

На правах рукописи

Айдинян Нарек Ваагович

**КИНЕТИКА РОСТА КРУПНОГАБАРИТНЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА И ГЕРМАНИЯ
В МЕТОДЕ ЧОХРАЛЬСКОГО**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь – 2017

Работа выполнена на кафедре прикладной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет»

Научный руководитель

Колесников Александр Игоревич,
кандидат физико-математических наук,
доцент

Официальные оппоненты:

Ветров Василий Николаевич, доктор технических наук, АО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», ведущий научный сотрудник

Пронин Игорь Петрович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», старший научный сотрудник,

Ведущая организация

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет»

Защита состоится 29 сентября 2017 г. в 12.30 на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.263.09

Барабанова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Диэлектрические монокристаллы парателлурита и полупроводниковые монокристаллы германия – это важнейшие, а иногда и безальтернативные материалы для многих типов современных оптических и оптоэлектронных устройств. Парателлурит (тетрагональная модификация диоксида теллура $\alpha\text{-TeO}_2$) обладает максимальным коэффициентом акустооптического качества в своем диапазоне прозрачности (0,35–0,55 мкм), вследствие чего используется как материал светозвуко-проводов акустооптических устройств – модуляторов и дефлекторов лазерного излучения, электронно-перестраиваемых фильтров и спектрометров излучений и изображений, процессоров для спектрального анализа слабых радиосигналов на фоне помех, а также дисперсионных линий задержки, предназначенных для сжатия и корреляции сверхкоротких и сверхмощных импульсов фемтосекундных лазеров. Новые сферы внедрения парателлурита – это его применение в поляризационных и двулучепреломляющих призмах, это магнитооптика, и, наконец, использование в ядерной физике для детектирования актов двойного бета-распада.

Монокристаллы оптического германия, помимо традиционного использования в электронике и классической оптике (в качестве линз и защитных окон объективов тепловизионных инфракрасных устройств) нашли применение в акустооптике (в дефлекторах излучения CO_2 лазеров) и фотовольтаике (в качестве подложек в многослойных структурах солнечных элементов).

В связи с появлением на порядки более мощных, чем ранее, непрерывных и импульсных лазеров, а также в связи с разработкой новых типов оптоэлектронных устройств и стремлением к повышению характеристик известных устройств, в последнее десятилетие резко ужесточились требования к увеличению размеров, к структурному качеству, прозрачности и лучевой прочности кристаллов парателлурита и германия. Однако, несмотря на значительные успехи в совершенствовании технологий получения этих кристаллов, новые требования к материалам уже являются проблемными. В частности, в лучших кристаллах обоих веществ плотность дислокаций не опускается ниже $10^2\text{--}10^3 \text{ см}^{-2}$, а в большинстве образцов составляет $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$. Для парателлурита актуальными остаются проблемы захвата газовых пузырьков и наличия оптических аномалий, для германия – проблемы понижения концентраций кислорода и повышения однородности распределения удельного электросопротивления.

Кристаллы парателлурита и германия выращиваются из расплава. При получении парателлурита, помимо способа Чохральского, применяется способ Бриджмена-Стокбаргера. Кристаллы германия выращиваются по Чохральному, а также способами Степанова, Кирополуса и направ-

ленной кристаллизации. Наименьшими концентрациями дефектов структуры всех размерностей и максимальной однородностью распределения по объему оптических, акустических и электрофизических параметров отличаются кристаллы парателлурита и германия, выращиваемые способом Чохральского. Вследствие этого существенная часть закономерностей в ростовой кинетике кристаллизации обоих веществ оказывается близкой или общей, что позволило считать полезным объединение двух объектов исследования в одной работе. Кинетика кристаллизации парателлурита и германия изучена крайне недостаточно как с теоретической стороны, так и экспериментально. Возможности и состояние современных теорий роста из расплава не позволяют получить каких-нибудь численных значений кинетических характеристик для конкретных веществ, а следующие из них грубые оценки, например, для кинетических коэффициентов, могут отличаться на несколько порядков. Поэтому экспериментально получаемые значения переохлаждений расплава и скоростей роста, данные о микрорельефе и нанорельефе поверхностей кристалла важны не только при оптимизации технологий в частных случаях, но и представляют интерес для развития самой теории роста кристаллов из расплава.

Таким образом, актуальность темы диссертации определяется, с одной стороны, возросшими в настоящее время требованиями к размерам и структурному совершенству важнейших и востребованных в оптоэлектронике и фотонике кристаллов парателлурита и германия. С другой стороны, для удовлетворения современным требованием необходима оптимизация процессов получения этих кристаллов из расплава, которая может быть достигнута только путем исследований недостаточно изученной на сегодня кинетики кристаллизации парателлурита и германия с последующим практическим использованием изученных закономерностей в ростовых технологиях. Экспериментальные данные о кинетике роста парателлурита и германия актуальны и в плане развития и уточнения современных теорий кристаллизации из расплава.

