

УДК 548.4+548.55

ГАЗОВІ ВКЛЮЧЕННЯ В КРИСТАЛАХ ПАРАТЕЛУРИТУ

Турок І.І.

*Інститут електронної фізики Національної академії наук України
вул.Університетська, 21, Ужгород, 88016*

E-mail: iep@uzhgorod.ua

Однією з найбільш характерних макронеоднорідностей структури кристалів парателуриту, що одержують витягуванням з розплаву за методом Чохральського є газові включення. На наш погляд, це пов'язано з фізико-хімічними властивостями розплаву діоксиду телуру, зокрема з його особливістю розчиняти значні кількості газоподібних речовин. Вони можуть бути присутні в розплаві внаслідок розкладу неконтрольованих домішок в вихідній речовині (хлориди), наявності пари легколетучих домішок (домішки з відносно високим тиском пари), проміжкових продуктів хімічної взаємодії реагентів, що застосовуються при синтезі вихідного діоксиду телуру (оксихлориди), тощо. Особливу роль у цьому випадку відіграє високий вміст СІ-іону (особливо чистий реактив марки ОСЧ 7-4 виробництва хімзаводу "Красный химик" може містити до соті долі масового процента). Вищезгаданий іон в комбінації з іоном телуру утворює широкий спектр хлоридів та оксихлоридів, які при нагріванні розкладаються з утворенням ряду газоподібних продуктів [1]. Всі ці газоподібні речовини в процесі кристалізації під дією сил гідростатичного виштовхування виділяються з розплаву і переміщуються до його поверхні. При цьому вони підхоплюються потоками розплаву, а частина з них доставляється до фронту кристалізації, де захоплюється поверхнею кристалу або відштовхується фронтом подібно домішкам з коефіцієнтом сегрегації менше одиниці. Виходу газоподібних продуктів з розплаву

перешкоджає також відносно висока в'язкість (23 сПуаз) розплаву діоксиду телуру [2].

У відповідності з дослідженнями С.Міядзави [3,4], вирішальною умовою формування в об'ємі кристалу газової бульбашки є наявність опуклого в розплав фронту кристалізації, причини захоплення якої з часом піддає сумніву І.Фольдварі з співробітниками [5]. Для уточнення цих умов нами проведено серію процесів вирощування кристалів парателуриту при різній формі фронту кристалізації. Дослідження показали, що бульбашки присутні не тільки в безпосередній близькості від смуг росту (т.з. "зонна структура"), але й на прозорих його ділянках. Зазначимо, що у всіх випадках їх розміри і розміщення в об'ємі кристала знаходяться в повній залежності від швидкісних (обертання та витягування) умов вирощування, а також визначаються формою фронту кристалізації. Так захопленню газових бульбашок центральною частиною кристала сприяє опуклий в розплав фронт кристалізації, який спостерігається при відносно невисоких (~15 об/хв) швидкостях обертання. Область з максимальною густиною газових включень розміщується в напрямку вісі витягування, а горизонтальний переріз нагадує кільце. Характерним виявився той факт, що його площа зменшується з ростом кривизни фронту кристалізації, а газові включення в об'ємі кристала мають вигляд мікропор і не перевищують сотих долей міліметра. Граничною умовою ефекту збільшення кривизни фронту кристалізації є періодичне

захоплення газових включень. В цьому випадку бульбашки мають вигляд правильних сфер діаметром від десятих долей до міліметра. Відмітимо, що у випадку утворення мікропор, поряд з ними в смугах росту можуть бути присутні і домішкові твердофазні включення, в той же час як сферичні неоднорідності мають дзеркальну внутрішню поверхню.

При близькому до плоского фронту кристалізації газові включення довільно розміщуються в об'ємі кристала та, як і при періодичному захопленні, мають вигляд правильних сфер величиною до міліметра. Таке розміщення газових бульбашок в об'ємі кристала можна пояснити випадковим (довільним) прилипанням їх в процесі кристалізації до поверхні розділу "кристал-розплав" внаслідок шорсткості фронту кристалізації.

Особливе місце при вирощуванні кристалів парателуриту займає процес захоплення газових неоднорідностей при ввігнутий в кристал формі фронту кристалізації. У цьому випадку ввігнутий в кристал фронт кристалізації сприяє формуванню газових включень в центральній частині кристала, але їх розміри перевищують всі вищезгадані.

