

УДК 548.5

МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ В КРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНИЯ И ПАРАТЕЛЛУРИТА

**И.А. Каплунов, А.И. Колесников, А.Б. Долматов, О.И. Токач,
С.А. Третьяков, А.Н. Леванчук**
Кафедра прикладной физики

Интерференционными оптическими методами и методами рентгеноструктурного анализа определены величины механических напряжений в монокристаллах германия и парателлурифта, вызывающих вследствие эффекта фотоупругости локальные искажения волновых фронтов. Изучена дислокационная структура кристаллов вблизи оптических аномалий. Исследовано влияние высокотемпературного отжига на релаксацию напряжений в германии и парателлурифте.

Введение. Возникающие при выращивании кристаллов трехмерные дефекты кристаллической решётки – пузырьки, поры, включения посторонних фаз в силу своей соизмеримости с длинами волн света являются также и оптическими дефектами. Совокупности дефектов меньших размерностей – атомов примесей, вакансий, дислокаций, малоугловых границ, границ блоков – приводят к локальным неоднородностям диэлектрической проницаемости и также являются источниками различных оптических аномалий.

Для кристаллов многих веществ разработаны и применяются различные методы и аппаратура для оценки оптического качества материалов. Параметрами и свойствами, подлежащими определению, являются оптическое пропускание, показатели ослабления и рассеяния света, неоднородность показателя преломления $\Delta n/n$, искажения волновых фронтов $\Delta\lambda/\lambda$, свили (узкие локальные области с измененными показателями преломления).

Монокристаллы германия и парателлурифта относятся к важнейшим типам оптических материалов. Германий используется в качестве линз и входных окон объективов инфракрасной оптики (тепловизоров). Парателлурифт является самым эффективным акустооптическим материалом для создания модуляторов, дефлекторов и перестраиваемых фильтров излучения в диапазоне длин волн 0,35–5 мкм. Для обоих материалов проблема стабильного получения кристаллов с высокой оптической однородностью далека от разрешения [1-3].

Несмотря на существенные различия в физических свойствах и технологиях роста германия и парателлурифта способом Чохральского, многие закономерности в распределении структурных дефектов, ответственных за появление оптических аномалий, оказываются весьма сходными. Поэтому основной целью настоящей работы являлось установление связи между дислокационной структурой германия и парателлурифта, послеростовыми механическими напряжениями в этих кристаллах и характерными для них оптическими аномалиями. Используемая при этом общая методика исследований может быть полезной при решении задач повышения оптического качества кристаллов, выращиваемых способом Чохральского.

Анизотропия упругих свойств. Для точечных групп симметрии $m\bar{3}m$, к которой относятся кристаллы германия, и 422, к которой относятся кристаллы парателлурита, матрицы констант упругой податливости S_{ij} имеют соответственно вид [4]:

$$\text{Ge: } \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix} \quad (1) \quad \text{TeO}_2: \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Выражения для модулей Юнга в направлениях, определяемых направляющими косинусами l_1, l_2, l_3 , для германия и парателлурита имеют соответственно вид:

$$E_{l_1 l_2 l_3}^{-1} = s_{11} + 2 \cdot \left(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2} s_{44} \right) \cdot (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2); \quad (3)$$

$$E_{l_1 l_2 l_3}^{-1} = (l_1^4 + l_2^4) s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_1^2 l_2^2 (2s_{12} + s_{66}) + l_3^2 (1 - l_3^2) (2s_{13} + s_{44}). \quad (4)$$

Согласно выражениям (3) и (4), с использованием численных значений S_{ij} , взятых из [5], в настоящей работе построены характеристические поверхности модулей Юнга для германия и парателлурита (рис. 1).

Анализ представленных зависимостей показывает, что германий в силу своей кубической структуры проявляет значительно меньшую анизотропию упругих свойств, чем парателлурит. Действительно, максимальное значение модуля Юнга для германия отличается от минимального всего в полтора раза, в то время как для парателлурита это отношение необычно велико: модуль Юнга в направлении [110] почти в 13 раз больше, чем в направлении [100]. Такие различия в анизотропии жесткости структур исследуемых кристаллов отчетливо проявляются в наличии в парателлурите свилей. В кристаллах германия оптические аномалии имеют менее выраженный характер, но зато и большую протяженность.

