

УДК 548.5

ГАЗОВЫЕ ПУЗЫРЬКИ В КРИСТАЛЛАХ ПАРАТЕЛЛУРИТА

**А.М. Иванов, Л.В. Седова, И.В. Талызин, О.И. Токач, С.А. Третьяков,
А.Н. Леванчук**

Кафедра прикладной физики

Рассчитаны интервалы значений параметров процесса роста монокристаллов парателлуриата способом Чохральского, при котором не происходит захват газовых пузырьков. Оптическими методами изучено пространственное распределение пузырьков и их распределение по размерам. Изучено влияние гидродинамики расплава на захват пузырьков. Выявлен автоколебательный характер этого процесса для пузырьков минимальных радиусов.

Введение. Для нескольких типов разработанных в последнее время акустооптических фильтров [1; 2] потребовались крупногабаритные кристаллы парателлуриата (α -TeO₂), из которых можно вырезать светозвукопроводы с размерами до 60×40×20 мм вдоль кристаллографических осей [001], [110] и [$\bar{1}10$], соответственно. Важнейшая характеристика фильтров – разрешающая способность $\Delta\lambda_{1/2}$, т.е. полуширина спектральной линии – связана с длиной L взаимодействия света со звуком соотношением [3]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2,8\lambda^2 / (2\pi\Delta nL), \quad (1)$$

где λ - длина волны света, $\Delta n = |n_o - n_e|$ - величина двулучепреломления. Для коллинеарного фильтра формула (1) означает, что длина кристалла в направлении распространения света должна быть как можно большей. В устройствах для отклонения лазерного луча – дефлекторах – число N разрешаемых в пространстве позиций (световых пятен) также прямо пропорционально линейной апертуре дефлектора D , т.е. размеру кристалла в направлении, ортогональном световому пучку: $N \sim D$ [4].

Помимо больших размеров от кристалла требуется еще и высокая оптическая однородность. Несмотря на определенные успехи в развитии технологии выращивания крупных монокристаллов парателлуриата с высоким структурным совершенством, устойчивое получение таких образцов до сих пор является трудной задачей. Кроме различных оптических аномалий в парателлуриате могут также присутствовать и такие трёхмерные дефекты, как пузырьки [5]. Пузырьки рассеивают свет и звук, искажают соответствующие волновые фронты и ухудшают требуемые параметры дифракции, поэтому выяснение и устранение причин их образования является актуальной задачей, имеющей важное прикладное значение.

Причины возникновения пузырьков. При температуре плавления $T_{пл} = 733$ °С и при более высоких температурах – вплоть до точки кипения $T_{кип} = 1257$ °С – давления насыщенных паров диоксида теллура составляют от 0,1 до 100 мм. рт. ст. [6]. Следствием этого является необходимость

проведения ростовых процессов в газовой атмосфере при давлении, близком к атмосферному. В качестве атмосферы применялись воздух, кислород, аргон [7; 8]. В настоящее время используется наиболее простое техническое решение – рост парателлурифта в герметичных камерах, заполненных воздухом при атмосферном давлении.

Газы, входящие в состав воздушной атмосферы, растворяются при контакте со свободной поверхностью расплава и путем конвекции и диффузии переносятся во весь объем тигля. Равновесные коэффициенты распределения газовых примесей в кристалле и расплаве диоксида теллура меньше единицы. Поэтому при кристаллизации избыточная концентрация газов вблизи твердой фазы приводит к зарождению и росту газовых пузырьков, которые при определенных условиях и захватываются растущим кристаллом.

Пузырьки наблюдались еще в самых первых кристаллах парателлурифта, полученных методом Чохральского [8]. Однако до настоящего времени проблема создания таких ростовых условий, при которых пузырьки не включаются кристаллами, полностью не решена [9-12]. Анализ литературы, посвященной данному вопросу [8-10], показывает, что исследования в отдельности таких факторов, как форма фронта кристаллизации (выпуклая, плоская или вогнутая), величины температурных градиентов, концентрации примесей в исходной шихте, скорость вращения или вытягивания кристаллов, не дают общего решения, а зачастую и приводят к заключениям, прямо противоречащим экспериментальным фактам.

