

05

Выращивание кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ большого диаметра (85 mm)

© Д.С. Панцуркин, В.Н. Шлегель, В.М. Мамедов,
М.Г. Васильев, В.С. Юферев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: valyuf@ammp3.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 6 декабря 2011 г.

С использованием компьютерного моделирования найдены условия для воспроизводимого выращивания совершенных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ с ориентацией $\langle 110 \rangle$ низкоградиентным методом Чохральского, когда фронт кристаллизации полностью занят гранью $\{110\}$. Получены кристаллы диаметром 85 mm, длиной 200 mm и весом 10 kg. Плотность дислокации в выращенных кристаллах не превосходит 10 cm^{-2} , а неоднородность коэффициента преломления не более 10^{-3} .

Кристаллы со структурой силленита интересны тем, что они обладают одновременно пьезоэлектрическими, электро- и магнитооптическими свойствами, оптической активностью, фотопроводимостью и фоторефракцией. Основным способом получения таких кристаллов является традиционный метод Чохральского [1], для которого характерны высокие градиенты температуры в расплаве. Одной из главных проблем при выращивании $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) таким методом является получение кристаллов с высокой оптической однородностью [2–7]. Основными „оптическими“ дефектами являются включение посторонней фазы и возникновение в объеме кристалла областей с повышенной оптической плотностью. Последние проявляют себя в виде полос или так называемых столбов роста [1]. По мнению авторов работ [5,6,8], появление таких структур, а также возникновение эффекта селективного декорирования в виде трехлопастного пропеллера при выращивании кристаллов в направлении $\langle 111 \rangle$, является следствием возникновения на фронте кристаллизации полярных $\{110\}$ и неполярных $\{100\}$ граней, которые различаются скоростями роста и коэффициентами распреде-

ления. Возникновение областей с повышенной оптической плотностью может быть также связано с одновременным существованием на межфазной границе нормального и послойного механизмов роста [9]. При послойном росте причинами оптической неоднородности могут являться отклонение состава кристалла от стехиометрического в пределах области гомогенности, а также вариации концентрации примеси, вызванные температурными флуктуациями [8]. И наконец, изменение оптической плотности в кристаллах силленитов может быть связано с образованием метастабильных фаз в этих системах [10].

Альтернативой традиционному способу выращивания данных кристаллов является низкоградиентный метод Чохральского [11], когда вариации температуры в зоне кристаллизации не превышают единиц и даже долей градусов, а фронт кристаллизации оказывается полностью ограниченным, что позволяет решить все перечисленные выше проблемы [12]. Применение этого метода для выращивания кристаллов германата висмута $\text{BiO}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ со структурой эвлитина позволило получать в промышленном масштабе высококачественные крупногабаритные кристаллы диаметром 140 mm. В данной работе указанный метод был применен для выращивания кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ диаметром 85 mm. Необходимо отметить, что кристаллы BSO такого размера до сих пор не выращивались.

Чтобы добиться малых градиентов температуры в кристалле и расплаве в течение всего процесса выращивания, приходится использовать многосекционные нагреватели с независимым управлением тепловыделения в каждой секции. Процесс роста в этих условиях является динамически неустойчивым, и для его стабилизации используют автоматическое управление тепловыделением в нагревателе по весовому датчику. Однако такое управление обеспечивает только одно управляющее воздействие, в то время как объектов управления (нагревателей) имеется несколько.

Обычно эта проблема решается таким образом, что сигнал обратной связи по весу подается с одинаковой амплитудой на все контуры регулирования температуры нагревателей, т. е. все нагреватели управляются одинаково. Однако такое управление, обеспечивающее поддержание и заданное изменение поперечного сечения кристалла, не может предотвратить изменения тепловых условий на фронте кристаллизации, происходящих по мере увеличения длины кристалла и падения уровня расплава, что в свою очередь может приводить к изменению формы

межфазной границы и ухудшению качества выращиваемых кристаллов. Для решения этой задачи необходимо использовать более гибкое управление, основанное на введении дополнительных соотношений, определяющих изменение мощности нагревателей.

Физически обоснованный подход к построению подобных соотношений впервые был предложен в наших работах [13,14]. Подход основан на оптимизации глобального теплообмена в зоне кристаллизации: при заданной форме межфазной границы найти такие тепловыделения в секциях нагревателя, при которых нарушение теплового баланса (условия Стефана) на этой границе было бы минимальным для каждой длины кристалла. Использование этого подхода для разработки стратегии управления процессом выращивания кристалла германата висмута (BGD) со структурой эвлитина дало прекрасные результаты [14]. Поэтому было интересно применить этот подход для выращивания кристаллов с другими физическими свойствами. Кроме того, были серьезные опасения, что без подобного подхода получить кристаллы BSO столь большого диаметра не удастся.

Для выращивания кристаллов BSO использовалась кристаллизационная установка, подобная той, на которой отработывалась методика управления ростом кристаллов BGO [14]. Однако чтобы получить нужный поперечный размер кристалла, все размеры установки, включая тигель, были увеличены в 1.7 раза. Кристаллы выращивались из тигля диаметром 120 mm в тепловой зоне, образованной тремя нагревателями с независимыми контурами управления.

