

УДК 548.52

ВЛИЯНИЕ КОНВЕКЦИИ РАСПЛАВА ДИОКСИДА ТЕЛЛУРА НА ЗАХВАТ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ КРИСТАЛЛАМИ ПАРАТЕЛЛУРИТА

Л.В. Седова, А.И. Колесников, И.А. Каплунов

Тверской государственной университет,

кафедра прикладной физики

С целью установления возможности подавления конвекции расплава диоксида теллура магнитным полем электропроводность расплава измерена двухэлектродным методом. Произведены оценки интенсивностей требуемых магнитных полей по критерию Гартмана. Экспериментально получены картины движения расплава в тигле с растущими кристаллами парателлурита. Установлен характер конвекции, при котором захват пузырьков отсутствует.

Введение. Монокристаллы парателлурита (TeO_2) выращиваются из расплава способом Чохральского в воздушной или окислительной атмосфере при нормальном давлении. Они являются одним из самых эффективных материалов для светозвукопроводов современных акустооптических устройств: сканеров, дефлекторов, модуляторов лазерного излучения, процессоров, перестраиваемых спектральных фильтров и фильтров изображений [1–3]. При оптимизации условий роста кристаллов парателлурита необходим учет многих физических свойств расплава диоксида теллура. Известно, в частности, о вредном влиянии нерегулярной конвекции расплава, приводящей к включению пузырьков кристаллами парателлурита, к примесной полосчатости, к повышенной плотности дислокаций и к различным оптическим аномалиям [4–6]. Поэтому проблемы подавления конвекции расплава диоксида теллура или оптимизации ее характера являются актуальными.

Для многих полупроводниковых кристаллов, выращиваемых по Чохральскому, конвекцию удается в значительной степени подавить, используя тормозящее действие сил Лоренца, возникающих при движении электропроводящего расплава, помещенного вместе с тиглем в магнитное поле [7; 8]. Принципиальная возможность применения такого подхода при выращивании парателлурита зависит главным образом от величины электропроводности расплава диоксида теллура, которая до настоящего времени не была измерена.

Измерение электропроводности. Электропроводность расплава диоксида теллура измерялась двухэлектродным методом в интервале температур 1160–1006 К. Измерения проводились в платиновом тигле диаметром 100 мм и высотой 140 мм, помещенном в цилиндрический нагреватель сопротивления установки для выращивания монокристаллов типа "Редмет". Температура расплава контролировалась хромель–алюмелевой

термопарой в защитном кварцевом кожухе, введенной в расплав на заданную глубину. Температура расплава регулировалась и поддерживалась терморегулятором "РИФ-101" с точностью $\pm 0,25$ К. В качестве исходной шихты использовался порошкообразный диоксид теллура марки ОСЧ-7-4 с суммарным содержанием примесей не более $1 \cdot 10^{-4}$ масс. %. После расплавления при установившейся заданной температуре в расплав на глубину 30 мм вводились с помощью держателя электроды в виде калиброванной платиновой проволоки диаметром 0,5 мм. Расстояние между электродами при измерениях составляло 30 мм. Электроды подключались к входу измерительного прибора (измеритель RLC E7-8), с помощью которого определялось сопротивление расплава. По значениям сопротивления R вычислялась удельная электропроводность χ согласно формуле

$$\chi = kl/Rdh, \quad (1)$$

где d – диаметр электродов; l – расстояние между электродами; h – глубина погружения электродов в расплав; k – безразмерный коэффициент, зависящий от соотношения между диаметром тигля и расстоянием между электродами. Величина k была определена путем контрольного повторения таким же способом измерений сопротивления расплавов хлоридов, электропроводности которых известны по данным работы [9].

Расплав диоксида теллура в процессе измерений охлаждался со скоростью 100 К/ч. После кристаллизации измерения сопротивления уже в твердой фазе продолжались до температуры 560 К (соответствующей максимальному значению измеряемого сопротивления 10 МОм). График температурной зависимости электропроводности расплава диоксида теллура и поликристаллической твердой фазы TeO_2 , построенный по 42 точкам, представлен на рис. 1.

