения окраски кристаллов, внутренних напряжений в них, оптических аномалий и многих других проблем зачастую не могут быть расшифрованы до конца без учета секториальности строения исследуемого кристалла».

Физическая сущность явления секториальности состоит в том, что из-за анизотропии теплопроводности и вследствие различий в атомарной структуре граней с различными ориентациями формирующиеся объемы кристалла, относящиеся к пирамидам роста граней с различными индексами, в итоге отличаются (иногда – существенно) по ряду параметров. В них могут быть разными плотность дислокаций, концентрации примесей, остаточные механические напряжения и обусловленные ими оптические аномалии – свили, аномальная двусность и другие искажения оптической индикатрисы. Секториальность в полупроводниковых кристаллах может также проявляться в различиях концентраций свободных электронов и дырок и величин удельного электросопротивления по пирамидам роста.

Что касается секториальности в распределении газовых пузырьков в кристаллах, то это достаточно редкое явление известно в основном только для кристаллов природного происхождения. Автору не удалось найти публикаций, связанных с секториальным распределением пузырьков в искусственно-выращенных из расплава кристаллах. По-видимому, кристаллы α -TeO₂ являются в отношении этого явления исключением, поскольку секториальное распределение в них пузырьков все же рассмотрено, хотя и не подробно, в нескольких работах [2–5]. При этом секториальность в распределении в парателлуриате примесей, дислокаций и механических напряжений исследована значительно полнее [2–4; 6–9]. Между тем исследование распределения пузырьков актуально не только для решения проблемы полного устранения захвата пузырьков этими кристаллами, но и с точки зрения необходимости более ясного представления о процессах, происходящих на межфазной границе при росте кристаллов из вязких, слаботеплопроводных расплавов, содержащих растворенные газы.

Причины секториального распределения пузырьков. Силы, действующие в вертикальной плоскости на пузырьки, образующиеся на фронте кристаллизации парателлуриата при выращивании способом Чохральского, изучены в [2]. Однако очевидно, что на секториальное распределение пузырьков, изображенное в настоящей работе на рис. 1–3, должны влиять и силы, действующие в горизонтальной плоскости.

Оценим силы, необходимые для удержания пузырька в неподвижном относительно кристалла положении. Для этого представим пузырек радиуса r , прилипший к фронту кристаллизации на расстоянии R от оси кристалла, вращающегося с циклической частотой ω . В первом приближении будем считать, что пузырек обтекается потоком расплава со скоростью $V = \omega \cdot R$. В работах [2; 10; 11] показано, что, поскольку толщины скоростного пограничного слоя меньше характерных размеров захваченных пузырьков, такое приближение вполне оправдано. Тогда по формуле Стокса сила F , отрывающая пузырек от поверхности, равна

$$F = 6\pi \cdot rV\rho_{жс}v = 6\pi \cdot r\omega \cdot R\rho_{жс}v, \quad (1)$$

где $\rho_{жс}$ – плотность расплава, v – кинетическая вязкость. Этой силе должна противодействовать сила, пропорциональная некоторому эффективному поверхностному натяжению, являющемуся в общем случае функцией трех величин: $\sigma_{жс-г}$, $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-жс}$ – соответственно удельным поверхностным энергиям расплав–газ, кристалл–газ и кристалл–расплав. Очевидно, что эти величины должны быть не меньшими по сравнению с величиной σ . Прилипший пузырек прижимается к кристаллу выталкивающей силой $F_{\dot{a}} = \rho_{жс} g \cdot \Omega = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \rho_{жс} g$, где Ω – объем пузырька. При этом он деформируется и соприкасается с кристаллом по окружности некоторого радиуса r^* , величина которого может быть вычислена из следующих соображений. Упругость стенки пузырька определяется лапласовым давлением $P = 2\sigma_{жс-г} r^{-1}$ [12]. Таким образом, условие баланса сил в вертикальной плоскости имеет вид: $PS = F_{\dot{a}}$, где $S = \pi(r^*)^2$ – площадь соприкосновения пузырька с кристаллом. Отсюда находим величину радиуса окружности соприкосновения

$$r^* = r^2 \sqrt{\frac{2\rho_{жс}g}{3\sigma_{жс-г}}}. \quad (2)$$

Приравняв силу поверхностного натяжения $2\pi \cdot r^* \sigma$ силе, отрывающей пузырек, и используя соотношения (1) и (2), получаем окончательное выражение для величины эффективного поверхностного натяжения

$$\sigma = \frac{3\omega \cdot Rv}{2r} \sqrt{\frac{3\rho_{жс} \sigma_{жс-г}}{2g}}. \quad (3)$$