Вивчення кінетики захоплення газових включень кристалом парателуриту при ввігнутому в кристал фронті кристалізації показало, що така форма розділу "кристал-розплав" сприяє появі газоподібних неоднорідностей в центральній частині кристала, а також формуванню в його об'ємі макроскопічних порожнин обсягом кількох кубічних сантиметрів. На нашу думку, механізм утворення газових включень при кристалізації парателуриту може бути наступний. Оскільки швидкість вирощування останнього відносно (для методу Чохральського) низька (0,5-2,0 мм/год), то зформована газова бульбашка на фронті кристалізації, що вже не захоплюється ним внаслідок критичності розмірів, починає збільшуватись в об'ємі за рахунок розчинених газоподібних продуктів. Вони дифундують з розплаву і доставляються його потоками в підкристалну область. З досягненням певної величини, бульбашка захоплюється поверхнею фронту кристалізації і вкраплюється в кристал. Через деякий час

потоки розплаву приносять в підкристалну область нові порції газу і процес повторюється. Імовірно, що такий механізм формування газових включень має місце при їх періодичному розміщенні вздовж геометричної вісі кристалу ("ланцюжки") [6]. Характерний вигляд результату захоплення газових включень у вигляді "ланцюжків" приведено на рисунку 1,а. У випадку шорсткої поверхні розділу бульбашка не збільшується в поперечному перерізі і відштовхується поверхнею фронту, але її об'єм зростає за рахунок постачання газоподібних речовин з розплаву та збільшується по довжині. В цьому випадку порожнини мають видовжену форму і (в залежності від інтенсивності постачання газоподібними продуктами з розплаву) завершаються утворенням в об'ємі кристала повздовжніх каналів (рис.1,б).

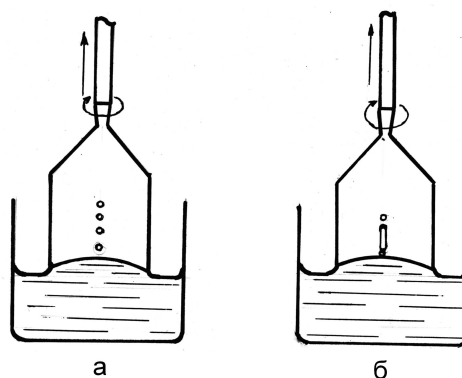


Рисунок 1. Формування газових включень у кристалах парателуриту:
а – захоплення у вигляді "ланцюжків";
б – каналне захоплення.

Якщо ж утворена бульбашка досягла достатньо великих розмірів в розплаві до того моменту, як була доставлена в підкристалну область, то вона розміщується на фронті кристалізації, але вже не захоплюється ним, оскільки її розміри перевищили критичні, при яких ще можливе захоплення. В процесі кристалізації потоки розплаву приносять нові порції газоподібних речовин, об'єм бульбашки в підкристалній області зростає, що порушує нормальний процес приросту в центральній частині кристала внаслідок відсутності контакту всієї його нижньої поверхні з розплавом (рис.2).

Виходу цього газу з підкристалльної області перешкоджає ввігнутий в кристал фронт кристалізації, оскільки його коаксіальні периферійні ділянки розміщені нижче центральної частини. Внаслідок цього ріст кристала реалізується лише на кільцеподібній периферійній поверхні, де є контакт “кристал-розплав”, а результат – утворення в його об’ємі порожнини. В залежності від співвідношення швидкостей витягування кристала, а також продуктивності постачання підкристалльної області новими об’ємами газоподібних речовин, переріз порожнини може змінюватись. При різкому припиненні виділення газу з розплаву (або різкому зростанні швидкості витягування кристала) внаслідок розрідження (зменшення тиску) в утвореній порожнині кристал може відірватись від поверхні розплаву. Разом з тим, можливе зменшення перерізу утвореної порожнини аж до моменту зарощування; у всіх випадках його динаміка визначається інтенсивністю (продуктивністю) постачання підкристалльної області свіжими порціями газоподібних продуктів. На рисунку 3 приведено варіанти утворених порожнин в об’ємі кристала, які мають різну продуктивність їх постачання в підкристалльну область.

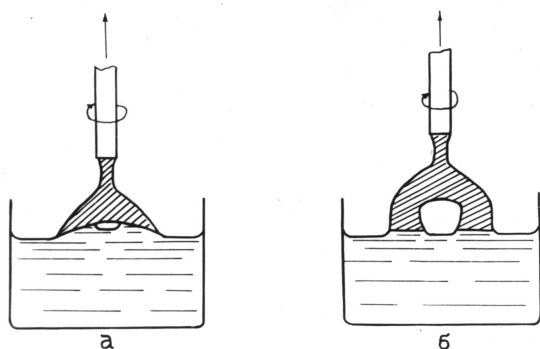


Рисунок 2. Утворення порожнини в процесі кристалізації за рахунок виділення газоподібних речовин з розплаву:

- а – зародження порожнини;
- б – ріст порожнини.