Хотя значения констант упругой жесткости C_{ij} у германия в среднем в два раза выше, чем у парателлурита ($1 \cdot 10^{12}$ и $5 \cdot 10^{11}$ дин·см⁻² соответственно), и температурные градиенты при выращивании кристаллов германия в среднем в два раза больше, чем при выращивании (20 и 10 К·см⁻¹ соответственно), но производные от констант жесткости по температуре ($\partial C_{ij} / \partial T$) для германия на порядок ниже, чем для парателлурита. Поэтому значения остаточных термоупругих напряжений, найденные в настоящей работе, оказываются в среднем очень близкими у кристаллов обоих типов.

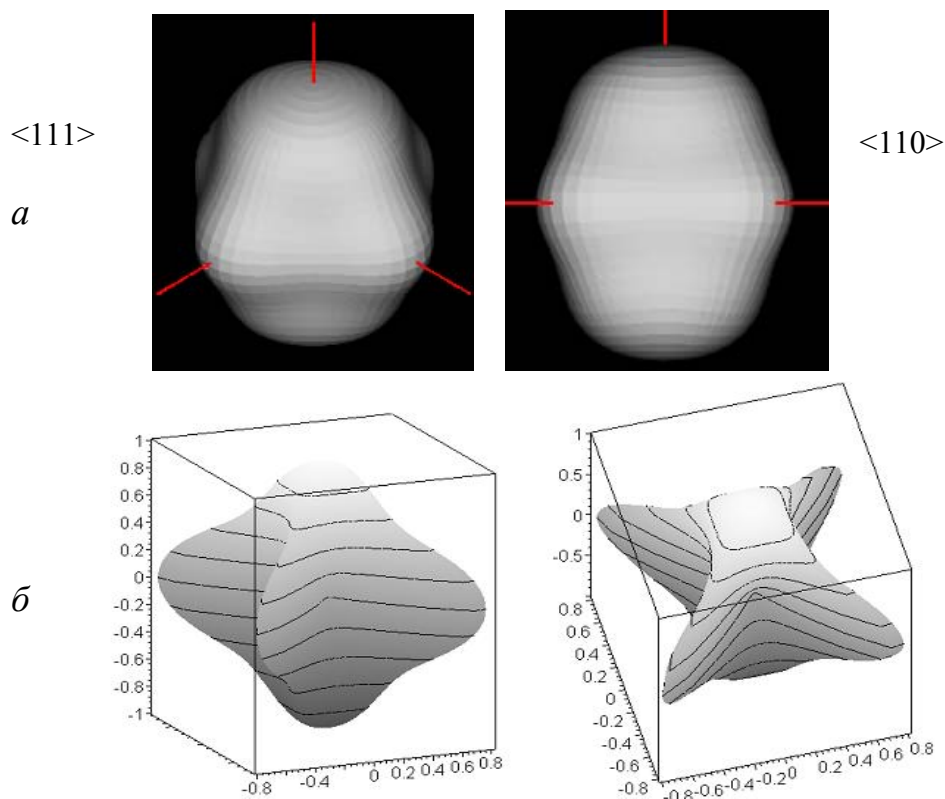


Рис. 1. Характеристические поверхности модуля Юнга для кристаллов германия (а) и парателлуриита (б)

Необходимо отметить еще одно важное обстоятельство. Из теории известно условие выращивания ненапряженных кристаллов [6], заключающееся в постоянстве осевого температурного градиента

$$\partial^2 T / \partial^2 Z = 0. \quad (5)$$

При реализации на практике способа Чохральского для любых кристаллов это условие никогда строго не выполняется. По-видимому, оно не выполняется в случаях германия и парателлуриита с качественной стороны примерно одинаковым образом.

Дислокационная структура. На рис. 2 показана протравленная поверхность образца толщиной 3,5 мм, вырезанного из монокристалла германия диаметром 55 и высотой 300 мм. Для выявления и подсчета дислокаций он исследовался методом селективного химического травления. Другой точно такой же образец, являющийся продолжением вниз по кристаллу первого образца и полученный при разрезании кристалла перпендикулярно оси роста [111], использовался при проведении исследований оптических аномалий и влияния отжига на релаксацию механических напряжений. Очевидно, что распределения дислокаций и оптических аномалий в обоих образцах были изначально практически одинаковыми.