Типичные значения радиусов пузырьков в кристаллах парателлурита $r = 10^{-3}$ см определены в [2–5] и подтверждены в экспериментальной части настоящей работы. Подстановка в (3) значений остальных констант и технологических параметров: $\rho_{жс} = 5,52 \text{ см}^{-3}$, $\sigma_{жс-г} = 112 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$, $g = 980 \text{ см}\cdot\text{с}^{-2}$, $v = 4,56 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$, $\omega = 1 \text{ с}^{-1}$, $R = 1 \text{ см}$, – дает значение $\sigma = 66,4 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$. Это очень близко к величинам $\sigma_{жс-г} = 112,0 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$, $\sigma_{жс-т} = (60–80) \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$ (в зависимости от кристаллографической ориентации относительно твердой фазы), $\sigma_{т-г} = (80–150) \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$ (также в зависимости от ориентации), экспериментально полученным в работе [6]. Там же проведено их сравнение с выведенными В.М. Самсоновым теоретическими зависимостями между этими величинами, основанными на данных о структуре расплава TeO_2 , о плотностях твердой и жидкой фаз ρ_m , $\rho_{жс}$ и о мольных энтальпиях плавления и испарения.

Таким образом, итоговая формула для поверхностного натяжения, удерживающего пузырьки, дает правдоподобные численные результаты, несмотря на использование при выводе достаточно простых модельных представлений. Поскольку величина σ различна для различных кристаллографических ориентаций, следует ожидать проявления анизотропии в расстояниях от оси вращения на фронте роста, на которых располагаются пузырьки. Это и было подтверждено при оптических исследованиях кристаллов парателлурита, содержащих пузырьки.

Эксперимент. Крупногабаритный – диаметром 80 мм – монокристалл парателлурита был выращен способом Чохральского. Скорость вытягивания кристалла составляла 1,2 мм/ч, что выше, чем критическая скорость 0,6–0,8 мм/ч, при которой пузырьки всегда начинают захватываться кристаллами. Скорость вращения кристалла равнялась 1 с^{-1} . После роста и дополнительного отжига из кристалла перпендикулярно оси вытягивания [110] был вырезан прямоугольный образец высотой 10 мм со сторонами 25×25 мм. На рис. 1–3 показаны изображения образца, полученные цифровой видеокамерой, сопряженной с металлографическим микроскопом и компьютером. Изображения получены при трех различных увеличениях. Размеры и количество пузырьков рассчитывались при обработке картин с помощью специальной компьютерной программы.

На рис. 1 область *A* соответствует участкам фронта, наиболее интенсивно омываемым расплавом, для которых поверхностное натяжение недостаточно для удержания пузырьков. В области *C* пузырьки удерживаются поверхностным натяжением. В области *B* в течение всего процесса роста на фронте имеется плоский, почти зеркальный участок выхода особой сингулярной грани (110), поэтому здесь пузырьки отрываются от кристалла даже слабыми потоками расплава. Небольшой (диаметром примерно 1 мм)

приосевой участок кристалла *D* соответствует застойной области, в которой суммарный гидродинамический поток близок к нулю, толщина пограничного слоя велика, и пузырьки захватываются кристаллом. На рис. 2 показана уже с большим увеличением только часть образца с распределением пузырьков по пирамидам роста.

