

УДК 548.54+548.55

МОРФОЛОГІЯ МОНОКРИСТАЛІВ ПАРАТЕЛУРИТУ ТА ЇЇ ЗВ'ЯЗОК З УМОВАМИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Турок І.І., Пуга П.П.

Інститут електронної фізики Національної академії наук України

вул. Університетська, 21, Ужгород, 88016

E-mail: iep@iep.uzhgorod.ua

Процес кристалізації – це найбільш яскраво виражене серед процесів неживої природи саморегульоване явище, коли кристал, один раз виникнувши, росте за законами взаємодії з середовищем. Він пристосовується до умов вирощування, змінюючи у відповідності з цим свою форму, утворюючи майже досконалі або, отруюючись домішками, аномальні, потворні форми. Кристал розгалужується, відокремлюючи дрібні частинки (центри кристалізації), які в сприятливих умовах утворюють нові кристали, дає складні агломерати, підкорюючись законам колективного росту, зароджується, розвивається та старіє, нагромаджуючи напруги, а також розтріскується – як у процесі кристалізації, так і при дії різних факторів. В умовах вільної кристалізації, коли навколо кристала є надлишок живлення розплавом, він росте в міру своєї потреби, реалізуючи свою схильність до самоогранення [1]. Однією з особливостей вимушеної форми росту кристалів є пригнічення спрямованості до самоогранення за рахунок обмеження його живлення розплавом. При кристалізації з розплавом підживлення кристала здійснюється тільки з одного боку і обмежене ізотермою плавлення (кристалізації). На сьогодні саме методи вирощування монокристалів з вимушеною формою росту мають найбільш широке застосування. Цими методами отримують практично всі напівпровідникові кристали та значну частину кристалів п'єзоелектричних, сегнетоелектричних і оптичних. Ми дослідили деякі особливості вирощування монокристалів парателуриту TeO_2 методом Чохральського в кристалографічному напрямку [110] і встановили певні закономірності їх морфології та дислокаційної структури, оскільки реальна структура монокри-

стала тісно пов'язана з умовами його росту і найбільш наочно відображається в макроморфології. Вирощування кристалів проводили з платинових тиглів із швидкостями 0,7-2,0 мм/год. Температурні градієнти в зоні кристалізації змінювали співвідношенням потужностей нагрівання двозонної печі опору, а також положенням тигля з розплавом у кристалізаційному вузлі щодо ізотерми кристалізації.

Вивчення макроморфології дозволяє встановити зв'язок структурної будови кристала з параметрами ростового середовища і насамперед – з переохолодженням та температурними градієнтами в зоні кристалізації. Відомо, що для одержання кристала з постійним перерізом необхідно, щоб інтенсивність теплообміну через фронт кристалізації відповідала інтенсивності теплообміну за рахунок кристалізації речовини (виділення прихованої теплоти кристалізації), тобто швидкість кристалізації V визначається співвідношенням :

$$V = \kappa \frac{dT/dL}{\Delta H \rho},$$

де κ – питома теплопровідність речовини, dT/dL – аксіальний температурний градієнт поблизу фронту кристалізації, ΔH – ентальпія плавлення речовини, ρ – її густина [2].

З наведеного рівняння слідує, що швидкість кристалізації конкретної речовини прямо пропорційна градієнту температури в зоні росту. З урахуванням конкретних, констант для парателуриту (коефіцієнт пропорційності становить 0,793 мм/год·К) слідує, що принципово його можна вирощувати з швидкостями до 8 мм/год при градієнті температури 10 К/мм. На практиці завжди шу-

кають розумне співвідношення цих величин, беручи за критерій якість кристала. Зазначимо, що саме температурні градієнти (аксіальний та радіальний) визначають область та величину переохолодження розплаву в зоні кристалізації. Нами встановлено, що мінімальний аксіальний градієнт температури, при якому ще можливий задовільний ріст кристала парателуриту, становить 1,5 К/мм. Його подальше зменшення недоцільне, оскільки провокує початок дендритної кристалізації і супроводжується його асиметричним ростом внаслідок «підмерзання» розплаву. Одержання кристалів парателуриту при градієнтах 1,5–2,5 К/мм викликає появу в його об'ємі смуг концентраційного переохолодження, а фронт кристалізації набуває коміркової структури (Рис.1.). Треба сказати, що комірковий ріст кристала є наслідком дії зони концентраційного переохолодження розплаву, а рівність температурних градієнтів у розплаві і над ним якраз є критичною умовою його виникнення [3]. При умові, що аксіальний градієнт температури в розплаві вищий, ніж над ним, спостерігається дендритна кристалізація.