Цель настоящей работы – исследование кинетики и механизмов роста монокристаллов парателлурита и германия из расплава способом Чохральского. Для достижения цели были сформулированы и поставлены следующие задачи:

- Измерение температурных полей в камерах ростовых установок и на поверхности расплава в тиглях, а также исследование гидродинамики расплава в процессах вытягивания кристаллов парателлурита и германия по Чохральскому.
- Вывод формул для истинных мгновенных скоростей вертикального и радиального роста кристаллов способом Чохральского с учетом по-

нижения уровня расплава, в том числе, из-за испарения со свободной поверхности между кристаллом и стенками тигля.

- Измерение константы испарения расплава диоксида теллура.
- Теоретические оценки асимметрии процессов роста и плавления кристаллов с точки зрения кинетики.
- Исследование связи габитуса, макроморфологии и микроморфологии поверхности монокристаллов парателлурита и германия, а также гидродинамики расплава в процессах вытягивания кристаллов парателлурита и германия по Чохральскому с условиями, существовавшими во время образования кристаллов.
- Расчет кинетических коэффициентов для роста кристаллов парателлурита и германия, установление типов механизмов роста, реализующихся при использовании способа Чохральского.

Научная новизна:

- Впервые получены данные о распределении температуры по поверхности расплава в тиглях при выращивании монокристаллов парателлурита и германия способом Чохральского.
- Разработан и практически реализован новый способ измерения температуры локальных участков свободной поверхности расплава в тигле при выращивании кристаллов способом Чохральского.
- Выведены соотношения для истинных вертикальной и радиальной мгновенных скоростей роста кристаллов по Чохральскому, впервые учитывающие понижение уровня расплава за счет испарения расплава.
- Впервые измерена константа испарения расплава диоксида теллура в условиях выращивания кристаллов парателлурита.
- Впервые с помощью тепловизионной техники и цифровой видеоаппаратуры изучена гидродинамика расплава при выращивании кристаллов парателлурита и германия.
- Впервые обнаружены экспериментально при выращивании германия и парателлурита, а также обоснованы теоретически явления, связанные с асимметрией кинетики процессов роста и плавления кристаллов.
- Впервые определены кинетические коэффициенты, характеризующие процессы роста кристаллов парателлурита и германия по нормальному механизму.

Практическая значимость.

Результаты измерений температурных полей и гидродинамики расплава при получении кристаллов парателлурита и германия, анализ их влияния на ростовую кинетику и структурное качество материалов ис-

пользованы при оптимизации соответствующих ростовых технологий. Найденные при этом общие закономерности и сделанные из них выводы могут применяться при разработке или коррекции технологий выращивания монокристаллов других веществ, у расплавов которых значения критерия Прандтля лежат в максимально широком диапазоне.

Целенаправленно оптимизированная в соответствии с результатами исследований ростовая кинетика приводит к существенному улучшению структурного качества и однородности свойств монокристаллов парателлурита и германия. При распространении подходов и методов, развитых в настоящей работе, на процессы выращивания способом Чохральского других технически ценных для электроники, оптики и фотоники кристаллов следует ожидать аналогичных положительных эффектов.

Методология и методы исследований.

При исследованиях микроморфологии ростовых поверхностей кристаллов использованы методы оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, микрорентгеновского анализа и интерференционной профилометрии.

Температурные поля в расплаве, кристалле и окружающем ростовом пространстве исследованы с помощью термопар и тепловизионной аппаратуры, а также разработанным бесконтактным методом. Новый метод включает получение с помощью цифровой фото-видеоаппаратуры цветных изображений поверхности расплава с кристаллом и последующий компьютерный анализ по трем цветовым каналам (RGB) интенсивности, записанной в пикселях ПЗС матрицы, соответствующих отдельным участкам или точкам в изображении, выбранным пользователем.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту:

- При выращивании крупногабаритных монокристаллов парателлурита и германия способом Чохральского могут иметь место оба механизма роста – нормальный и послойный (тангенциальный).
- Микрорельеф боковых поверхностей кристаллов обоих веществ свидетельствует о некоторой асимметрии процессов роста и плавления: при одних и тех же по модулю переохлаждении и перегреве расплава линейная скорость роста больше линейной скорости плавления.
- Данные о переохлаждениях на межфазной границе, полученные с помощью разработанного метода измерения температуры поверхности расплава, заключающегося в компьютерном анализе цветных изображений, фиксируемых цифровой видеокамерой, позволяют оценить кинетические коэффициенты для роста кристаллов по нормальному механизму. У парателлурита кинетический коэффициент составляет $\sim 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, у германия $\sim 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- Установленные особенности гидродинамики, состоящие в образовании в тигле вихрей переохлажденного расплава, обращающихся вокруг вытягиваемого кристалла, позволяют путем рассчитываемого понижения скорости вращения длительное время поддерживать неизменными ростовую кинетику и форму фронта кристаллизации, близкую к плоской.

Достоверность результатов диссертации обосновывается экспериментальной проверкой теоретических положений, выполненных с помощью современных методов и аппаратуры, аprobацией на научных конференциях, публикациями в рецензируемых изданиях, практическим использованием при получении монокристаллов парателлурита и германия с улучшенными структурными и оптическими характеристиками.

Основное содержание работы опубликовано в 6 статьях, включая 3 статьи в журналах из списка ВАК.