Пространственное распределение и размеры пузырьков. Наиболее полные экспериментальные данные о пузырьках в парателлурифте содержатся в работах [5; 11]. В настоящей работе они были дополнены исследованиями более 30 кристаллов, из которых вырезались элементы с отполированными гранями. Для изучения пузырьков использовался поляризационный микроскоп МИМ-8, снабженный цифровой видеокамерой.

На рис. 1 показан боковой срез монокристалла парателлурифта диаметром 73 мм, содержащего как отдельные крупные пузырьки, так и скопления мелких пузырьков в виде гирлянд ассоциатов. Хорошо заметно, что захват пузырьков неравномерен по времени. Типичное распределение округлых пузырьков по размерам представлено на рис. 2. Минимальный зафиксированный диаметр пузырьков – около 1,5 мкм, что совпадает с электронно-микроскопическими данными работы [9].

Максимальный диаметр обнаруженных пузырьков - около 3 мм. Мелкие пузырьки вокруг крупных отсутствуют, что свидетельствует о механизме роста наиболее крупных пор за счет коагуляции (слияния) мелких. Пузырьки диаметром 1-3 мм немногочисленны, поэтому на гистограмме этот диапазон диаметров не показан. Помимо округлых пузырьков часто встречаются пузырьки средних (10-30 мкм) и больших (30-100 мкм) размеров, от которых отходят узкие газонаполненные каналы (рис. 3).

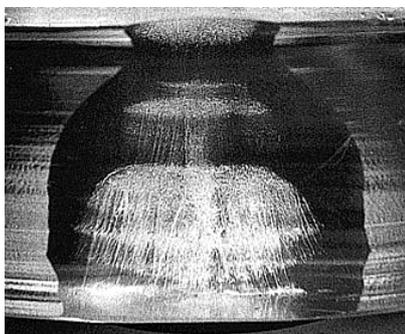


Рис. 1. Срез монокристалла парателлурифта с периодическими скоплениями пузырьков

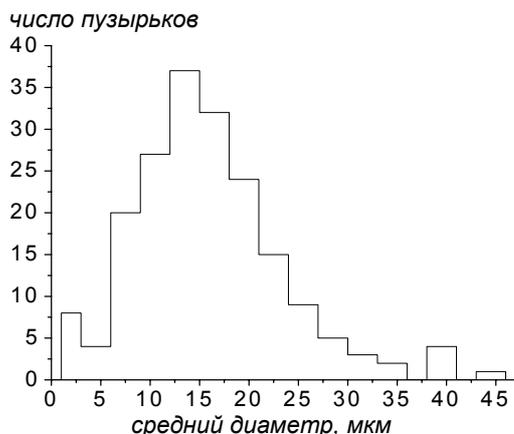


Рис. 2. Гистограмма распределения пузырьков по размерам



Рис. 3. Микрофотография пузырьковых треков в монокристалле парателлурифта

Эти каналы протяженностью от 20 до 100 мкм и цепочки пузырьков в виде треков располагаются по концентрическим окружностям или спиральям, центры которых совпадают с осью вращения кристалла. В распределении пузырьков в плоскостях, перпендикулярных оси роста, отчетливо наблюдается секториальность, однозначно связанная с кристаллографическими особенностями парателлурифта (рис. 4). На гладких участках выхода на фронт кристаллизации граней $\{110\}$ и $\{111\}$ плотность пузырьков в несколько раз меньше, чем в соседних несингулярных участках. В самом центре кристалла в случаях, когда на фронте имеется плоский участок грани (110) , пузырьков либо очень мало, либо вообще нет. Отсутствие пузырьков на участках выходов на фронте граней легко объясняется тем, что силы трения, препятствующие движению прилипших пузырьков по поверхности кристалла под действием обтекающего их расплава, существенно ниже на гладких гранях, чем на шероховатых окружающих участках.