Відмітимо, що всі вищезгадані процеси росту практично не контролювані в режимі ручної кристалізації, оскільки максимально, що можна зафіксувати в процесі одержання кристалів (для випадку застосування системи автоматичного підтримання перерізу кристала) – їх початкову фазу.

Цікавим виявився той факт, що самовільне формування порожнин в об’ємі кристалів парателуриту в процесі кристалізації можливе не тільки у випадку виділення газоподібних речовин у підкристалльну область при ввігнутому в кристал фронті кристалізації. Так, при одержанні монокристалів парателуриту великого діаметру (50 мм і більше), при достатньо значній кривизні фронту кристалізації контакт нижньої частини кристала порушується внаслідок дії капілярних сил [7]. Критичний стан відриву центральної частини кристала від розплаву спостерігається, як правило, після закінчення формування його конусної частини. На наш погляд, причиною даного явища є переважання ваги стовпчика розплаву сил поверхневого натягу, що утримують його в контакті з нижньою частиною кристала. Цей контакт центральної частини кристала з розплавом зникає миттєво, причому переріз утвореної порожнини близький до перерізу кристала, оскільки він контактує з розплавом лише по периферії за рахунок змочування. Зрозуміло, що переріз цього контакту визначається також ступенем розрідження, яке виникає в підкристалльній області з утворенням порожнини. При подальшому витягуванні кристала об’єм порожнини зростає, як зростає і ступінь розрідження в ній, що, в кінцевому випадку, приведе до повного відриву кристала від розплаву. Відмітимо, що момент відриву кристала від розплаву миттєво фіксується ваговим датчиком при автоматичному контролі його перерізу. В цьому випадку система контролю діаметра кристала миттєво підморожує розплав внаслідок отримання хибного сигналу про баланс мас кристала і розплаву.

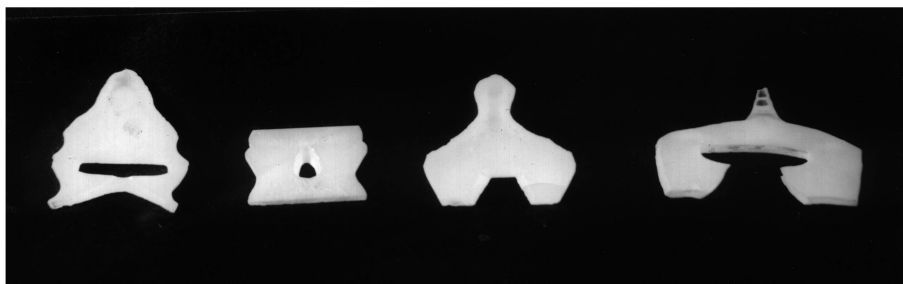


Рис.3. Порожнини в кристалах парателуриту

Суттєвим виявився той факт, що кільцеподібна форма поверхні дотику порожнинного кристала з розплавом вносить свої особливості в температурний режим процесу вирощування. Відомо, що характер кристалізації речовин всіма відомими методами визначається температурним балансом на фронті кристалізації [8]. У випадку методу Чохральського він регламентується, в основному, співвідношенням величин теплопередачі з боку розплаву та розсіювання тепла з поверхні кристала. Незначний вплив на це співвідношення вносить швидкість витягування кристала, яка визначає величину скритої теплоти кристалізації, що виділяється в безпосередній близькості від фронту кристалізації. Свій вклад вносить і швидкість обертання кристала, оскільки впливає на характер формування теплових потоків у розплаві. Зрозуміло, що явища на поверхні розділу “кристал-розплав” у випадку кристалізації об’ємного та порожнинного кристалів суттєво відрізнятимуться. Так, при вирощуванні порожнинного кристала через незначну площу нарощування падіння рівня розплаву в тиглі несуттєве. Тому основні температурні зміни на поверхні розділу повинні відбуватись за рахунок тепловиділення з поверхні кристала (площі зовнішньої поверхні співрозмірні з об’ємним кристалом). Але, разом з тим, теплопередача від розплаву до кристала також мінімальна внаслідок незначної площі контакту. Це приводить до того, що зміна температурного балансу в зоні кристалізації протягом процесу росту несуттєва, що полегшує підтримання стабільних умов приросту кристала. На практиці навіть при ручному режимі вирощування вдалось одержати порожнинні кристали парателуриту, товщина стінок яких по довжині не відрізняється більше 8 % [9].