Аprobация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (г. Ставрополь, 22–27 апреля 2012 г.), Международной междисциплинарной научной конференции «Синергетика в общественных и естественных науках» (г. Тверь, ТвГУ, 17–21 апреля 2013 г.), Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых с международным участием «Физика, химия и новые технологии» в рамках программы XXII Каргинских чтений (г. Тверь, 26–28 марта 2015 г.), Шестой международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (г. Москва, 26–28 мая 2015 г.), XIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (г. Курск, 24–26 мая 2016 г.), Первом Российском кристаллографическом конгрессе (г. Москва, ВДНХ, 21–26 ноября 2016 г.), Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых с международным участием «Физика, химия и новые технологии» в рамках программы XXIII Каргинских чтений (г. Тверь, 24–26 марта 2016 г.), VI Международной конференции по фотонике и информационной оптике (г. Москва, НИЯУ МИФИ, 1–3 февраля 2017 г.), Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых с международным участием «Физика, химия и новые технологии» в рамках программы XXIV Каргинских чтений (г. Тверь, 23 марта 2017 г.), IV Международной научно-практической конференции «Прикладные аспекты геологии, геофизики и геоэкологии с использованием современных информационных технологий» (г. Майкоп, 15–18 мая 2017 г.), 3-ей Международной научно-практической конференции «Физика и технология нанома-

териалов и структур» (г. Курск, Юго-Западный государственный университет. 23–25 мая 2017 г.).

Настоящая работа выполнена на кафедре прикладной физики Тверского государственного университета. Работа по теме диссертации проводилась в соответствии с тематическими планами НИР, в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (Соглашение № 14.574.21.0084 от 08.07.2014; RFMEFI57414X0084).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Работа содержит 158 страниц основного текста, 77 рисунков, 2 таблицы, 123 наименования цитированной литературы.

Личный вклад автора. Диссидентом совместно с научным руководителем проводились: выбор темы, постановка задач, планирование работы и структуры диссертации, обсуждение полученных результатов. Самостоятельно автором выполнены эксперименты по исследованию микроморфологии ростовых поверхностей монокристаллов парателлурита и германия с помощью оптического поляризационного микроскопа МИМ-8, атомно-силового микроскопа Solver P47, интерференционного профилометра NanoMap 1000 WLI, растрового электронного микроскопа JEOL 6610LV. Самостоятельно изучены температурные поля в ростовом пространстве камер установок по выращиванию монокристаллов парателлурита и германия с помощью термопар и тепловизионной камеры FLIR, с помощью цифровой видеотехники и специальной компьютерной программы обработки изображений изучены распределения температуры и гидродинамика в приповерхностных слоях расплавов диоксида теллура и германия в процессах получения кристаллов обоих веществ способом Чохральского.

Авторскими являются расчеты истинных скоростей вертикального и радиального роста кристаллов с учетом понижения уровня расплава и его испарения, а также теоретический анализ явлений, связанных с асимметрией процессов кристаллизации и плавления.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель исследований и задачи работы. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, описаны методология и методы исследования. Представлены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора и объеме работы.

В первой главе рассмотрены современные представления о нормальном и послойном (тангенциальном) механизмах роста кристаллов из расплава. Представлены известные способы оценки кинетических коэффициентов и их анизотропии, в том числе, использованные ранее при изучении кинетики роста парателлурита и германия. Приведены данные о влиянии примесей на кинетику роста кристаллов из расплава, а также о соотношениях между толщинами теплового, динамического и концентрационного пограничных слоев на межфазной границе применительно к способу Чохральского.

Во второй главе представлены выведенные соотношения, важные для исследований кинетических характеристик в методе Чохральского. Получена формула для истинной вертикальной скорости роста кристалла $V_{\text{ист}}$, в которой впервые одновременно учитываются понижение уровня расплава из-за фазового перехода и из-за его испарения со свободной поверхности между кристаллом и стенками тигля:

$$V_{\text{ист}} = \frac{\rho_{\text{ж}} R^2 V_B + \xi (R^2 - r^2)}{\rho_{\text{ж}} R^2 - \rho_{\text{тв}} r^2}, \quad (1)$$

где V_B – скорость вытягивания, $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{тв}}$ – плотности расплава и кристалла, R – радиус тигля, r – радиус кристалла, ξ – константа испарения расплава в условиях кристаллизации.

Далее получен закон для такого изменения от времени t скорости вытягивания V_B , при котором на участке разращивания конической части кристалла от начального радиуса R_0 под постоянным углом α , вплоть до момента выхода кристалла на постоянный радиус цилиндрической части R , и истинная вертикальная скорость V , и радиальная скорость роста V_R остаются постоянными, что означает неизменность кинетики и улучшение структурной однородности кристалла:

$$V_B = V [1 - k R_0 (V t) \operatorname{tg} \alpha - \frac{k}{3} (V t)^2 \operatorname{tg}^2 \alpha], \quad (2)$$

где $k = \rho_{\text{тв}} / \rho_{\text{ж}} R_T^2$, R_T – радиус тигля. На рисунках 1 и 2 представлены расчетные согласно (2) зависимости такого рода для процессов разращивания кристаллов германия и парателлурита.

Полученные зависимости были использованы при проведении экспериментальных процессов выращивания крупногабаритных кристаллов парателлурита и германия, в ходе которых были реализованы условия для постоянства скоростей роста в вертикальном и радиальном направлениях.