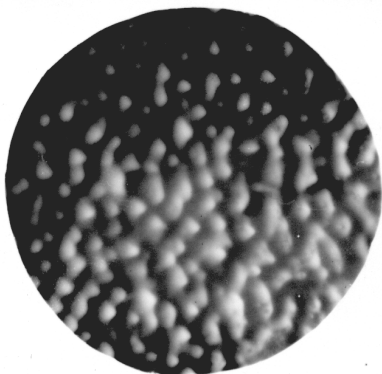


Рис. 1. Коміркова структура кристала парателуриту в площині {110} (збільшення $\times 240$).

Особливе місце в процесі вирощування монокристалів займає початкова його фаза – стадія затравлення на монокристалічну затравку, оскільки саме цей етап в основному визначає надалі структурну досконалість одержуваних кристалів. Важливу роль у формуванні кристалічної структури на початковій стадії кристалізації відіграє температура розплаву. Зрозуміло, що при введенні в перегрітий розплав затравочного кристала

останній просто розплавиться і подальша кристалізація припиниться. Протилежне явище ми спостерігатимемо при контакті затравочного кристала з переохолодженим розплавом.. Слід зазначити, що розплаву діоксиду телуру властиве значне переохолодження (зрозуміло, що без контакту з його кристалічною фазою), яке може становити кілька десятків градусів. Введення затравочного кристала в переохолоджений розплав ініціює початок кристалізації, і, залежно від ступеня переохолодження розплаву, вона носитиме різний характер. При достатньо значному переохолодженні можлива навіть спонтанна кристалізація, що викличе часткове “підмерзання” розплаву в тиглі. Нами досліджено особливості кристалізації парателуриту при такій проміжковій величині переохолодження розплаву між цими двома критичними станами, тобто коли область переохолодження незначна. У цьому випадку навколо затравочного кристала є вдосталь живильного (переохолодженого) розплаву, що дозволяє майже вільний його ріст у тангенціальному напрямку. Таке явище спостерігається і у випадку утворення в приповерхневих шарах розплаву діоксиду телуру кільцеподібних зон з практично нульовим температурним градієнтом [4]. При розрощуванні кристалу до внутрішньої границі такої зони починається його різке тангенціальне розширення з кутом конуса розрощування, близьким до 180° . Сам процес настільки динамічний, що в багатьох випадках на цій поверхні монокристала було виявлено дзеркально гладкі ділянки граней {110} (Рис.2.).

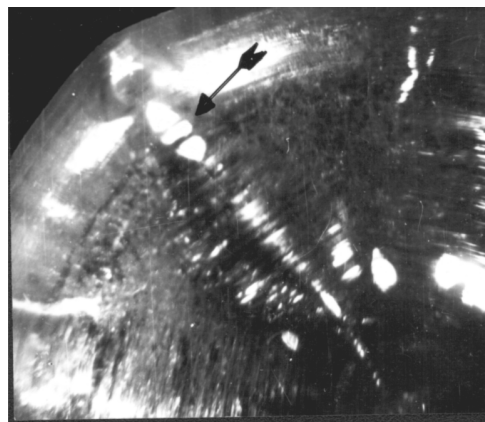


Рис. 2. Ділянки граней {110} на конусній частині кристала (вигляд згори).

Аналогічний ефект спостерігався і при введенні затравочного кристала в переохолоджений розплав. Виявилося, що, незважаючи на практично рівномірний розподіл його переохолодження, тангенціальна швидкість кристалізації суттєво залежить від кристалографічного напрямку. У всіх випадках максимальна швидкість росту кристала була в напрямку $[1\bar{1}0]$, мінімальна – в напрямку $[001]$, причому зі зменшенням ступеня переохолодження розплаву різниця в швидкостях росту вздовж цих взаємоперпендикулярних напрямків зменшується. Так, при оціночній величині осевого росту 2,5 мм радіус монокристала (величина, співмірна з тангенціальною швидкістю росту) в різних кристалографічних напрямках становив: $[1\bar{1}0]$ – 11,1 мм; $[101]$ – 9,7 мм; $[001]$ – 7,5 мм.

Проведені розрахунки показали, що згаданий приріст кристала в 2,5 мм (ділянка кристала з різким розширенням мала діаметр 24 мм, а його повний діаметр становив 40 мм) було досягнуто за рахунок витягування – 0,5 мм, за рахунок падіння рівня розплаву – 0,2 мм і за рахунок переміщення ізотерми кристалізації зверху вниз – 1,8 мм. Таким чином, при вирощуванні кристалів парателуриту, залежно від величини переохолодження розплаву тангенціальна швидкість кристалізації може в десятки разів перевищувати реальну швидкість витягування кристалу. Осьова швидкість (на початковій стадії росту) може перевищувати реальну в декілька разів, і основною її рушійною силою є переміщення ізотерми кристалізації за рахунок зростання тепловідводу з боку затравочного кристала.