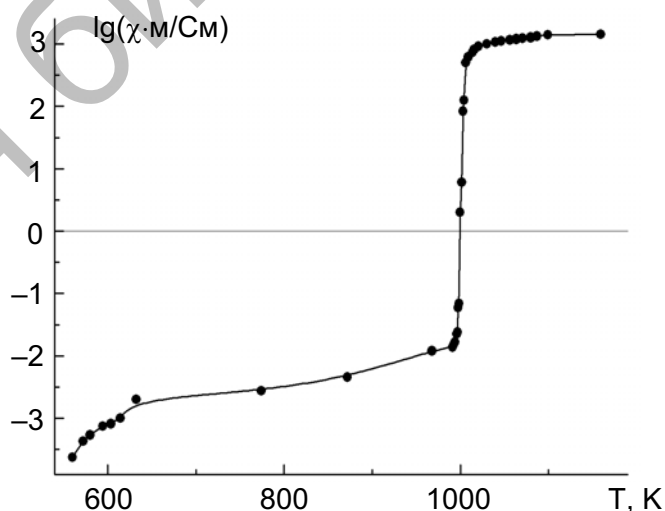


Рис. 1. Температурная зависимость десятичного логарифма электропроводности расплава диоксида теллура

Как следует из полученных данных, вблизи точки плавления (1006 К), с учетом градиентов температуры и возможных переохлаждений, расплав диоксида теллура имеет электропроводность в интервале значений $500\text{--}1000\text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Исходя из этого, можно оценить величину индукции магнитного поля, способного существенным образом подавить конвекцию расплава в тигле, по безразмерному критерию Гартмана (Ha):

$$Ha = R_k \cdot B_z \sqrt{\chi/\rho\nu}, \quad (2)$$

где R_k – радиус кристалла, B_z – осевая составляющая вектора индукции магнитного поля, χ – электропроводность расплава, ρ – плотность расплава, ν – кинематическая вязкость. Согласно данным работы [10], в расплаве соединения (67% Ga; 20,5% In; 12,5% Sn), имеющего электропроводность $\chi=3,22\cdot 10^6\text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ и характеризующегося числом Прандтля $Pr = 2\cdot 10^{-2}$, при воздействии однородного магнитного поля с одной вертикальной компонентой $0 < B_z < 0,6\text{ Тл}$ наиболее сильное изменение скорости течения расплава наблюдалось при повышении индукции до $0,2\text{ Тл}$, что соответствовало критерию Гартмана $Ha \approx 200$.

Оценки по формуле (2) показывают, что для достижения такого значения Ha в случае расплава TeO_2 потребовалось бы магнитное поле с индукцией не $0,2\text{ Тл}$, а 40 Тл . Столь сильные магнитные поля практически невозможно создать в больших объемах ростовых установок. Таким образом, вследствие низкой электропроводности и высокой вязкости расплава диоксида теллура подавление конвекции с помощью магнитного поля практически недостижимо. Поэтому требуемые гидродинамические режимы роста парателлурида без пузырьков осуществимы только за счет оптимизации тепловых полей в ростовой зоне и благодаря использованию подходящих скоростей вращения и вытягивания кристаллов.

Конвекция в расплаве диоксида теллура при выращивании монокристаллов парателлурида. В работах [5; 6; 11] обращалось внимание на сложный, не вполне традиционный для метода Чохральского характер конвекции расплава диоксида теллура при выращивании монокристаллов парателлурида. В [11] происхождение заметных колебаний формы фронта кристаллизации и мениска вокруг кристаллов парателлурида авторы справедливо связывают с нетипично высоким значением критерия Прандтля $Pr = \nu/a$, где ν – кинематическая вязкость, a – температуропроводность. Действительно, для расплава диоксида теллура $Pr = 4$, в то время как для большинства расплавов полупроводников, металлов и окислов число Прандтля имеет порядок 10^{-2} . Таким образом, при росте парателлурида мы имеем дело с чрезвычайно вязким и слаботемпературопроводным расплавом. При этом возникающие температурные неоднородности флуктуационного характера рассасываются медленно, поэтому из-за термогравитационной конвекции

нагретый расплав приходит в движение, что вызывает новые изменения температурного распределения и т.д. Периодические пульсации температуры приводят к пульсациям скорости роста кристаллов. В то же время, как показано в работах [5; 6], именно скорость роста является определяющей величиной, влияющей на результирующую силу, действующую на пузырек у фронта кристаллизации в вертикальном направлении. При некоторых значениях скорости, в общем случае большей, чем скорость вытягивания, захват пузырька предопределен, если только он не будет оторван от кристалла потоками расплава, текущими в горизонтальной плоскости. В этой плоскости скорости расплава определяются совместным действием как термогравитационной конвекции, так и вынужденной конвекции, обусловленной вращением кристалла. В связи с проблемой конвекции только в [5; 6] упоминалось о вихрях Тейлора в расплаве диоксида теллура. В других немногочисленных работах, в том числе и в самых современных [12], это явление либо вообще не было замечено (например, из-за конструкции теплового узла, возможно, не позволяющей визуально рассматривать поверхность расплава с кристаллом), либо ему не придали значения.

