

01;05;12

Определение зависимости переохлаждения грани (211) ВГО от скорости роста из данных по зависимости переохлаждения от времени при заданном темпе охлаждения расплава

© Я.В. Васильев, В.Д. Голышев, М.А. Гоник, Э.Н. Колесникова,
В.Б. Цветовский, В.Н. Шлегель, В.С. Юферев

Всероссийский научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья,
601600 Александров, Владимирская область, Россия

(Поступило в Редакцию 30 марта 1999 г.)

Приведены результаты определения зависимости переохлаждения межфазной поверхности от скорости роста при выращивании из расплава монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в направлении [211]. Измерение переохлаждения основано на измерении оптическим пирометром через растущий кристалл интенсивности собственного теплового излучения межфазной поверхности. Кристалл выращивался ОТФ методом (осевой тепловой поток вблизи фронта кристаллизации) за счет охлаждения ОТФ нагревателя с заданным темпом. Скорость роста, соответствующая измеренной величине переохлаждения, определялась расчетом. Исследования показали наличие большой величины переохлаждения и нелинейную ее зависимость от скорости роста.

Для определения закономерностей межфазной кинетики при послойном механизме роста необходимы данные о зависимости величины переохлаждения грани от скорости роста, количества и состава примеси, кристаллографического направления. Однако до сих пор описание процессов межфазной кинетики при росте диэлектрических монокристаллов из высокотемпературных расплавов опиралось на косвенные оценки величины переохлаждения, получаемые из данных по градиенту температуры и размерам грани, а прямые измерения выполнены не были.

В работе [1] описан метод и установка для измерения переохлаждения межфазной поверхности в процессе роста $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (ВГО). Метод основан на особенностях оптических свойств ВГО. Коэффициент поглощения монокристалла (ВГО) мал, а коэффициент поглощения расплава ВГО высок [2]. Поэтому в диапазоне длин волн 0.65–4 μm можно полагать, что кристалл прозрачен, а расплав непрозрачен. Такие оптические свойства позволяют измерять собственное тепловое излучение межфазной поверхности через растущий кристалл. Установка для измерения переохлаждения создана на базе установки для выращивания монокристаллов в условиях осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации (ОТФ — метод роста) [3]. Испытания метода измерения переохлаждения показали, что влияние стороннего излучения мало и не дает вклада в погрешность измерения переохлаждения [4].

Схема метода измерений приведена на рис 1, а. Температура межфазной поверхности измеряется в процессе роста оптическим пирометром ЛОП-72. Его чувствительность составляет $\pm 0.3^\circ\text{C}$. Площадь визирования пирометра ($\varnothing 8\text{mm}$) приходилась на центральную часть образца. Диаметр образца составлял 25 mm. Высота образца 50 mm. В настоящем исследовании в качестве объекта для исследований выбран монокристалл ВГО, выращенный низкоградиентным методом

Чохральского [5] после двукратной перекристаллизации. Кристалл плавился путем включения ОТФ нагревателя. Рост кристалла осуществлялся также с помощью ОТФ нагревателя путем охлаждения температуры в точке T_1 с заданным темпом a_1 . В эксперименте одновременно фиксировались значения температуры в точках T_1 – T_3 и показания оптического пирометра.

Переохлаждение определялось как разность $\Delta T = U_m - U_i$, где U_m — показания пирометра, соответствующие температуре плавления; U_i — показания пирометра в процессе роста. После окончания цикла кристаллизации образец снова плавился до тех же начальных температурных условий и той же начальной толщины слоя расплава, которая составляла величину 4 mm. После этого проводился новый цикл кристаллизации с новым темпом охлаждения в точке T_1 и измерялась зависимость переохлаждения от времени. На рис. 1, б приведены полученные нами временные зависимости переохлаждения для разных темпов охлаждения a_1 .

В последнем эксперименте из этой серии с заданным темпом кристаллизовалась только часть слоя расплава. Затем кристаллизация прекращалась на некоторое время, после чего установка выключалась. Эта процедура позволила по анализу выращенного кристалла определить толщину слоя расплава на момент выключения установки. По известным для этого времени температурам T_1 – T_3 и толщине слоя расплава определялся градиент температуры в расплаве. По этим данным определялись параметры тепловой модели, с помощью которой определялась зависимость скорости роста от времени для каждого темпа охлаждения. Из сравнения зависимости от времени переохлаждения (рис. 1, б), аппроксимированной полиномом, и рассчитанной зависимости от времени скорости роста для заданного значения a_1 определялась зависимость переохлаждения от скорости роста.