Дислокационное травление позволило условно выделить в образцах четыре области, отличающиеся характером дефектов и средней плотностью дислокаций.

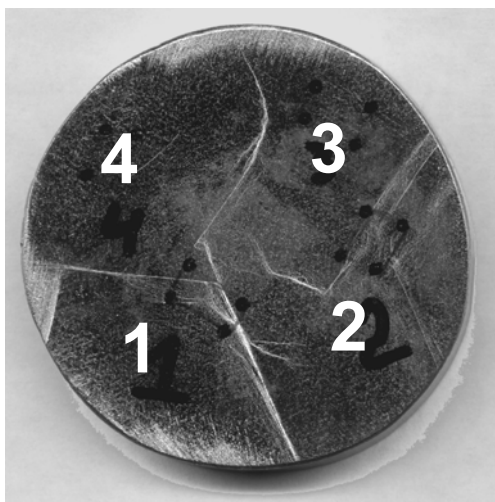


Рис. 2. Поверхность образца монокристалла германия диаметром 55 мм, с четырьмя выделенными областями. Плоскость среза – (111)

Области 1 и 2 характеризуются наличием разветвленных малоугловых границ (в области 1 – более высокая концентрация малоугловых границ). Области 3 и 4 характеризуются наличием относительно равномерно распределенных дислокаций с различной их плотностью: в области 3 – $(1,5-3,0) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$; в области 4 – $(0,5-1,0) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Из кристалла парателлурифта диаметром 75 мм, выращенного в направлении [110], был вырезан перпендикулярно оси роста образец толщиной 10 мм, содержащий оптические аномалии – свили. Этот образец также был разрезан на две одинаковые части по плоскости, перпендикулярной оси були. Один из образцов был подвергнут селективному химическому травлению с целью выявления дислокаций, а другой использовался для оптических и рентгеноструктурных исследований.

На рис. 3 показан участок протравленной поверхности кристалла парателлурифта, находящийся вдали от оптических аномалий и характеризуемый средней плотностью дислокаций – $3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

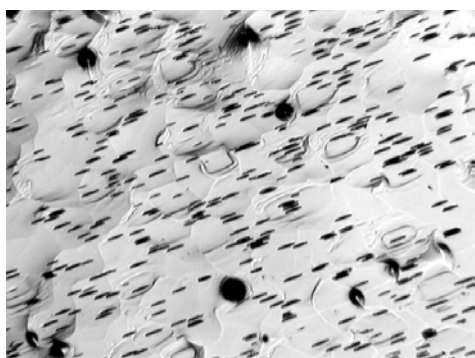


Рис. 3. Дислокационные ямки травления участка поверхности кристалла парателлурифта с плотностью дислокаций $3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, близкой к средней по образцу. Плоскость среза – (110)

Оптические аномалии. Интерферометрические исследования образца германия на проход проводились на ИК-интерферометре IR-80, построенном по схеме Тваймана-Грина с контрольной длиной волны 10,6 мкм. Визуализация интерферограмм осуществлялась с помощью пировидикона с последующим вводом массива интенсивностей в ПЭВМ.

На рис. 4 приведена интерференционная картина при контроле на проход области, соответствующей области 1 на рис. 2 с максимальной плотностью дислокаций (10^5 см^{-2}) и максимальной концентрацией малоугловых границ.