Разом з тим, вирішальним фактором, що впливає на формування порожнини в об’ємі кристала, є зміна тиску в ній. Оскільки утворена порожнина практично ізольована від зовнішнього середовища, то в процесі витягування в ній зростатиме ступінь розрідження внаслідок збільшення об’єму. Тиск у порожнині поступово буде зменшуватись (за умови відсутності підживлення підкристальної області газоподібними речовинами) у відповідності з законом Бойля-Маріотта:

$$V_1 P_1 = V_2 P_2,$$

де P_1 , P_2 – тиск в порожнині до і після збільшення об’єму; V_1 , V_2 – об’єм до і після збільшення довжини порожнини. Якщо тиск зовні порожнини перевищує цей тиск, то меніск розплаву в порожнині “стягується”, що супроводжується зменшенням її діаметру. В залежності від швидкості падіння тиску в порожнині, вона може “зарости” (рис.4) або відірватись від поверхні розплаву.

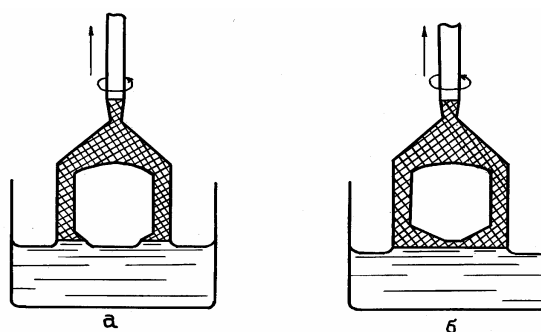


Рисунок 4. Зменшення перерізу порожнини в кристалі в результаті розрідження.
а – зміна перерізу стінок кристала;
б – повне “заростання” порожнини

Приведений метод одержання трубчатих кристалів витягуванням з розплаву по способу Чохральського може бути

використаний при одержанні профільних кремнієвих труб, потреба в яких виникла при термічній обробці підкладок з високочистого монокристалічного кремнію [10]. Сам принцип такого вирощування може бути використаний при кристалізації широкого класу речовин з врахуванням їх фізико-хімічних властивостей.

Література

1. Opperman H., Wolf E. Der Chemische Transport von TeO_2 und $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ mit TeCl_4 , Cl_2 und HCl . // Z. anorgan. und allg. Chem.- 1977. – V.437, № 10.-P. 33-46.
2. Винокуров В.А., Мундус-Табакеев А.Ф. Моделирование процессов термогидродинамики при выращивании кристаллов парателлурита.// В сб.: 5-й Симпозиум по процессам роста и синтеза п/п кристаллов и пленок.-Новосибирск, Наука, 1981. – с.154-157.
3. Miyazava S. Fluid-flood effect on gas bubble entrapment in Czochralski-grown oxide crystals.// J. Cryst. Growth, 1980, V. 49, № 3. - P. 515-521.
4. Miyazava S. Fluid-flood analysis in a Czochralski simulation.// J.Cryst. Growth, 1981, V.53, № 3.- P. 636-638.
5. Foldvari I., Voscka R., Peter A. Comments on the gas-bubble entrapment in TeO_2 Single Crystals.// J. Cryst. Growth, 1982, V.59, № 3.-P.651-653.
6. Головей М.И., Турок И.И., Шпырко Г.Н., Пекаръ Я.М. О захвате газовых включений кристаллом парателлурита.// 7-я конференция по процессам роста и синтеза п/п кристаллов и пленок, расш. тезисы докл., Новосибирск, 1986, т.2. –С.96-97.
7. Турок И.И., Пуга П.П., Головей В.М. Некоторые особенности выращивания монокристаллов парателлурита TeO_2 с комбинированным нагревом.// Тез.докладов 11-й НКРК, Россия, Москва, - 2004. – С. 200.
8. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов.-М.: Мир, 1974.- 150 с.
9. Turok I.I. Caviti formation in the paratellurite Crystals.// Int. Conf. "Advanced Materials", Abstracts, Ukraine, Kiev, 1999. – P.118
10. А.с. № 1306169 (СССР), 1985.

GAS INCLUSIONS IN PARATELLURITE CRYSTALS

Turok I.I.

The study deals with specific features of capture of gas inclusion by the crystallization front at Czochralski growth of paratellurite crystals. The reasons for the formation of macrocavities in the bulk of the crystal are analyzed and related to the crystallization conditions. Based on the studies performed, a new method is proposed for obtaining crystals with cavities which can find applications as containers for synthesis and growth of different crystals.