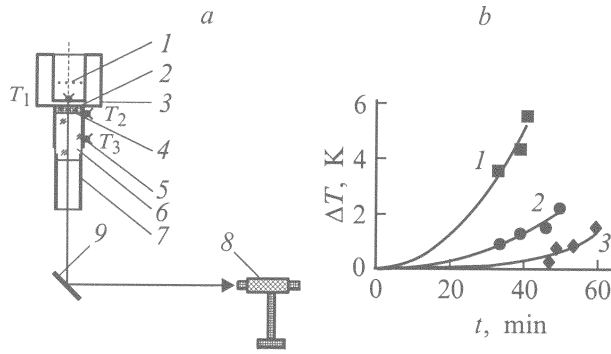


Рис. 1. Схема измерения (а) и экспериментальные данные (б) переохлаждения межфазной границы в зависимости от темпа переохлаждения. а: 1 — ОТФ нагреватель, 2 — расплав, 3 — платиновый тигель, 4 — граница расплав-кристалл, 5 — термопары, 6 — кристалл, 7 — платиновая трубка, 8 — пирометр, 9 — зеркало; б: 1 — темп охлаждения нагревателя 40, 2 — 30, 3 — 20 К/ч.

Расчет кристаллизации слоя расплава BGO проводился в одномерном приближении. Расплав считался непрозрачным, а кристалл — полупрозрачным. Переносом тепла в кристалле посредством теплопроводности пренебрегалось. При вычислении радиационного потока тепла от фронта кристаллизации температура кристалла считалась постоянной и равной некоторой эффективной температуре, которая определялась из условия теплового баланса. Длина кристалла также считалась постоянной, поскольку была существенно больше начальной толщины слоя расплава. Указанные допущения позволили получить для результирующего потока излучения от фронта кристаллизации аналитическое выражение и тем самым свести задачу к расчету распределения температуры только в расплаве. В соответствии с условиями эксперимента горячая граница расплава контактировала с воздушным зазором, который отделял расплав от нагревателя. Распределение температуры в расплаве описывалось уравнением

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (1)$$

где λ , ρ и c — коэффициент теплопроводности, плотность и теплоемкость расплава.

Начальные и краевые условия для уравнения (1) задавались в следующем виде. В начальный момент времени ($t = 0$) распределение температуры в расплаве считалось линейным

$$T = T_{B0} - \frac{T_{B0} - T_{m0}}{h_0} z, \quad 0 \leq z \leq h_0, \quad (2)$$

где h_0 — начальная толщина расплава, T_{m0} — температура плавления.

На горячей границе расплава при $z = 0$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_{air} \frac{T_1 - T}{d} + \varepsilon_1^{\text{eff}} \sigma (T_1^4 - T^4), \quad (3)$$

где T_1 — температура нагревателя, d — толщина воздушного зазора, λ_{air} — коэффициент теплопроводности воздуха,

$$\varepsilon_1^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + \varepsilon_m - \varepsilon_1 \varepsilon_m},$$

ε_1 и ε_m — коэффициенты черноты нагревателя и расплава соответственно.

На фронте кристаллизации при $z = h(t)$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} + Q \frac{\partial h}{\partial t} = \varepsilon_2^{\text{eff}} \sigma (T^4 - T_t^4), \quad T = T_{m0} - \Delta T_m, \quad (4)$$

где

$$\varepsilon_2^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_3}{1 + (1 - \alpha)\beta}; \quad \varepsilon_3 = \frac{(1 - r)\varepsilon_t}{1 - r(1 - \varepsilon_t)};$$

$$\beta = \frac{\varepsilon_3}{n^2(1 + 2E_3kl)}; \quad \alpha = \exp\left(-\frac{2kl}{1 + \mu_0}\right);$$

Q — теплота фазового перехода; ΔT_m — переохлаждение на фронте кристаллизации; r — усредненный коэффициент зеркального отражения на границе воздух-кристалл; ε_t — эффективный коэффициент черноты трубы, куда уходит излучение из кристалла; T_t — температура трубы; n и k — коэффициенты преломления и поглощения кристалла; l — его длина; μ_0 — косинус угла полного внутреннего отражения кристалла,

$$E_3(x) = \int_1^{\infty} \exp(-xt)t^{-3} dt.$$

При решении задачи (11)–(4) температуры T_1 , T_t , ΔT_m считались заданными функциями времени, в то время как распределение температуры в расплаве, толщина слоя расплава и скорость кристаллизации вычислялись. При этом зависимость переохлаждения на фронте кристаллизации от времени бралась из эксперимента, в то время как соответствующие зависимости для температуры нагревателя и трубы задавались в виде $T_1 = T_{1,0} - a_1 t$ и $T_t = T_{t,0} - a_2 t$, где коэффициент a_1 , определяющий темп охлаждения нагревателя, также брался из эксперимента, а величины $T_{1,0}$, a_2 и T_t подбирались из условия наилучшего совпадения результатов расчета с экспериментальными данными. Температура T_{B0} , определяющая распределение температуры (2) перед началом кристаллизации, а также начальная толщина расплава вычислялась из условия, чтобы распределение (2) удовлетворяло граничным условиям (3), (4), если в них положить $dh/dt = 0$.