Далее во второй главе проведен теоретический анализ известных соотношений для скоростей роста и плавления кристалла, выведенных из термодинамических соображений. Показано, что при отказе от некоторых применяющихся математических упрощений, из классических формул следует асимметрия процессов роста и плавления, являющаяся в настоя-

щее время предметом усиленного изучения для наноразмерных частиц, но обычно не рассматривавшаяся для случая массивных кристаллов.

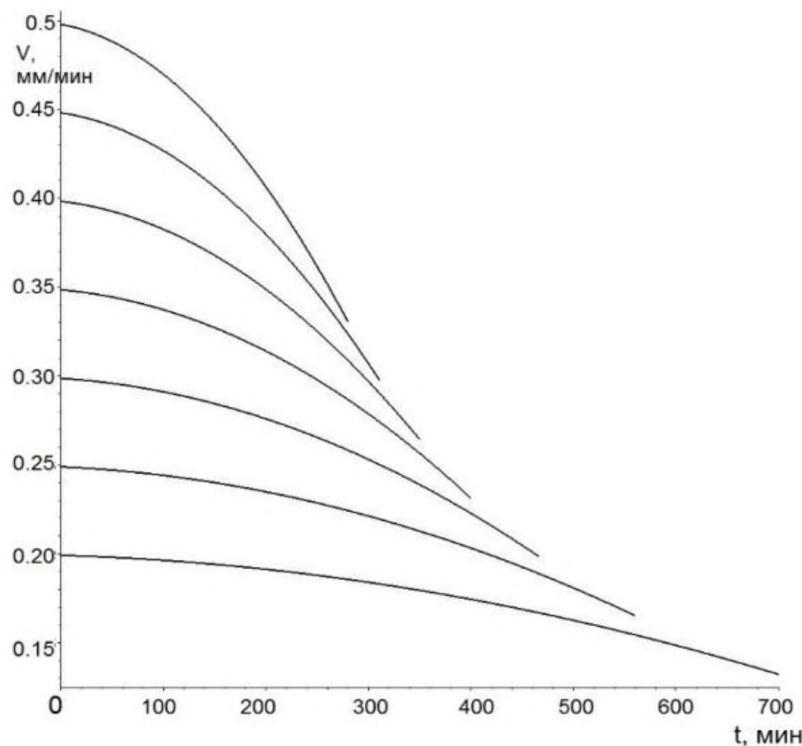


Рисунок 1 – Зависимости скоростей вытягивания V_B от времени t при сохранении постоянной вертикальной скорости роста V кристалла германия способом Чохральского из тигля радиусом $R_T=150$ мм с углом разрашивания $\alpha = 60^\circ$ при различных истинных скоростях вертикального роста V и конечном радиусе кристалла $R=100$ мм

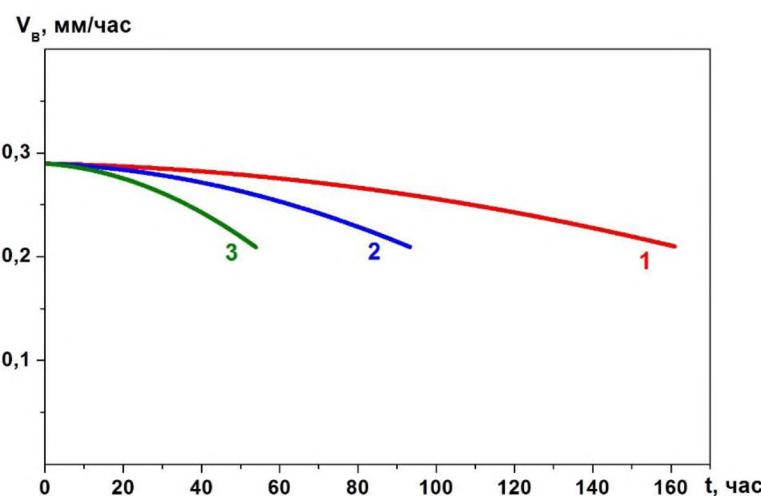


Рисунок 2 – Зависимости скоростей вытягивания V_B от времени t при сохранении постоянных истинных вертикальной скорости роста $V = 0,3$ мм/час для различных постоянных углов разрашивания α конической части кристаллов парателлурита способом Чохральского из тигля радиусом $R_T = 3,75$ мм: 1 – 30° ; 2 – 45° ; 3 – 60° . Начальный радиус кристалла $R_0 = 2$ мм, конечный радиус кристалла $R = 30$ мм

Из расчетов следует, что при одинаковых по модулю переохлаждении и перегреве расплава разность скоростей роста и плавления всегда положительна, что показано на рисунке 3 для зависимостей $\Delta V = V_+ - V_-$ при различных величинах безразмерного параметра $Q = \frac{Q_{\text{пл}} - Q_3}{Q_3}$, где $Q_{\text{пл}}$ и Q_3 – удельные теплоты плавления и затвердевания, и, таким образом, скорость роста в общем случае больше скорости плавления.