Необходимо отметить, что в периферийных участках всех изученных кристаллов, отвечающих радиусам R , для которых $R_{кр}/2 \leq R < R_{кр}$, мелких пузырьков нет, но иногда встречаются единичные пузырьки максимальных размеров, а в еще более узких, наиболее далеких от оси кристалла участках ($R_{кр}/4 \leq R < R_{кр}$), нет никаких пузырьков.

Этому может быть дано объяснение, связанное с гидродинамикой расплава под фронтом кристаллизации. Действительно, в периферийных областях, вращающихся с большой линейной скоростью, потоки расплава имеют горизонтальные составляющие скорости более высокие, чем в областях, близких к центру кристалла. Поэтому образующиеся пузырьки всегда отрываются от фронта кристаллизации и выносятся конвективными потоками за пределы вращающегося кристалла.

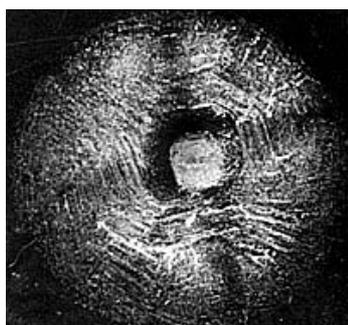


Рис. 4. Секториальность в распределении пузырьков. Темные области без пузырьков и с малым количеством пузырьков – участки пирамид роста граней $\{110\}$ и $\{111\}$. Срез перпендикулярен оси роста $[110]$

Образование пузырьков и силы, действующие на них вблизи фронта кристаллизации. На основе анализа диффузионного механизма зарождения и роста газовых пузырьков в расплаве TeO_2 в работе [11] получена зависимость времени роста τ от радиуса пузырька. В графическом виде она представлена на рис. 5. Как следует из графика, значения размеров пузырьков (10-1000 мкм) дают вполне реальные времена их роста (0,1-1000 с). Значение критического размера пузырька $r^* = 1$ мкм соответствует времени $\tau_0 \approx 0,01$ с и вычислено из уравнения $r^* = 2K\alpha / (1 - K)P_0$, где α - коэффициент поверхностного натяжения, K - равновесный коэффициент распределения газовой примеси, P_0 - гидростатическое давление. Здесь r^* - радиус пузырька, при превышении которого он растет, при $r < r^*$ пузырьки растворяются; τ_0 - время роста пузырька до критического радиуса.

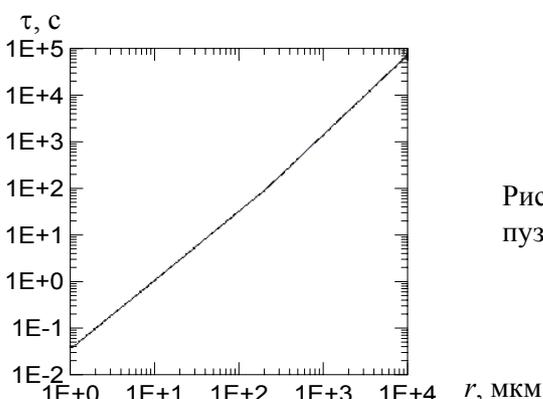


Рис. 5. Зависимость времени роста пузырька τ от его радиуса r

Величина термокапиллярной силы равна

$$F_{т.к.} = 4\pi r^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) \nabla T, \quad (2)$$

где $\nabla T = G$ – осевой температурный градиент, $\partial \alpha / \partial T$ – температурная зависимость поверхностного натяжения.

С учетом перечисленных сил, результирующая сила, действующая на пузырек определяется, из уравнения

$$F_{рез.} = 6\pi r V \rho_{ж} \nu \left(1 - \frac{\rho_{ж}}{\rho_{тв}} \right) + \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{ж} g - 4\pi r^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) \nabla T - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{возд} g, \quad (3)$$

где V – скорость роста, ν – кинематическая вязкость расплава, $\rho_{ж}$ и $\rho_{тв}$ – плотности расплава и кристалла, $\rho_{возд}$ – плотность воздуха, g – ускорение свободного падения.