Вихри (неустойчивости) Тейлора наблюдаются при движении жидкости между коаксиальными цилиндрами [13]. При малых скоростях вращения жидкость образует коаксиальные линии тока. При возрастании скорости (измеряемой в безразмерных числах Тейлора) возникает движение нового типа. Оно самоорганизуется в вихри, в которых жидкость периодически движется то наружу, то внутрь в горизонтальных слоях. При дальнейшем увеличении числа до некоторых последовательных критических значений вихри сначала осциллируют с одной основной частотой, далее – с двумя, затем наступает хаотическое движение. Возникающие гидродинамические структуры можно наблюдать непосредственно в модельных жидкостях, содержащих взвешенные подкрашенные частицы. Для расплавов большинства веществ такие наблюдения невозможны в силу все той же малости чисел Прандтля. Действительно, температурные неоднородности в них быстро сглаживаются, и соответствующие разности температуры горячих и холодных участков поверхности не разрешаются по яркости глазом или оптической аппаратурой.

Диоксид теллура является в этом отношении редким исключением. На рис. 2 показана поверхность расплава с тонкой (диаметром 0,6 см) вращающейся затравкой. Съемка произведена в ростовой установке с расстояния 40 см с помощью цифровой видеокамеры, снабженной инфракрасным светофильтром (визуально картина потоков в тигле наблюдается весьма отчетливо). Случай соответствует начальному этапу разрачивания кристалла парателлуриата. Температура расплава на поверхности расплава колеблется от 1006 К (точка плавления) и примерно до 1040 К. Темные извилистые линии, проходящие на светлом фоне горячего расплава вокруг затравки, соответствуют потокам расплава с меньшей (на 10–20 К) температурой. Поскольку диаметр затравки мал, ее вращение не оказывает заметного влияния на потоки, обусловленные естественной

(термогравитационной) конвекцией. Вихрей Тейлора, как и других явлений самоорганизации расплава, нет. Картина соответствует числу Рейнольдса $Re = 42$, рассчитанному согласно приведенной в [13] формуле

$$Re = \omega R_k \times (R_T - R_k) / \nu, \quad (3)$$

где ω – угловая частота вращения кристалла, R_k и R_T – радиусы кристалла и тигля, ν – кинематическая вязкость. В описанном гидродинамическом режиме пузырьки могут как захватываться, так и не захватываться кристаллом. Решающим фактором в данном случае является скорость вытягивания.



Рис. 2. Картина гидродинамических потоков в тигле с расплавом диоксида теллура. Радиус кристалла $R_k = 0,3$ см. Радиус тигля $R_T = 5$ см. Скорость вращения $\omega = 1,36 \text{ с}^{-1}$

На рис. 3 представлена картина потоков расплава в тигле с уже подросшим до диаметра 3,6 см кристаллом. Она существенным образом изменилась – образовалась радиальная система потоков, замыкающихся на кристалле. При вытягивании були постоянного диаметра с постоянной скоростью в течение 10–20 ч угловые положения радиальных потоков практически не меняются, несмотря на то что скорости жидкости в потоках достаточно высоки и имеют порядок $1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Число Рейнольдса в рассматриваемом случае составляло $Re = 172$.

Данный тип самоорганизации расплава соответствует конвективным ячейкам Бенара, описанным в [13]. Вихрей Тейлора, как и в случае, изображенном на рис. 2, по-прежнему нет.

Опыты показывают, что в таком гидродинамическом режиме пузырьки почти всегда захватываются кристаллом – даже в случае очень низких скоростей вытягивания.



Рис. 3. Картина гидродинамических потоков в тигле с расплавом диоксида теллура при образовании конвективных ячеек Бенара. Радиус кристалла $R_k = 1,8$ см. Скорость вращения $\omega = 1,36$ с⁻¹

На рис. 4 представлена скачкообразно возникающая при увеличении радиуса кристалла до значения 2,9 см картина потоков расплава с двумя вихрями Тейлора. Вихри движутся в направлении вращения кристалла с угловой скоростью $\omega_v = 0,12$ с⁻¹.

Примечательно, что при постоянных диаметре и скорости вращения кристалла эта картина может оставаться неизменной в течение длительного времени – до 60 ч. Именно при такой конвекции с вихрями Тейлора объемы растущих кристаллов парателлурифта либо совсем не содержат пузырьков, либо содержат только небольшое количество (несколько штук) крупных – диаметром до 2 мм одиночных пузырей. Ни микропузырьков типичных размеров – 10–40 мкм, ни цепочек коагулировавших пузырьков в кристаллах не обнаруживается.