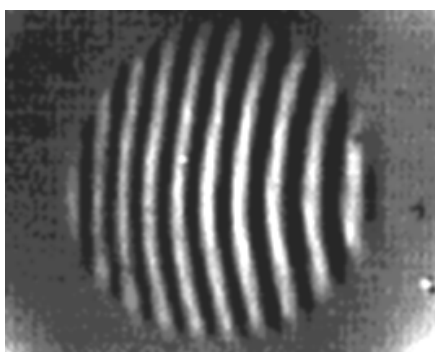


Рис. 4. Интерферограмма области германия с высокой плотностью дислокаций, полученная на проход при длине волны излучения $\lambda = 10,6$ мкм

Анализ результатов показывает, что среднеквадратическая деформация волнового фронта (RMS) составляет $0,115\lambda$, а полный размах (ΔN) – $0,40\lambda$. Оптическая неоднородность (Δn) в представленном образце меняется монотонно и определяется по полному размаху (ΔN) зональной ошибки

$$\Delta n = -\frac{\lambda}{h} \Delta N, \quad (6)$$

где h – толщина образца. Значение оптической неоднородности в области 1 составило $\Delta n = 2,1 \cdot 10^{-2}$. В областях 2, 3 и 4 аналогичные эксперименты дали $\Delta n = 1,5 \cdot 10^{-2}$; $9 \cdot 10^{-3}$ и $7,2 \cdot 10^{-3}$.

При исследовании оптических аномалий в парателлурите применялась другая оптическая схема. Образец помещался в расширенный коллиматором пучок света с длиной волны $\lambda = 0,63$ мкм, излучаемого трехчастотным гелий-неоновым лазером ЛГ-126. Полученное на экране изображение проекции образца фиксировалось цифровой видеокамерой. На рис. 5 показан образец кристалла парателлурита с крупной свилью, проходящей в направлении [001]. в правом верхнем углу образца – серия мелких свилей, также проходящих в направлении [001].

На первом образце парателлурита, подвергнутом дислокационному травлению, было найдено место, соответствующее области свили, обнаруженной оптически во втором образце. На рис. 6 показано распределение дислокаций в области, содержащей свиль, и вдали от нее. Оказалось, что с точки зрения дислокационной структуры, свили в парателлурите представляют собой узкие (шириной 100-150 мкм) области с плотностью дислокаций, на 1-2 порядка превышающей среднюю по кристаллу.

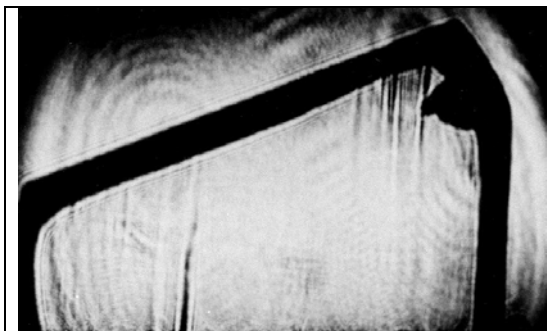


Рис. 5. Крупная свиль и серия мелких свилей в кристалле парателлурифта, ориентированных в направлении [001]. Направление наблюдения – [110]

Эта интерпретация отличается от данных работы [7], согласно которой оптические дефекты такого рода считаются проявлением блочности. Отметим, что рентгеновские исследования, проведенные в настоящей работе, не выявили разориентации решетки по разные стороны от свилей в пределах погрешности измерений 20".

Расчеты механических напряжений σ_{kl} в германии и парателлурифте, основанные на полученных экспериментально значениях вариаций показателей преломления Δn , производились по формуле

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right) = \Delta\beta_{ij} = \pi_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (7)$$

где β_{ij} – компоненты тензора диэлектрической непроницаемости, π_{ijkl} – компоненты тензора четвертого ранга пьезооптических коэффициентов.



Рис. 6. Распределение дислокаций в области, содержащей свиль, и вдали от нее в кристалле парателлурифта

Значения π_{ijkl} взяты из работы [5]. Опуская довольно громоздкие математические выкладки, приведем результаты расчетов напряжений для обоих материалов.

Германий. Максимальные значения механических напряжений в областях с наихудшей оптической однородностью составили 40-50 кгс/мм² в областях с максимальными концентрациями малоугловых границ и с максимальной плотностью дислокаций (порядка 10⁵ см⁻²). Минимальные значения механических напряжений 5 - 7 кгс/мм² наблюдаются в областях с максимальной оптической однородностью и минимальной плотностью

дислокаций (порядка $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$), в которых отсутствуют малоугловые границы.