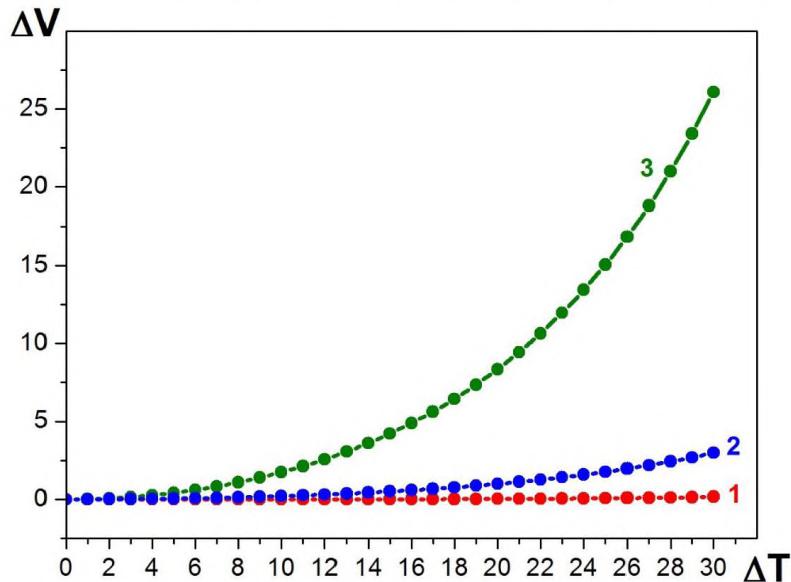


Рисунок 3 – Зависимости разности безразмерных скоростей $\Delta V = V_+ - V_-$ от модуля ΔT (переохлаждения или перегрева расплава) при различных отношениях параметра $Q = 2$ (кривая 1), 1 (кривая 2), 0,5 (кривая 3)

Полученные результаты подтвердились экспериментально в виде различия в наклонах участков микроскопических впадин и выступов на боковых поверхностях монокристаллов парателлурита и германия при их исследованиях методами РЭМ, ACM, а также с помощью интерференционного профилометра.

В третьей главе представлены результаты измерений температурных полей в расплаве и в окружающем тигель с кристаллом пространстве, а также переохлаждений или перегрева расплава на трехфазной границе. Измерения проведены в условиях выращивания монокристаллов парателлурита и германия способом Чохральского на установках и в соответствии с технологиями, применявшимися до начала исследований при получении рекордных по размерам и структурному совершенству образцов. Измерения температуры проводились с помощью ХА-термопар, тепловизионных камер, а также специально разработанным методом, основанном на компьютерной обработке изображений поверхности расплава в тигле с вытя-

гиваемым и вращающимся кристаллом (рисунок 4), получаемых с помощью цифровых фото-видео камер.

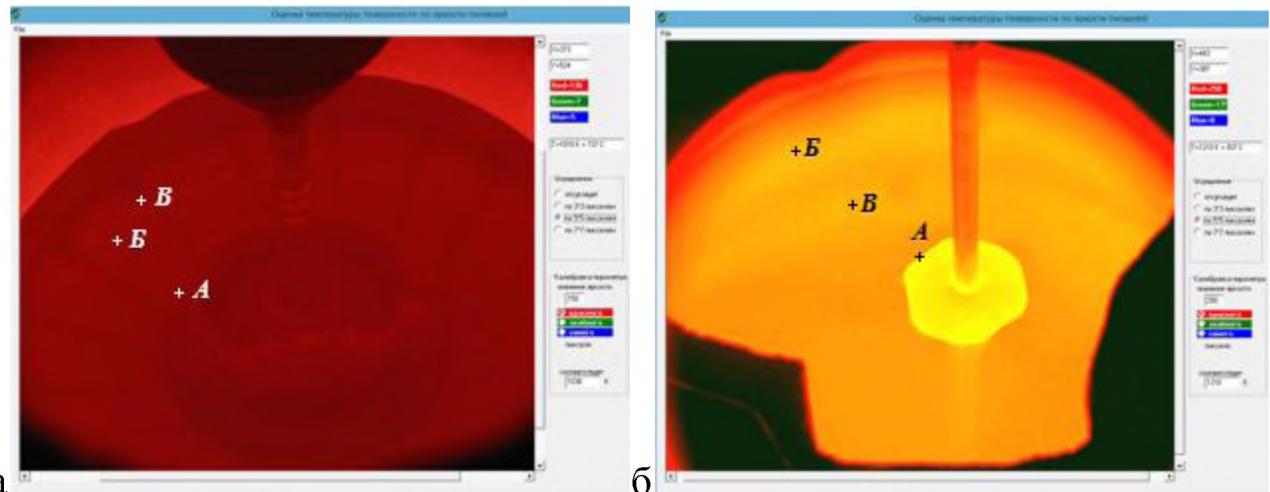


Рисунок 4 – Окна пользователя программы для расчета температуры с загруженным файлом изображения расплава в тигле с вытягиваемым монокристаллом парателлурита (а) и германия (б)

В результате измерений впервые определены максимальные перепады температуры. В среднем по поверхности модуль отклонения температуры расплава от равновесной для диоксида теллура составил 12 – 15 К, для расплава германия: 2 – 5 К.

Установлено, что на поверхности расплавов диоксида теллура и германия имеются как перегретые, так и переохлажденные области. На расплаве диоксида теллура обнаружены конвекционные ячейки – вихри Тейлора, обращающиеся вокруг вытягиваемого кристалла (рисунок 5). Установлено, что такой гидродинамический режим в максимальной степени способствует постоянству кинетики кристаллизации и наивысшему структурному качеству кристаллов парателлурита и германия.