Решение кубического относительно r уравнения (15) при $F_{рез.} = 0$ дает значения радиусов пузырьков, которые должны оставаться неподвижными на глубине h при заданной скорости роста V и температурном градиенте ∇T . Тривиальное решение $r = 0$ соответствует отсутствию пузырька. В общем случае возможны еще два действительных решения. Типы зависимостей $F(r)$ и зависимость скорости роста пузырька от r представлены на рис. 6.

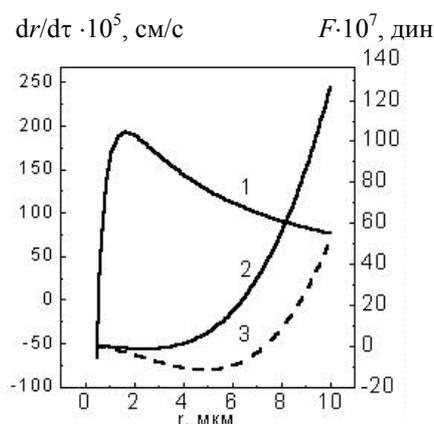


Рис. 6. Зависимость скорости изменения радиуса пузырька $dr/d\tau$ и действующих на него сил F от радиуса пузырька r .

Кривая 1 - $(dr/d\tau)(r)$, 2 - $F(r)$ при $V = 3 \cdot 10^{-5}$ см/с, $G = 5$ К/см, 3 - $F(r)$ при $V = 3 \cdot 10^{-5}$ см/с, $G = 10$ К/см

Из полученных зависимостей следует, что пузырьки, радиусы которых соответствуют ниспадающей ветви кривой $dr/d\tau$, могут уходить от фронта кристаллизации под действием результирующей силы, направленной вниз ($F_{рез.} < 0$). Для этого должны выполняться два условия: скорость роста должна быть меньше некоторой критической величины, в то время как осевой температурный градиент, напротив, должен быть больше некоторого критического значения. В данном случае теоретические выводы полностью совпадают с результатами экспериментов. Все кристаллы, в которых не было пузырьков, были получены в настоящей работе при весьма малых истинных значениях скорости роста $V \leq 1,4 \cdot 10^{-6}$ см·с⁻¹. При этом гидродинамика расплава в тигле соответствовала режиму, обеспечивающему высокие осевые температурные градиенты $G \geq 10$ К·см⁻¹.

Устойчивость роста и захват пузырьков. Мгновенная истинная скорость роста кристалла V , влияющая на захват пузырьков, в способе Чохральского всегда подвержена существенным флуктуациям. Эти флуктуации различных амплитуд и различных временных масштабов обусловлены как несовершенством электромеханической системы подъема и вращения штока, так и флуктуациями температуры, связанными с нерегулярной конвекцией расплава в тигле. На боковой поверхности кристаллов парателлуриата всегда наблюдается кольцевая нарезка в виде впадин и выступов (рис. 7), образующихся вследствие флуктуаций температуры и скорости роста. При этом отчетливо различаются флуктуации различных временных масштабов. Одни происходят с периодами 50 - 100 с, другие – с периодами 500 - 1000 с.

Флуктуации скорости меньшего периода не вызывают захвата пузырьков, в то время как флуктуации большего периода соответствуют периодическому захвату пузырьков малых размеров, приводящему к образованию своеобразной "шахматной" структуры в их расположении (рис.8). Данное взаимное расположение пузырьков легко объяснимо. В области расплава, находящейся под захваченным пузырьком, концентрация газов минимальна, а в области между двумя пузырьками – максимальна. Поэтому пузырек в слое расплава образуется именно между двумя пузырьками в ближайшем слое кристалла. Сам процесс захвата носит ярко выраженный автоколебательный характер.