Парателлурит. Центральные области кристаллов сжаты, периферийные – растянуты. Значения напряжений в этих областях лежат в интервале 10^{-2} - 10^{-1} кгс/мм². В областях оптических аномалий – свилей, а также в областях с максимальной аномальной оптической двуосностью, соответствующей углу между наведенными осями $\sim 1^\circ$, напряжения достигают значений 1-10 кгс/мм².

Анализ искажений параметров кристаллической решетки с помощью рентгеновского дифрактометра. Исследования отклонений параметров решетки Δd_{hkl} кристаллов германия и парателлурита производились методом Дебая-Шеррера на дифрактометре ДРОН-3М. Пробы из различных областей кристаллов выделялись путем механического выкалывания, после чего измельчались в порошок. Использовалась линия $K\alpha$ характеристического излучения рентгеновской трубки с железным анодом (длина волны излучения $\lambda = 1,937 \text{ \AA}$). При вычислениях использовались значения нормальных межплоскостных расстояний d_{hkl} для германия и парателлурита, приведенные в работе [5].

Дифференцирование по углу θ формулы Вульфа-Брэгга ($m\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$) дает для величины углового отклонения дифракционного пика $d\theta_{hkl}$ от его нормального значения θ_{hkl} следующее выражение:

$$d\theta_{hkl} = -\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \frac{m\lambda}{\sqrt{4d_{hkl}^2 - (m\lambda)^2}}, \quad (8)$$

где m – порядок отражения. Поскольку отношение $\Delta d/d$ есть деформация ε , напряжение ($\sigma = E\varepsilon$) можно найти по величине отклонения положения пика $d\theta_{hkl}$ от значения θ_{hkl} , характерного для идеального материала:

$$\sigma_{hkl} = -\frac{E_{hkl}}{d\theta_{hkl}} \frac{\sqrt{4d_{hkl}^2 - (m\lambda)^2}}{m\lambda}. \quad (9)$$

По формуле (9) вычислялись значения механических напряжений в кристаллах германия и парателлурита как до, так и после отжига. На рис. 7 приведена дифрактограмма порошка германия, полученного из области 1 кристалла. На такие дифрактограммы накладывались кривые, построенные для идеальной решетки материала.

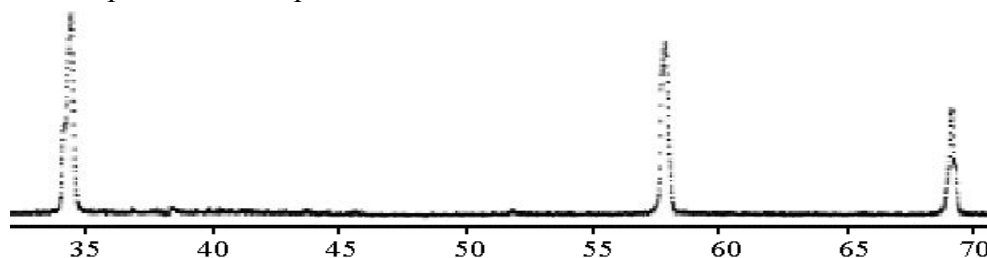


Рис. 7. Дифрактограмма порошка германия. Излучение Fe $K\alpha$

Влияние отжига на механические напряжения. С целью частичного снятия механических напряжений производился высокотемпературный отжиг монокристаллов. Кристаллы германия отжигались при температуре 870 °С в течение 42 ч; кристаллы парателлурита отжигались при температуре 700 °С в течение 48 ч.

После охлаждения из кристаллов снова брались пробы материала в тех же самых местах, что и до отжига. Полученные дифрактограммы сравнивались с дифрактограммами порошков до отжига. Влияние отжига на положения соответствующих пиков, как для германия, так и для парателлурита было достаточно заметным. Несмотря на общее снижение средних напряжений в кристаллах (в германии – на 20-50 %, в парателлурите – на 10 %), для некоторых кристаллографических направлений напряжения возрастали, а в отдельных случаях даже меняли знак. В качестве примера на рис. 8 представлены участки дифрактограмм порошка германия из области 4, соответствующие отражению (111). Хорошо видно, что напряжения растяжения вдоль пространственной диагонали куба после отжига только увеличились. Расчеты по формуле (9) дают значения $\sigma_{111} = -28$ до и $\sigma_{111} = -43$ кгс/мм² после отжига.