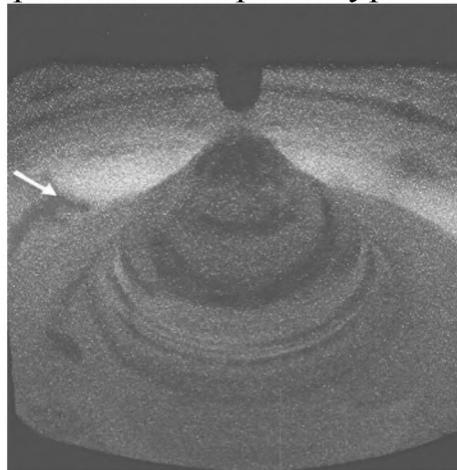


Рисунок 5 – Вихри Тейлора в расплаве диоксида теллура. Стрелка указывает на один из вихрей

В связи с отсутствием в литературе значений константы испарения ξ , эта величина была измерена в настоящей работе. Измерения проводились по результатам взвешивания кристалла и тигля с диоксидом теллура до и после выращивания кристалла парателлурита способом Чохральского.

Константа испарения для диоксида теллура, измерялась на установке «Cyberstar Oxypuller» по результатам 5 процессов роста, и на модернизированной установке «Редмет-15» по результатам 8 процессов. Полученные значения составили $1,12 \cdot 10^{-2} \text{ г}\cdot\text{час}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ и $1,05 \cdot 10^{-2} \text{ г}\cdot\text{час}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ соответственно. С учетом погрешностей измерений, можно считать эти значения очень близкими, и, следовательно, константу испарения не зависящей от конкретной установки.

Рассчитаны критерии подобия, характеризующие условия роста кристаллов парателлурита и германия, проведен анализ соотношений между критериями подобия для каждого из кристаллов, после чего рассчитаны необходимые изменения во времени скоростей вытягивания и вращения кристаллов, оптимизирующие ростовую кинетику. Выращены крупногабаритные кристаллы с учетом поправок в ростовые параметры, вытекающих из анализа критериальных соотношений.

На основании полученных данных об истинных скоростях роста кристаллов и переохлаждениях расплава произведены оценки кинетических коэффициентов для нормального роста парателлурита и германия, равные $10^{-6} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ и $10^{-4} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ соответственно.

В четвертой главе различными методами и при различных увеличениях исследованы поверхности крупногабаритных монокристаллов парателлурита и германия. На них обнаружены как округлые, несингулярные участки, соответствующие нормальному механизму роста, так и плоские участки – выходы сингулярных граней, образованные при росте по тангенциальному механизму. Гониометрическими измерениями установлено, что такими гранями для парателлурита являются грани тетрагональной призмы {110}, а также грани тетрагональных пирамид {101} и {113}, а для германия – грани октаэдра {111}. Изучен микрорельеф боковых поверхностей кристаллов, элементами которого являются кольцевые неровности профиля (рисунок 6, 7): выступы соответствуют росту, впадины – подплавлению кристаллов в радиальном направлении, и отвечают флюктуациям температуры на межфазной границе.

В работе также изучены дислокационная структура (рисунок 8, 9), оптические аномалии (рисунок 10) и измерены коэффициенты пропускания (рисунок 11, 12) кристаллов парателлурита и германия в объемах, образованных при различных механизмах роста.

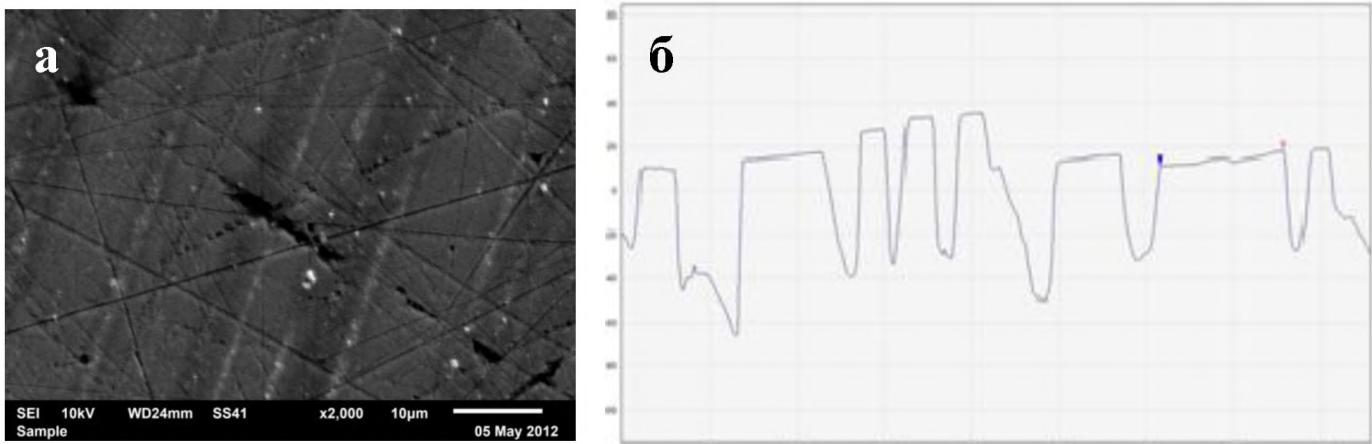


Рисунок 6 – РЭМ-изображение (увеличение $\times 2000$) (а) и профилограмма (б) боковой поверхности монокристалла парателлурита с микровыступами