Ранее мы уже проводили сравнение процессов роста кристаллов BGO со структурой эвлитина и силленита [15], и хотя свойства кристаллов различаются, управление в обоих случаях было одинаковым. Правда, в обоих случаях кристаллы имели диаметр 50 mm. Поэтому, учитывая этот опыт, мы начали с того, что использовали для выращивания кристаллов вдоль направления $\langle 111 \rangle$ стратегию управления, которая была разработана в работе [14] и дала хорошие результаты. Согласно этой стратегии, температура среднего нагревателя управлялась датчиком веса, а температуры верхнего и нижнего нагревателей изменялись относительно среднего по найденному в [14] закону. При этом температура верхнего нагревателя уменьшалась, а нижнего увеличивалась с длиной кристалла. Однако результаты использования такой стратегии для кристаллитов BSO оказались неудовлетворительными. Во-первых, форма и размеры поперечного сечения кристалла изменялись в процес-

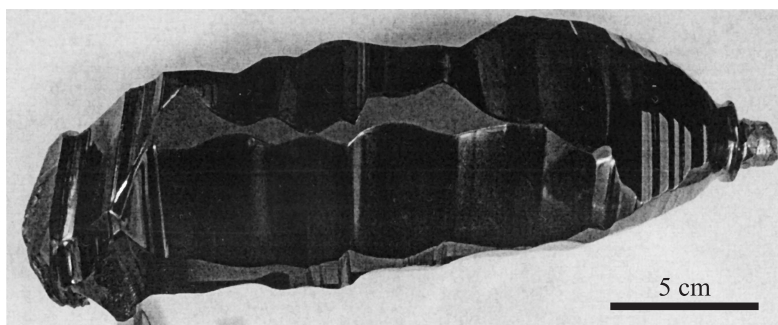


Рис. 1. Кристалл BSO, выращенный в направлении $\langle 111 \rangle$, с использованием алгоритма управления нагревателями, полученный в работе [14].

се роста, а во-вторых, кристалл отклонился от оси вращения и, начиная с некоторой длины, стал задевать за стенку тигля (рис. 1). Поэтому выращивание длинного кристалла оказалось невозможным. Полученный результат указывает, что в рассматриваемом случае использованный алгоритм управления приводит к неустойчивости ростового процесса, что могло быть вызвано как уменьшением радиального градиента температуры по поверхности расплава, так и слишком сильным его охлаждением.

Оптимизация глобального теплообмена, выполненная применительно к кристаллам BSO по методике, описанной в [14], показала, что температуры нагревателей по мере увеличения длины кристалла должны меняться следующим образом (рис. 2). На стадии разращивания температуры верхнего и нижнего нагревателей должны уменьшаться относительно среднего (при затравлении температуры всех нагревателей одинаковы), на стадии роста кристалла постоянного сечения температура верхнего нагревателя должна продолжать уменьшаться, а температура нижнего должна, наоборот, увеличиваться. Кристалл, выращенный по новому алгоритму, показан на рис. 3. Видно, что форма кристалла теперь сохраняется. Однако фронт кристаллизации оказывается сильно уплощенным, что приводит к разрушению полиэдрической структуры фронта, появлению на фронте макроступеней, захвату примесей и включений посторонней фазы. Детальный анализ процессов теплообмена показал, что причина этого явления лежит

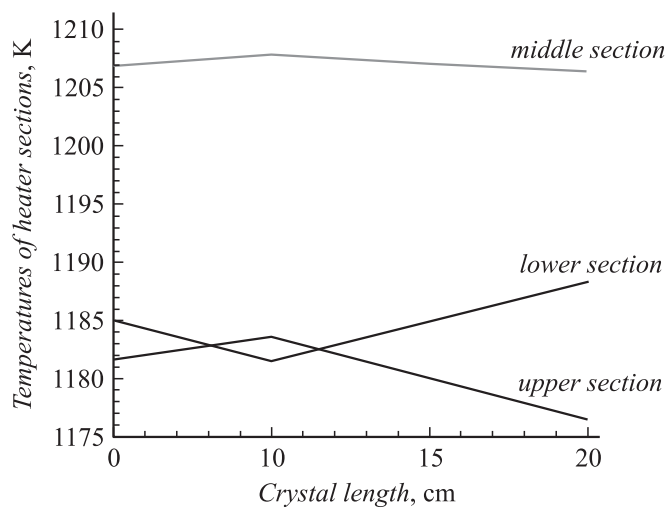


Рис. 2. Изменение температуры нагревателей с длиной кристалла на стадии роста кристалла постоянного сечения.

