

КРИСТАЛЛОФИЗИКА

УДК: 548.57; 535.243

РАСSEИВАЮЩИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ПАРАТЕЛЛУРИТА

**А. Б. Залетов¹, А. В. Шелопаев², М. А. Архипова², И. А. Каплунов²,
А. И. Колесников², С. А. Третьяков²**

¹Тверская государственная медицинская академия,
кафедра физики

²Тверской государственной университет,
кафедра прикладной физики

Методами оптической микроскопии в поляризованном свете исследованы нитевидные рассеивающие включения в кристаллах парателлурита. Определены верхние границы для поперечных размеров включений и их преимущественные направления относительно кристаллографических осей. Сделаны выводы о физической природе включений, связанных с захватом неконтролируемых примесей при выращивании парателлурита методом Чохральского из исходного сырья с массовой концентрацией диоксида теллура не более 99,9 %.

Ключевые слова: *рассеяние света, оптические кристаллы, парателлурит, выращивание монокристаллов, метод Чохральского*

LIGHT SCATTERING INCLUSIONS IN PARATELLURITE CRYSTALS

**A. B. Zalyotov¹, A. V. Shelopaev², M. A. Arkhipova², I. A. Kaplunov²,
A. I. Kolesnikov², S. A. Tretiakov²**

¹Tver State Medical Academy,
Chair of Physics

²Tver State University,
Chair of Applied Physics

Filamentary scattering inclusions in paratellurite crystals were studied with the aid of polarized light microscopy. Upper bounds of the inclusion lateral dimensions and their preferential directions with relation to crystallographic axes are determined. A conclusion is made on the physical origin of the inclusions related to the capture of uncontrolled impurities during the paratellurite growth by the Czochralsky method from the raw material having mass concentration of tellurium dioxide not better than 99.9 %.

Keywords: *light scattering, optical crystals, paratellurite, crystal growth, Czochralsky method*

Монокристаллы парателлуриата $\alpha\text{-TeO}_2$ являются самым эффективным материалом для современных акустооптических устройств в диапазоне длин волн 0,35–5 мкм, а также обладают целым рядом других уникальных и важных в прикладном отношении свойств [1, 2]. Несмотря на успехи в выращивании достаточно массивных (до 2 кг) и оптически однородных кристаллов из расплава, проблемы повышения структурного качества парателлуриата до сих пор весьма актуальны [1, 3, 4]. В зависимости от условий роста в кристаллах иногда наблюдаются разнообразные дефекты и оптические аномалии: пузырьки, свили, границы блоков, аномальная оптическая двуосность [1, 4].

В настоящей работе изучены ранее не упоминавшиеся оптические дефекты в парателлуриате – нитевидные рассеивающие включения. Авторы впервые обнаружили такие включения в кристаллах парателлуриата, выращенных способом Чохральского из расплава из порошкообразного диоксида теллура производства КНР с заявленной чистотой 99,999%, т.е. с суммарной концентрацией примесей не более $1 \cdot 10^{-5}$. Ранее в течение 20 лет использовалась шихта марки ОСЧ7-4 (теллура IV окись для оптического стекловарения Te_2O_4), выпускавшаяся на Ленинградском заводе «Красный химик» согласно ТУ 6.09-4833-80 и имевшая чистоту не выше 99,9%. Несмотря на различия с современным зарубежным сырьем, формально более чистым на два порядка, в кристаллах, выращиваемых из отечественного порошка по совершенно одинаковой технологии, нитевидные включения никогда не наблюдались. Сравнительные данные по концентрациям (c) основных примесей в исходном сырье обеих марок представлены в таблице, в третьей строке которой указаны также эффективные коэффициенты распределения k_1 некоторых примесей, определенные экспериментально в работе [5].

Оптические исследования нитевидных включений были проведены в булях и отполированных элементах, вырезанных из кристаллов парателлуриата. Использовались лазеры с длинами волн излучения 488, 533 и 633 нм, а также микроскоп типа МИМ-8, сопряженный с цифровыми видеокамерами. При максимальных увеличениях разрешение доходило до 0,5 мкм. На рис. 1 представлена крупногабаритная буля с включениями, освещаемая лазерным светом. На рис. 2 показана картина включений, снятая с отполированного торца були. Рассеивающие нити в основном вытянуты в направлении [110], т.е. вдоль оси були. По сравнению с чистыми бесцветными образцами кристаллы с включениями при наблюдении невооруженным глазом и обычном освещении имеют слегка голубоватый оттенок, что объясняется наиболее интенсивным рассеянием света коротковолновой

части спектра на неоднородностях с характерными размерами меньше длины волны.

Т а б л и ц а . Концентрации и коэффициенты распределения примесей в шихте парателлуриата отечественного и зарубежного производства*

	Si	Al	Cr	Na	Fe	Cl	Mg	Co
Отечественное сырье, c_i	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	-	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Зарубежное сырье, c_i	-	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-
Эффективные коэффициенты распределения k_1 [5]	0,8	0,75	0,37	-	0,04	-	0,01	-

*Прочерк в таблице означает отсутствие сведений

	Pt	Mn	Cu	V	Ni	Ca	Se	Pb
Отечественное сырье, c_i	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
Зарубежное сырье, c_i	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Эффективные коэффициенты распределения k_1 [5]	-	-	-	-	-	-	-	-

*Прочерк в таблице означает отсутствие сведений

Действительно, даже при максимальных увеличениях (рис. 3) отдельные детали включений оптически не разрешаются. В плоскости, перпендикулярной оси роста, нити, имеющие длину до нескольких сантиметров и поперечные размеры $\sim 30-40$ мкм, вытянуты в основном вдоль оптической оси [001].