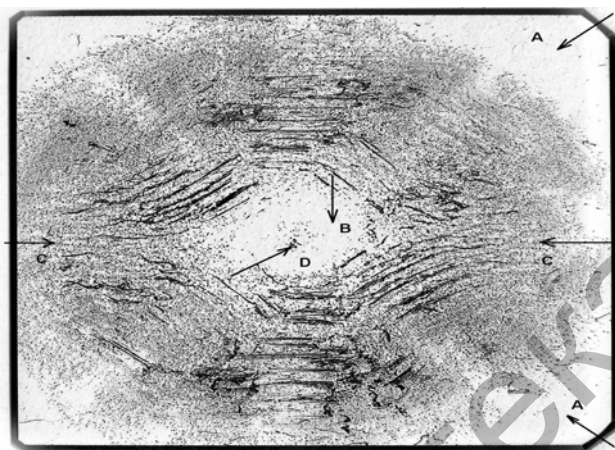


Рис. 1. Общий вид кристалла парателлурифта с захваченными газовыми пузырьками. *A* – периферийная область кристалла без пузырьков; *B* – область с пониженной концентрацией пузырьков; *C* – область массового захвата кристаллом пузырьков с характерным секториальным распределением по пирамидам роста; *D* – узкая приосевая область с повышенной концентрацией пузырьков

Наиболее свободными от пузырьков являются области, соответствующие кристаллографическим ориентациям $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[101]$ и $[111]$. В работе [6] показано, что грани, перпендикулярные именно этим направлениям, имеют минимальные поверхностные энергии. Рис. 3 получен при максимальном увеличении. Максимум на кривой распределения пузырьков по диаметрам находится в интервале 20–30 мкм. Кроме того, в направлениях, перпендикулярных граням с указанными индексами, помимо обычных пузырьков имеются многочисленные цепочки пузырьков, система которых образует почти правильные восьмиугольники. По расстояниям между центром кристалла и сторонами восьмиугольников фактически можно судить об анизотропии эффективной поверхностной энергии. Эти расстояния изменяются в зависимости от направления в пределах 1,5–2 раз, что близко к расчетным оценкам анизотропии поверхностной энергии для граней кристаллов парателлурифта, полученным в [2; 6].

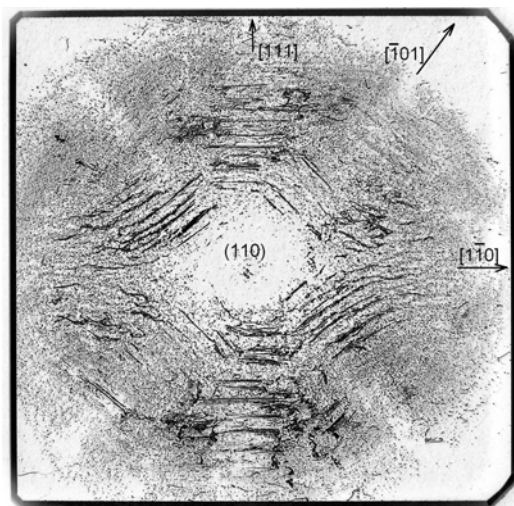


Рис. 2. Распределение пузырьков по пирамидам роста различных граней монокристалла парателлуриата. Проекция в направлении $[110]$

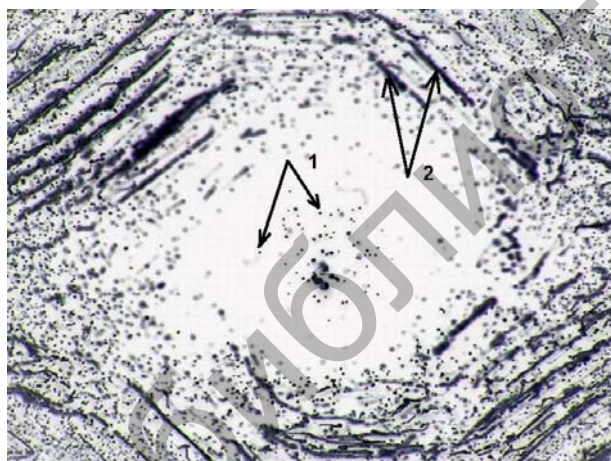


Рис. 3. Центральная часть кристалла парателлуриата с секториальным распределением одиночных пузырьков и цепочек пузырьков. 1 – одиночные пузырьки диаметром 10–40 мкм, 2 – цепочки пузырьков, вытянутые в направлении, перпендикулярном грани $(\bar{1}01)$