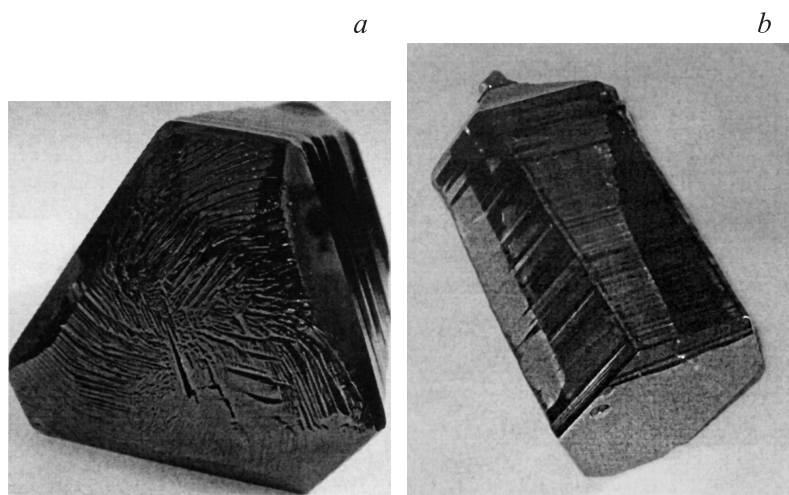


Рис. 3. Кристаллы BSO, выращенные в направлении $\langle 111 \rangle$ (a) и $\langle 110 \rangle$ (b), с использованием нового алгоритма управления нагревателями, построенного на основании данных, показанных на рис. 2. Скорость кристаллизации 1.5 mm/h, скорость вращения кристалла 10 rpm.

в плохом отводе тепла от фронта кристаллизации более сильным поглощением по сравнению с кристаллами $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Поэтому увеличение поперечного размера кристалла до 85 mm делает их оптически толстыми, что препятствует отводу тепла от межфазной границы посредством излучения. Кондуктивный отвод тепла также оказывается неэффективным из-за крайне низкого коэффициента теплопроводности. Все это делает выращивание кристаллов BSO с ориентацией $\langle 111 \rangle$ низкоградиентным методом Чохральского, т.е. с выпуклым в расплав полностью ограненным фронтом, весьма проблематичным.

Проблемы с получением выпуклого полностью ограненного фронта кристаллизации навели на мысль, что эффект уплощения межфазной границы может быть использован для выращивания кристалла BSO в направлении $\langle 110 \rangle$, когда плоскому фронту кристаллизации соответствует грань (110) [12]. В этом случае появляется принципиальная возможность вести рост кристалла с фронтом, который является одновременно и плоским, и полностью ограненным, поскольку будет состоять из единственной грани (110). Указанное предположение оказалось правильным. Использование найденного алгоритма управления позволило получить свободные от включений кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ диаметром 85 mm, длиной 200 mm и весом 10 kg (рис. 3). С помощью избирательного травления интерферометрии было показано, что плотность дислокаций в выращенных кристаллах не превышает 10 cm^{-2} , а неоднородность коэффициента преломления была ниже 10^{-3} . Таким образом, используя оптимизацию глобального теплообмена при выращивании кристаллов BSO низкоградиентным методом Чохральского, нам удалось разработать стратегию управления процессом роста, что позволило впервые вырастить столь большие кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ рекордно высокого качества.

Работа поддержана РФФИ, проект 10_02_0528.

Список литературы

- [1] Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В. // Синтез, структура, свойства. М.: KIGIC, 2004.
- [2] Ballman A.A. // J. Crystal Growth. 1967. V. 1. P. 37.
- [3] Сафонов А.И., Барышев С.А., Никитина Т.И. // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 5. С. 914.

- [4] *Соболев А.Т., Кортлов Ю.Л., Кравченко В.Б.* // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 1. С. 174.
- [5] *Кузьминов Ю.С., Лившиц М.Г., Сальников В.Д.* // Кристаллография. 1969. Т. 14. № 3. С. 363.
- [6] *Tanguay A.R., Mroczkowski S., Barker R.C.* // J. Crystal Growth. 1977. V. 42. P. 431.
- [7] *Smet F., Van Enkevort W.J.P.* // J. Crystal Growth. 1990. V. 100. P. 417.
- [8] *Steiner B., Laor U., Kuriyama M.* // J. Crystal Growth. 1988. V. 87. P. 79.
- [9] *Borovlev Yu.A., Ivannnikova N.V., Shlegel V.N.* // J. Crystal Growth. 2001. V. 229. P. 305.
- [10] *Жереб В.П., Скориков В.М.* // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 11. С. 136.
- [11] *Borovlev Yu.A., Ivannnikova N.V., Shlegel V.N., Vasiliev Ya.V., Gusev V.A.* // J. Crystal Growth. 2001. V. 229. P. 105.
- [12] *Shlegel V.N., Pantsurkin D.S.* // Crystallography Reports. 2009. V. 54. N 7. P. 1261.
- [13] *Васильев М.Г., Мамедов В.М., Руколайне С.А., Юфереv В.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 10. С. 1491.
- [14] *Mamedov V.M., Vasiliev M.G., Yuferev V.S., Pantsurkin D.S., Shlegel V.N., Vasiliev Ya.V.* // J. Crystal Growth. 2010. V. 312. P. 2814.
- [15] *Budenkova O.N., Vasiliev M.G., Shlegel V.N., Ivannikova N.V., Bragin R.I.* // Crystallography Reports. 2005. V. 50. Suppl. 1. P. 100.