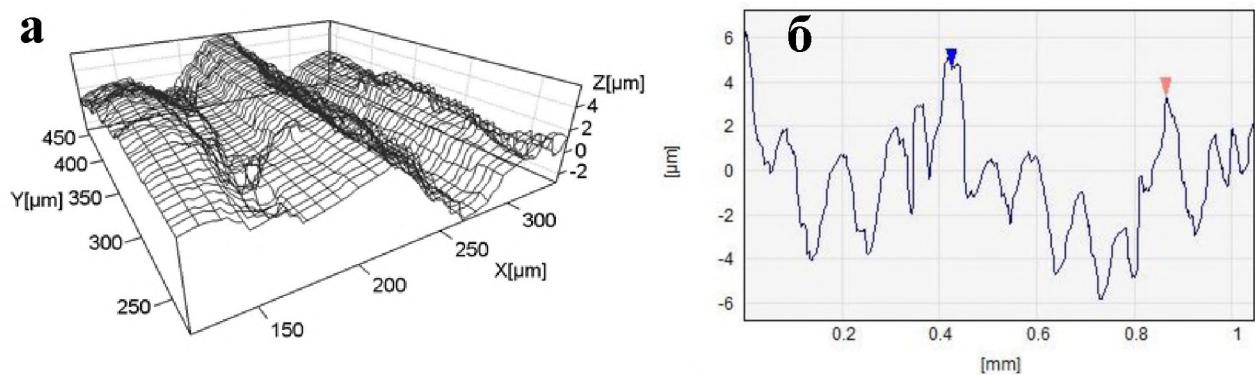


Рисунок 7 – 3х-мерное изображение (а) и профилограмма (б) участка поверхности кристалла германия, полученного способом Чохральского

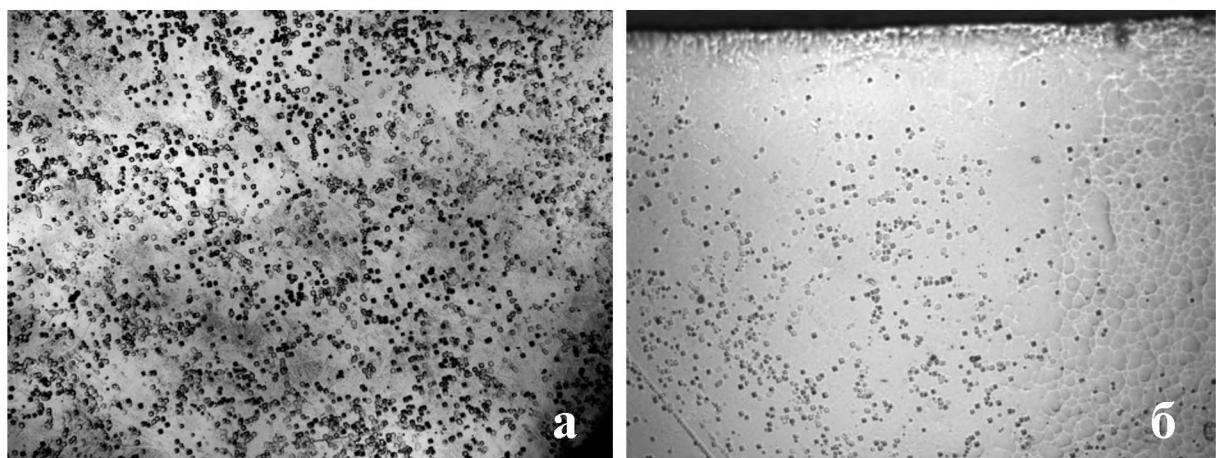


Рисунок 8 – Распределение дислокационных ямок травления на поверхности, соответствующей нормальному (а) и послойному (б) механизмам роста парателлурита. Плотность дислокаций $N_d = 9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ (а) и $N_d = 8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ (б). Увеличение $\times 30$ раз.

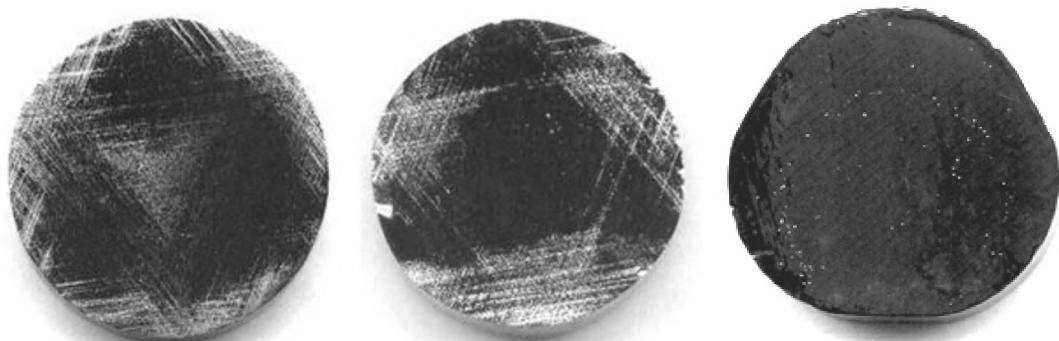


Рисунок 9 – Секториальное периодическое распределение дислокационных ямок травления на кристалле германия, выращенном способом Чохральского в направлении {111}, в различных срезах, ортогональных оси вытягивания