Более типичный результат отжига, заключающийся в равномерном снижении напряжений растяжения, представлен на рис. 9.

Аналогичные измерения были произведены с порошками из кристаллов парателлурита, взятыми из областей со свиями и из оптически-неоднородных областей.



Рис. 8. Дифрактограмма монокристалла германия; область 4, пик (111)

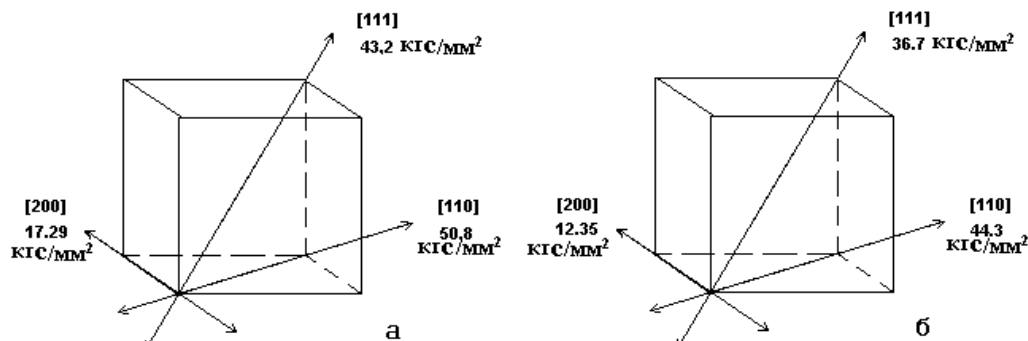


Рис. 9. Распределения напряжений в решетке германия (область 1) до (а) и после отжига (б)

Заключение. Средние значения остаточных механических напряжений в объемах кристаллов германия и парателлурида с максимальными вариациями показателя преломления близки и лежат в пределах 1-10 кгс/мм². Благодаря меньшей анизотропии упругих свойств оптические неоднородности в германии имеют менее выраженный характер, но распространяются на более протяженные области по сравнению с парателлуридом, где неоднородности резко проявляются в виде свилей.

Свилей в парателлуриде – это не границы блоков, а узкие (шириной 100-150 мкм) области локально сжатого или растянутого материала с плотностью дислокаций на два порядка больше, чем в среднем по кристаллу.

Максимальные (по искажениям волновых фронтов) оптические аномалии фиксируются у кристаллов обоих типов в областях с максимальной плотностью дислокаций (10^5 - 10^6 см⁻²), причем в германии в этих областях велика и концентрация малоугловых границ. Минимальные оптические аномалии характерны для областей кристаллов с малой плотностью дислокаций (10^3 - 10^4 см⁻²). Дополнительный высокотемпературный отжиг приводит к существенному (до 50 %) снижению напряжений в германии и слабо влияет на уменьшение напряжений в парателлуриде (до 10 %). По-видимому, это связано с затрудненным механизмом скольжения и с закреплением дислокаций на других дефектах – в первую очередь на примесных атомах, концентрации которых в парателлуриде на 2-3 порядка выше по сравнению с легированным германием.

Литература

1. Каплунов И.А., Смирнов Ю.М., Долматов А.Б., Колесников А.И. Монокристаллы германия для инфракрасной техники: выращивание, дефекты структуры и оптические характеристики // Перспективные материалы. 2003. № 4. С. 35-41.
2. Каплунов И.А., Колесников А.И. Влияние характеристик германия на рассеяние ИК излучения. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 2. С. 14-19.
3. Колесников А.И., Каплунов И.А., Терентьев И.А. Дефекты различных размерностей в крупногабаритных монокристаллах парателлурида // Кристаллография. 2004. Т. 49, № 2. С. 229-233.
4. Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. Современная кристаллография. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. Т. 4. С. 61.
5. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В. и др. Акустические кристаллы. Справочник. М.: Наука, 1982.
6. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 3.
7. Виноградов А.В., Ломонов В.А., Першин Ю.А., Сизова Н.Л. Рост и некоторые свойства монокристаллов TeO₂ большого диаметра // Кристаллография. 2002. Т. 47, № 6. С. 1105-1109.