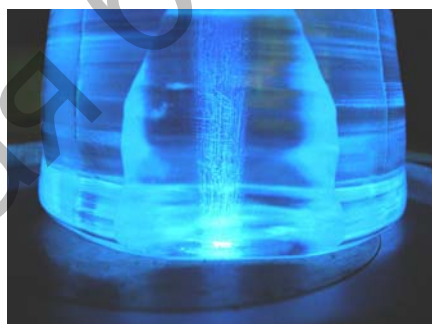


Рис. 1. Монокристалл парателлуриата с нитевидными рассеивающими включениями при боковом наблюдении

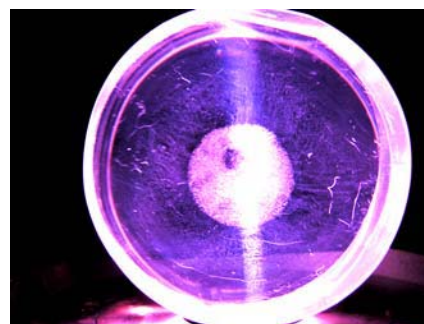


Рис. 2. Картина распределения нитевидных включений в плоскости, перпендикулярной оси роста [110]

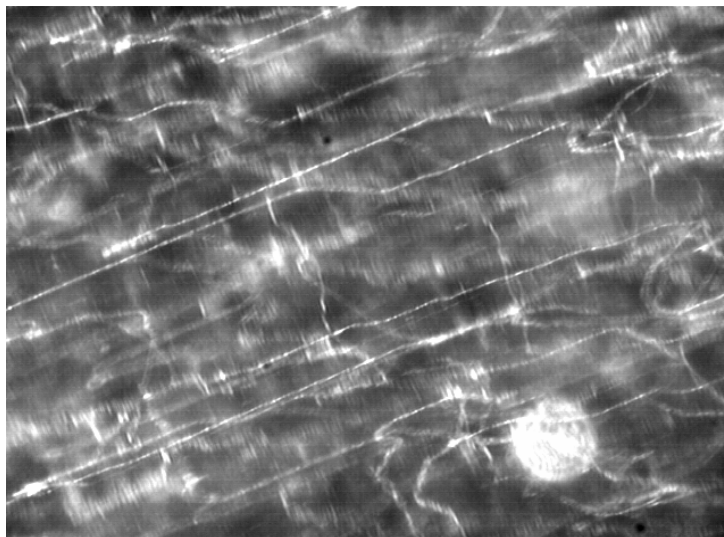


Рис. 3. Нитевидные рассеивающие включения в кристалле парателлурида при большом увеличении

Распределение «нитей» по радиусу (рис. 2) таково, что лишь на расстояниях 6...7 мм от боковой поверхности они полностью отсутствуют. Это объясняется различиями гидродинамики расплава в центре и на краях кристалла при выращивании способом Чохральского. Вследствие действующей на расплав центробежной силы, обусловленной вращением кристалла, толщина диффузионного пограничного слоя на фронте кристаллизации вблизи края кристалла существенно меньше, чем в «застойной» приосевой области.

С помощью лазерного спектрального анализа установлено, что концентрации посторонних примесей в микрообъемах кристаллов с нитевидными включениями на 1–2 порядка выше, чем в материале, свободном от включений. Данные примеси попадают в кристаллы парателлурида из исходного сырья – порошкообразного диоксида теллура. Важно отметить, что повторное выращивание уже из лома кристаллов, в которых обнаружены включения, полностью устраняет их появление в новых кристаллах. При известных коэффициентах распределения это позволяет оценить границу для истинной суммарной концентрации посторонних примесей, при которой происходит захват включений. Она составляет ориентировочно $2 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-3}$, что намного хуже заявленной чистоты зарубежного сырья.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы и при поддержке грантов РФФИ №09-07-00365 и № 09-07-00190.

Список литературы

1. Колесников А.И., Каплунов И.А., Терентьев И.А. Дефекты различных размерностей в крупногабаритных кристаллах парателлурифта // Кристаллография. 2004. Т. 49. №2. С. 229-233.
2. Vorontsova E.Yu., Grechishkin R.M., Kaplunov I.A., Kolesnikov A.I., Molchanov V.Ya., Talyzin I.V., Tret'yakov S.A. Manifestation of gyrotropy upon light scattering in paratellurite // Optics and Spectroscopy. 2008. V. 104. P. 886-889.
3. Vinogradov A.V., Lomonov V.A., Pershin Yu.A., Sizova N.L. Growth and some properties of TeO₂ single crystals with a large diameter // Crystallography Reports. 2002. V. 47. P. 1036-1040.
4. Kumaragurubaran S., Krishnamurthy D., Subramanian C., Ramasamy P. Growth of paratellurite crystals: effect of axial temperature gradient on the quality of the crystals // Journ. Crystal Growth. 2000. V. 211. P. 276-280.
5. Калинин В.Г., Колесников А.И. Термодинамика процессов захвата примесей при выращивании монокристаллов парателлурифта /Физика кристаллизации. Калинин: КГУ, 1988. С. 78-83.

Об авторах:

ЗАЛЁТОВ Алексей Борисович - кандидат физ.-мат наук, доцент ТГМА;

ШЕЛОПАЕВ Александр Владимирович - аспирант ТвГУ;

АРХИПОВА Марина Алексеевна - аспирант ТвГУ;

КАПЛУНОВ Иван Александрович - доктор техн. наук, профессор кафедры прикладной физики ТвГУ;

КОЛЕСНИКОВ Александр Игоревич - кандидат физ.-мат наук, доцент кафедры прикладной физики ТвГУ;

ТРЕТЬЯКОВ Сергей Андреевич - аспирант ТвГУ.