Таким образом, для поддержания максимального постоянства скорости роста, а, следовательно, и диаметра кристалла, необходима устойчивость фронта кристаллизации.

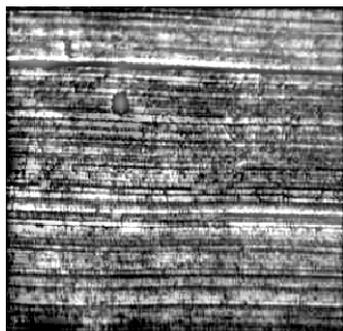


Рис. 7. Кольцевые выступы на боковой цилиндрической поверхности монокристалла

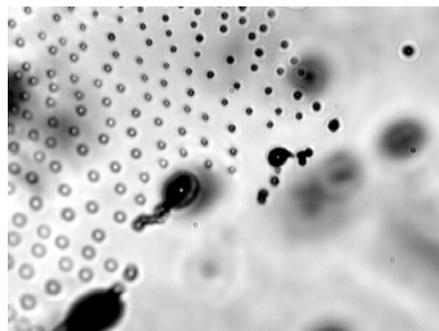


Рис. 8. "Шахматное" расположение пузырьков при автоколебательном процессе их захвата.

В работе [12] получены критерии устойчивости процесса кристаллизации методом Чохральского с учетом значений констант, определенных в [13]:

$$A_{Rh} < 0, A_{hh} < 0, |A_{hh}| > A_{RR}; \quad (4)$$

где $A_{Rh} = -V(\partial\alpha_0/\partial h)$, $A_{hR} = L^{-1}[\lambda_S(\partial G_S/\partial h) - \lambda_L(\partial G_L/\partial h)]$,

$$A_{RR} = -V(\partial\alpha_0/\partial R), A_{hh} = L^{-1}[\lambda_S(\partial G_S/\partial h) - \lambda_L(\partial G_L/\partial h)],$$

α_0 – угол роста, h – высота мениска, R – радиус кристалла; λ_S и λ_L – теплопроводности кристалла и расплава; L – скрытая теплота кристаллизации; G_S и G_L – градиенты температуры соответственно в твердой и жидкой фазах, V – скорость роста.

При рассмотрении условий устойчивости роста в настоящей работе учитывался еще один очень важный фактор – зависимость V от радиуса кристалла R , обусловленная понижением уровня расплава в тигле:

$$V = V_B \frac{\rho_L \rho_T^2}{\rho_L R_T^2 - \rho_S R^2}, \quad (5)$$

где R_T – радиус тигля, V_B – скорость механического вытягивания кристалла, ρ_S и ρ_L – плотности кристалла и расплава. Отношение V/V_B в случае больших значений R особенно велико из-за большого отношения ρ_S/ρ_L у TeO_2 ($\rho_S \approx 6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; $\rho_L \approx 5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Учет (4) и (5) приводит к следующему результату, подтвержденному и ходом реальных процессов. В диапазоне радиусов кристалла R , соответствующих условию $0,6 \leq R/R_T \leq 0,8$, убыль расплава оказывает дополнительное стабилизирующее действие на постоянство радиуса R . Поэтому удастся выращивать крупные кристаллы с очень малыми колебаниями радиуса – порядка $10^{-2} - 10^{-3} R$.

Устойчивому росту крупногабаритных монокристаллов парателлурита с малой кривизной фронта кристаллизации соответствует вполне определенный гидродинамический режим. На поверхности расплава вблизи мениска образуется устойчивая система так называемых “вихрей Тейлора”, визуально проявляющихся как темные пятна более холодного расплава, перемещающиеся по направлению вращения кристалла. При возникновении вихрей их количество может быть от одного до пяти-шести. Но затем обязательно остаются только два диаметрально противоположных вихря. Они вращаются с угловой скоростью ω_v , связанной с угловой скоростью вращения кристалла ω_k приблизительным соотношением $10 \leq \omega_k/\omega_v \leq 15$. Это отношение чрезвычайно чувствительно к величине радиуса кристалла R . При резком увеличении радиуса кристалла система вихрей преобразуется в одно сплошное кольцо, окружающее мениск. При резком уменьшении радиуса кристалла вихри исчезают – вместо них на поверхности расплава образуется система примерно равноотстоящих друг от друга темных потоков от стенок тигля к кристаллу.