При проведении расчетов использовались следующие значения параметров, входящих в задачу: $T_{m0} = 1323$ К, $\lambda = 0.001$ Вт/см К, $Q = 991$ Дж/см³,

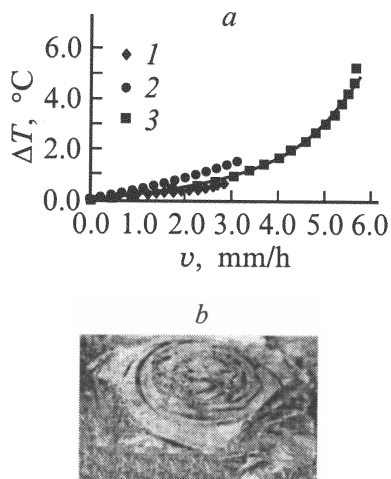


Рис. 2. Зависимость переохлаждения от скорости роста (а) и морфология межфазной поверхности (b). а: 1 — темп охлаждения 40, 2 — 30, 3 — 20 К/ч; сплошная линия — усредненная кривая.

$\lambda_{air} = 0.0008 \text{ W/cm K}$, $c\rho = 2.727 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$, $\varepsilon_t = 0.5$, $r = 0.15$, $n = 2.15$, $k = 0.03 \text{ cm}^{-1}$, $l = 4 \text{ cm}$, $d = 0.05 \text{ cm}$.

На рис. 2 показаны полученные зависимости переохлаждения от скорости роста для трех разных темпов охлаждения, а также усредненная зависимость, построенная по данным этих трех экспериментов. Видно, что данные разных темпов охлаждения лежат близко друг к другу и находятся в пределах погрешности эксперимента. Таким образом, можно сделать вывод, что описанный выше подход определения зависимости переохлаждения от скорости роста, основанный на измерении временной зависимости переохлаждения для заданного темпа охлаждения и расчете временной зависимости скорости роста, позволяет получать набор данных в ходе одного эксперимента и для одного темпа охлаждения. Такой подход существенно уменьшает время измерений по сравнению со способом, предложенным в [4], где требуется обязательно провести набор экспериментов с разными темпами охлаждения.

Данные, представленные на рис. 2, а, не аппроксимируются ни чисто квадратичной, ни чисто экспоненциальной зависимостью. Это, по-видимому, отражает комбинированный механизм образования ступеней. На рис. 2, b показана морфология межфазной поверхности. Видно, что наиболее крупные макроступени расположены в виде спиральных лент. Это говорит о дислокационном механизме генерации ступеней, для которого характерна квадратичная зависимость переохлаждения. С другой стороны, на поверхности лент в свою очередь видна система макроступеней, распространяющихся вдоль лент. Это может служить указанием на двумерное зарождение ступеней на этих лентах. Для этого механизма генерации ступеней характерна экспоненциальная зависимость переохлаждения от скорости роста. Комбинированный характер экспериментальной зависимости переохлажде-

ния от скорости роста может быть объяснен тем, что площадь визирования пирометра приходилась на область межфазной поверхности, включающей оба механизма образования ступеней. Для проверки предположения о возможности существования одновременно двух механизмов генерации ступеней при росте из расплава кристалла ВГО в направлении [211] необходимы дополнительные исследования, которые обеспечат существенно меньшую величину площадки визирования пирометра и исследование зависимости переохлаждения от положения точки на растущей межфазной поверхности.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проект № 97-03-32980).

Список литературы

- [1] Гольшев В.Д., Гоник М.А., Цветковский В.Б. // ПТЭ. 1998. № 5. С. 153–157.
- [2] Golyshev V.D., Gonik M.A. // High Temp.-High Press. 1994. Vol. 26. P. 595–603.
- [3] Golyshev V.D., Gonik M.A. // Cryst. Prop. and Preparation. 1991. Vol. 36–38. P. 623–630.
- [4] Гольшев В.Д., Гоник М.А., Цветковский В.Б. и др. // Изв. РАН. Сер. Неорган. материалы. 1995. Т. 35. № 6. С. 715–719.
- [5] Vasiliev Ya.V., Akhmetshin R.R., Borovlev B.N. et al. // Nuclear Instr. and Meth. A. 1996. Vol. 379 A. P. 533–535.