Заключение. Экспериментально установлено, что в распределении захваченных газовых пузырьков типичных размеров (диаметром 10–40 мкм) в кристаллах парателлуриата, выращиваемых из расплава способом Чохральского, наблюдается секториальность, обусловленная анизотропией поверхностного натяжения на межфазных границах кристалл–газ и кристалл–расплав. Пузырьки захватываются кристаллами в тех случаях, когда гидродинамические потоки расплава недостаточны для отрыва пузырьков от фронта кристаллизации. В пирамидах роста граней $\{110\}$, $\{101\}$ и $\{111\}$ с

минимальными поверхностными энергиями концентрации пузырьков также минимальны. Выведена приближенная формула для эффективного поверхностного натяжения, необходимого для удержания пузырьков на кристалле. Ее применение по отношению к пузырькам, размеры и распределение которых исследованы с помощью компьютерного анализа изображений, дает значения $\sigma = 60\text{--}70$ дин·см⁻¹, близкие к значениям, определенным ранее другими экспериментальными методами, а также с помощью теоретических расчетов потенциалов атомного взаимодействия Борна–Майера и Леннарда–Джонса. Обнаруженные закономерности могут быть использованы практически – при выборе скоростей вращения, обеспечивающих отрыв большинства пузырьков от кристаллов парателлуриата.

Список литературы

1. Леммлейн Г.Г. Секториальное строение кристалла. М.;Л.: Изд. АН СССР, 1948.
2. Колесников А.И. Влияние условий роста на распространение дефектов в чистых и легированных монокристаллах парателлуриата: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тверь, 1996.
3. Колесников А.И., Гречишкин Р.М., Терентьев И.А., Иванов А.М., Талызин И.В., Седова Л.В., Воробьева Е.Ю., Новикова С.Б. Выращивание крупногабаритных монокристаллов парателлуриата и исследование их свойств и структуры //Физика кристаллизации. Тверь: ТвГУ, 2002. С. 18–36.
4. Колесников А.И., Каплунов И.А., Терентьев И.А. Дефекты различных размерностей в крупногабаритных монокристаллах парателлуриата //Кристаллография. 2004. Т. 49, № 2. С. 229–233.
5. Иванов А.М., Седова Л.В., Талызин И.В., Токач О.И., Третьяков С.А., Леванчук А.Н. Газовые пузырьки в кристаллах парателлуриата //Вестник ТвГУ. Сер. Физика. 2004. № 4(6). С. 57–64.
6. Смирнов Ю.М., Колесников А.И. Концепция особой сингулярной грани (на примере парателлуриата) //Физика кристаллизации. Тверь: ТвГУ 1994. С. 24–28.
7. Калашников А.П. Внешняя морфология и распределение дислокаций в кристаллах парателлуриата //Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. С. 1132–1134.
8. Калинин В.Г., Колесников А.И., Маркин И.В. Морфология и секториальное строение монокристаллов парателлуриата //Физика кристаллизации. Калинин: КГУ, 1986. С. 97–102.
9. Виноградов А.В., Ломонов В.А., Першин Ю.А., Сизова Н.Л. Рост и некоторые свойства монокристаллов ТеО₂ большого диаметра //Кристаллография. 2002. Т. 47, № 6. С. 1105–1109.
10. Винокуров В.А., Люмкис Е.Д., Мартузан Б.Я. Расчет гидродинамических потоков в расплаве и распределение температуры для прозрачных материалов, выращиваемых способом Чохральского //Математическое моделирование. Получение монокристаллов и полупроводниковых структур. М.: Наука, 1986. С. 76–83.
11. Татарченко В.А. Устойчивый рост кристаллов. М.: Наука, 1988. С. 240.
12. Дзюба А.С. Особенности формирования газовых включений при росте кристалла из расплава //Кристаллография. 1982. Т. 27, вып. 3. С. 551–555.