Все кристаллы без пузырьков, выращенные в ходе экспериментов, получены в условиях гидродинамического режима с устойчивой системой двух "вихрей Тейлора", сохранявшейся в течение 40-70 ч вытягивания при постоянном значении диаметра кристалла в диапазоне 58-80 мм.

Выводы. При выращивании монокристаллов парателлуриата способом Чохральского возможно достижение условий, препятствующих захвату газовых пузырьков. Эти условия включают малое отношение скорости роста к осевому температурному градиенту и поддержание в ходе процесса такой скорости вращения кристалла, при которой на поверхности расплава образуется устойчивая система двух вихрей Тейлора, вращающихся в том же направлении, что и кристалл. Подтверждаются высказанные ранее рекомендации в отношении чистоты исходного сырья (не хуже 99,99 %) и минимизации механических вибраций. Изменение в широких пределах формы фронта кристаллизации слабо влияет на захват пузырьков. Обнаруженные закономерности использованы при получении свободных от пузырьков монокристаллов парателлуриата диаметром до 80 мм и высотой до 60 мм. Один из полученных кристаллов установлен на бортовом спектрометре, исследующем в настоящее время атмосферу Марса в рамках проекта Еврокосмоса "Марс Экспресс".

Литература

1. Молчанов В.Я., Лютый В.М., Есинов В.Ф. и др. Акустооптический спектрофотометр изображений для астрофизических наблюдений // Письма в астрономич. журн. 2002. Т. 28, № 10. С. 788-795.
2. Korablev O., Bertaux J.-L., Grigoriev A., Dimarellis E., Kalinnikov Yu., Rodin A., Muller C., Fonteyn D. // Adv. Space Res. 2002. V. 29, № 2. P. 143-150.
3. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М., 2000.
4. Magdich L.N., Molchanov V.Ya. Acoustooptic Devices and Their Applications. New York: Gordon and Breach Science Pub., 1989.
5. Колесников А.И., Каплунов И.А., Терентьев И.А. Дефекты различных размерностей в крупногабаритных монокристаллах парателлуриата // Кристаллография. 2004. Т. 49, № 2. С. 229-233
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.
7. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. Л.: Наука, 1977. С. 600.
8. Grabmaier J.G. Suppression of constitutional supercooling in Czochralsky – growth paratellurite // J. Crystal Growth. 1979. V. 20. P. 82-88.
9. Foldvari I., Voszka R., Peter A. Comments on the gas-bubble entrapment in TeO₂ single crystals // J. Crystal Growth. 1982. V. 59. P. 651-653.
10. Кох Е.А., Ипатьева О.Е. Некоторые вопросы тепломассопереноса при выращивании кристаллов парателлуриата методом Чохральского // Тез. докл. III Всесоюз. конф. "Моделирование роста кристаллов". Рига, 1990. С. 279-280.
11. Колесников А.И., Гречишкин Р.М., Терентьев И.А. и др. Выращивание крупногабаритных кристаллов парателлуриата и исследование их свойств и структуры // Физика кристаллизации. Тверь: ТвГУ, 2002. С. 18-36.
12. Татарченко В.А. Устойчивый рост кристаллов. М.: Наука, 1988.
13. Винокуров В.А., Люмкис Е.Д., Мартузан Б.Я. Расчет гидродинамических потоков в расплаве и распределения температуры для прозрачных материалов, выращиваемых способом Чохральского: Математическое моделирование: Получение монокристаллов и полупроводниковых структур. М., 1986. С. 76-83.