Аналіз перерізів конусної частини монокристала від місця затравлення показав, що їх форма в процесі росту трансформується від шестикутної зірки через неправильний шестикутник до правильного кола (Рис.3.). При цьому гострі кути як зірки, так і шестикутника зникають зі зменшенням ступеня переохолодження розплаву, про що свідчить зменшення кута конуса розрощування монокристала. Згодом ділянки граней $\{1\bar{1}0\}$ на його конусній частині зменшуються, перетворюючись у псевдограні та псевдорєбра. І, починаючи з певного моменту, переріз монокристала набуває форми кола, оскільки елементи огранки частково формуються лише в тих його місцях, де між ізотермою кри-

сталізації і власне кристалом існує область переохолодженого розплаву [1]. При такому перерізі на конусній частині кристала парателуриту чітко виявляються дві діаметрально протилежні доріжки граней $\{1\bar{1}0\}$ і чотири менш рельєфні – $\{101\}$. На циліндричній частині останні продовжують проявлятися у вигляді штрихування, тоді як ділянки граней $\{1\bar{1}0\}$ в місцях навіть незначного переохолодження кристалу існують у вигляді невеликих дзеркально гладких площин.

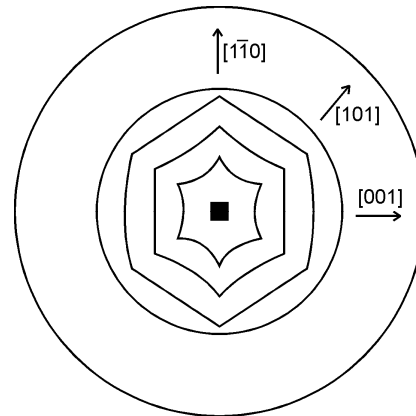


Рис. 3. Трансформація перерізу конусної частини кристала парателуриту.

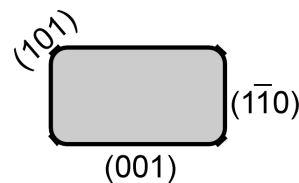


Рис. 4. Виродження кристалографічних граней типу $\{101\}$ при низьких температурних градієнтах.

Як видно з наведеного прикладу, зміна теплових умов кристалізації викликає відхилення перерізу кристала від круглого внаслідок анізотропії швидкостей росту окремих граней, появи на зливку морфологічних особливостей та елементів чіткої огранки. Відповідно змінюючи технологічні умови вирощування, можна сприяти появі певних граней, оскільки у звичайних умовах найбільш швидкоростучі грані кристала викинюються і він перетворюється в багатогранник, обмежений найбільш повільноростучими гранями. Зауважимо, що зменшення температурних градієнтів у зоні кристалізації сприяє існуванню областей пере-

оохолодження розплаву, а, отже, і формуванню вільних поверхонь кристалізації або так званих гранних форм. У процесі досліджень нам вдалося реалізувати достатньо різноманітні гранні форми, які й визначали габітус кристалів парателуриту в різних умовах кристалізації. Так, було створено умови, при яких переріз кристалу був близький до прямокутного (мінімальні температурні градієнти, граничним значенням їх був початок коміркового росту). Одержані монокристали мали чітко виявлені грані $\{1\bar{1}0\}$ і $\{001\}$. Оскільки перші в цих умовах виявилися більш швидкоростучими, то грані $\{001\}$ чіткіше сформовані і мають більшу площу (Рис.4.). Вони розділені вузькою криволінійною поверхнею, розміщеною по всій довжині кристала, на якій спостерігаються псевдограні $\{101\}$ у формі вузьких (~1 мм) доріжок з ступінчастим штрихуванням.

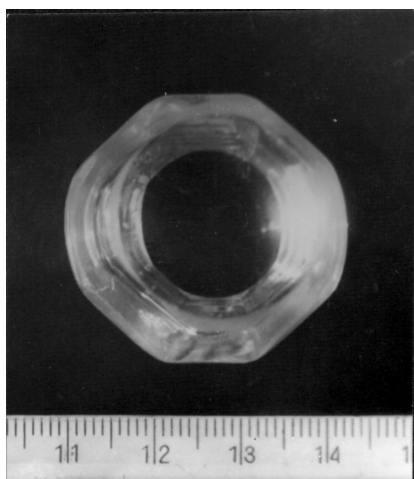


Рис. 5. Вигляд монокристала парателуриту вздовж осі росту.

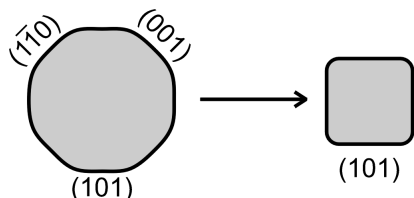


Рис. 6. Виродження кристалографічних граней типу $\{101\}$ і $\{1\bar{1}0\}$ при зменшенні перерізу кристала.