В рамках терминологии, принятой в работах по математическому моделированию роста кристаллов способом Чохральского, данный случай соответствует нестационарной, но регулярной конвекции, в то время как в первом случае мы имеем дело с нестационарной и нерегулярной конвекцией.

Таким образом, при выращивании парателлурифта из тигля радиусом 5 см вихри Тейлора для скорости вращения $\omega = 1,36$ с⁻¹ появляются при радиусе

кристалла $R_k = 2,9$ см и существуют в диапазоне радиусов $2,9 \leq R_k \leq 3,5$ см. Соответствующие числа Рейнольдса, рассчитанные согласно формуле (3), находятся в интервале значений 180–160. При дальнейшем увеличении радиуса кристалла ($R_k > 3,5$ см) система вихрей разрушается, и движение расплава вновь приобретает хаотический характер. Объемы кристаллов, образующиеся в условиях, соответствующих вихрям Тейлора, являются наиболее свободными от пузырьков. Это объясняется периодическими (с периодом 20–30 с) изменениями знака радиальной составляющей скорости потока расплава. Такие пульсации скорости препятствуют закреплению пузырьков на кристалле и приводят к их отрыву и выносу за пределы фронта кристаллизации.



Рис. 4. Вихри Тейлора в расплаве диоксида теллура. Радиус кристалла $R_k = 2,9$ см, скорость вращения $\omega = 1,36 \text{ с}^{-1}$

Выводы. Высокое значение критерия Прандтля $Pr = 4$ у расплава диоксида теллура определяет высокие амплитуды температурных флуктуаций вблизи фронта кристаллизации, связанные с нестационарной конвекцией. Соответствующие колебания скорости роста кристаллов парателлурифта приводят к захвату газовых пузырьков твердой фазой.

Полученные экспериментально значения электропроводности расплава диоксида теллура из-за своей малости не позволяют надеяться на эффективное подавление конвекции магнитным полем, успешно применяемое при выращивании некоторых полупроводниковых кристаллов.

С другой стороны, определенные режимы нестационарной, но регулярной конвекции могут и препятствовать такому захвату. В частности, при образовании системы вращающихся между тиглем и вращающимся кристаллом вихрей Тейлора, для диапазона чисел Рейнольдса $160 < Re < 180$, периодические изменения знака радиальной составляющей скорости потока расплава приводят к отрыву пузырьков от межфазной границы и к росту кристаллов, свободных от пузырьков.

Список литературы

1. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000.
2. Молчанов В.Я., Лютый В.М., Есипов В.Ф. и др. Акустооптический спектрофотометр изображений для астрофизических наблюдений // Письма в астрономический журнал. 2002. Т. 28, № 10. С. 788–795.
3. Смирнов Ю.М., Молчанов В.Я., Колесников А.И., Терентьев И.А., Ильин В.Е. Новые применения акустооптических устройств предъявляют новые требования к монокристаллам парателлурита // Физика кристаллизации. Тверь: ТвГУ, 2002. С. 9–17.
4. Виноградов А.В., Ломонов В.А., Першин Ю.А., Сизова Н.Л. Рост и некоторые свойства монокристаллов TeO_2 большого диаметра // Кристаллография. 2002. Т. 47, № 6. С. 1105–1109.
5. 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 парателлурита и исследование их свойств и структуры // Физика кристаллизации. Тверь: ТвГУ, 2002. С. 18–36.
6. Колесников А.И., Каплунов И.А., Терентьев И.А. Дефекты различных размерностей в крупногабаритных монокристаллах парателлурита // Кристаллография. 2004. Т. 49, № 2. С. 229–233.
7. Вильке К.–Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977.
8. Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава: конвекция и неоднородности. М.: Мир, 1991.
9. Ковалевский А.В. Электропроводность расплавленных хлоридов иттрия и редкоземельных элементов // Расплавы. 1988. Т. 2, вып. 4. С. 120–123.
10. Смирнов В.А., Старшинова И.В., Фрязинов И.В. Математическое моделирование процессов выращивания по Чохральскому // Математическое моделирование: Получение монокристаллов и полупроводниковых структур. М.: Наука, 1986. С. 54–55.
11. 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.
12. Kumaragurubaran S., Krishnamurthy D., Subramanian C., Ramasamy P. Growth of paratellurite crystals: effect of axial temperature gradient on the quality of the crystals. // J. Crystal Growth. 2000. V. 211. P. 276–280.
13. Хакен Г. Синергетика: Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1985.