У деяких експериментах було досягнуто умов кристалізації, при яких швидкості росту граней $\{1\bar{1}0\}$, $\{101\}$ і $\{001\}$ були при-

близно рівними. У результаті монокристал мав восьмикутний переріз, а згадані грані мали практично рівну площу (Рис.5). Зменшення перерізу кристала за рахунок збільшення температури розплаву в процесі вирощування викликало трансформацію його перерізу з шестикутника до майже правильного квадрату (Рис.6). Очевидно, що свій вклад у температурний баланс на фронті кристалізації також вніс тепловідвід з масивного тіла кристала, оскільки в цьому випадку було реалізовано умови, при яких швидкість кристалізації в напрямках $[1\bar{1}0]$ та $[001]$ була максимальна. Тому кристалографічні грані в цих напрямках майже зникли, залишивши домінуючими грані $\{101\}$, що повністю відповідає умові виродження швидкоростучих граней.



Рис. 7. Кристал парателуриту зі спотвореною формою.

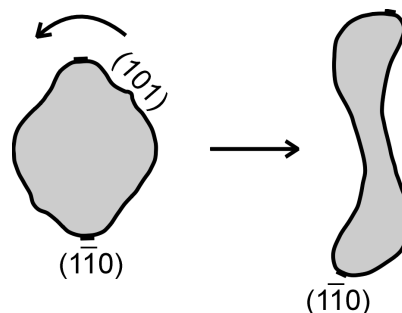


Рис. 8. Зміна перерізу кристала парателуриту зі спотвореною формою у процесі витягування. Стрілкою показано напрямок обертання кристала.

Особливе місце при вивченні морфологічних особливостей займають кристали

парателуриту зі спотвореною формою. Це явище спостерігається, коли в процесі кристалізації вимушена конвекція розплаву переважає над термогравітаційною [5]. У таких випадках кристал росте у вигляді “свердла”, йому майже не властиві гранні форми, а зовнішня частина обмежена лише криволінійними поверхнями (Рис.7). Для парателуриту найбільш розвинутими є грані {110}, дорожка граней {101} спостерігається на поверхні кристала тільки на конусній його частині. У процесі кристалізації більший розвиток кристал отримує в кристалографічному напрямку $[1\bar{1}0]$, починає виявлятися ексцентриситет його перерізу і в нижній частині він набуває вигляду дволопастевої мішалки (Рис. 8). При дослідженні дислокаційної структури такого кристала було виявлено, що ямки травлення (у вигляді ромба, більша діагональ якого збігається з кристалографічним напрямком $[1\bar{1}0]$), у нижній частині кристалу були повернуті відносно ямок травлення на верхньому його перерізі. Так, при віддалі між досліджуваними поверхнями 35 мм цей кут повороту становив майже 30° . Це дало можливість допустити, що вздовж напрямку росту кристала відбувається гвинтова деформація, в результаті чого кристал і набуває вигляду свердла. Кристалографічні дослідження підтвердили факт прогину кристалографічної площини вздовж кристала,

тобто в процесі кристалізації відбувається зсув кристалічних шарів один відносно одного. Це, ймовірно, є наслідком обертання кристала, оскільки цей зсув якраз визначається напрямком його обертання.

Дослідження дислокаційної структури кристалів парателуриту (діаметр 10-40 мм) методами селективного травлення показало, що в якісних кристалах густина дислокацій лежить у межах $10^2 - 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Література

1. Процессы реального кристаллообразования.– М.: Наука, 1977. -235 с.
2. Головей М.И., Турок И.И., Пекарь Я.М., Шпырко Г.Н. Синтез шихты и выращивание монокристаллов парателлурита.// Рост и свойства кристаллов, Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1980, вып. 6, стр.111-114.
3. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. М: Высшая школа, 1975.- 326 с.
4. Turok I., Holovei V., Holovei M. et al. Int. Conf. “Advanced Materials”, abstracts, Ukraine, Kiev, 1999, p.117.
5. Винокуров В.А., Мундус-Табакаев А.Ф. Исследование процессов термогидродинамики при выращивании кристаллов парателлурита.// Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск: Наука, 1981, стр.154-157.

MORPHOLOGY OF PARATELLURITE SINGLE CRYSTALS AND ITS RELATIONSHIP WITH CRYSTALLIZATION CONDITIONS

I.I.Turok, Puga P.P.

Studies of morphology of paratellurite crystals depending on their growth conditions are reported. The specific features of formation of the single crystal conic part at slight overcooling of tellurium dioxide melt are elucidated. An essential anisotropy of crystallization rates in tangential direction is shown as well as the effect of heat removal from the crystallization front on the axial increment value. Experimentally crystals with pronounced crystallographic faces were grown as well as distorted paratellurite crystals. Crystallographic plane bending along the crystal axis is observed as a result of shift of adjacent crystal layers.