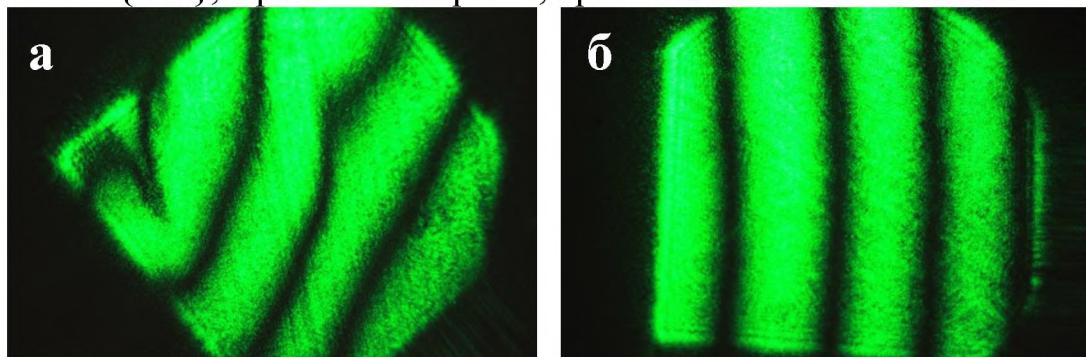


Рисунок 10 – Коноскопические картины изохром кристаллов парателлурита, полученных в условиях нормального (а) и послойного (б) механизмов роста. Направление наблюдения – вдоль оптической оси [001]

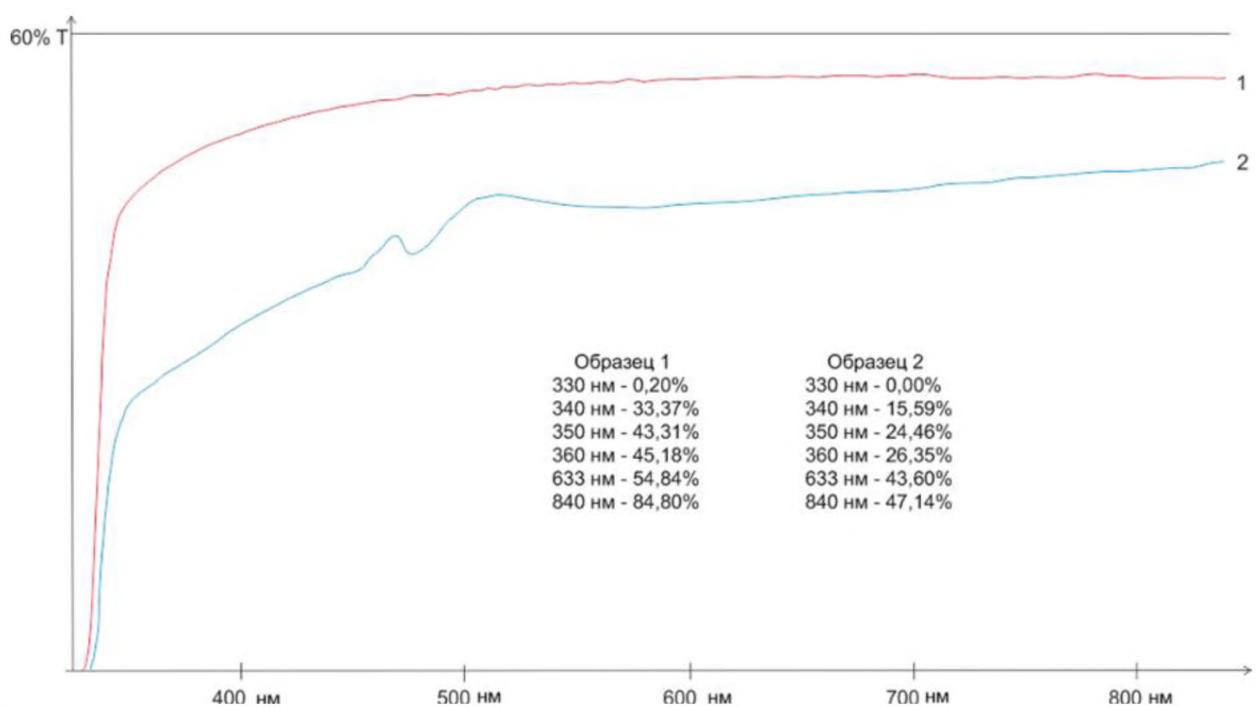


Рисунок 11 – Спектры пропускания кристаллов парателлурита: 1 – выращенного при скорости вытягивания 0,15 мм/час и скорости вращения 13 об/мин; 2 – выращенного при скорости вытягивания 0,4 мм/час и скорости вращения 9 об/мин

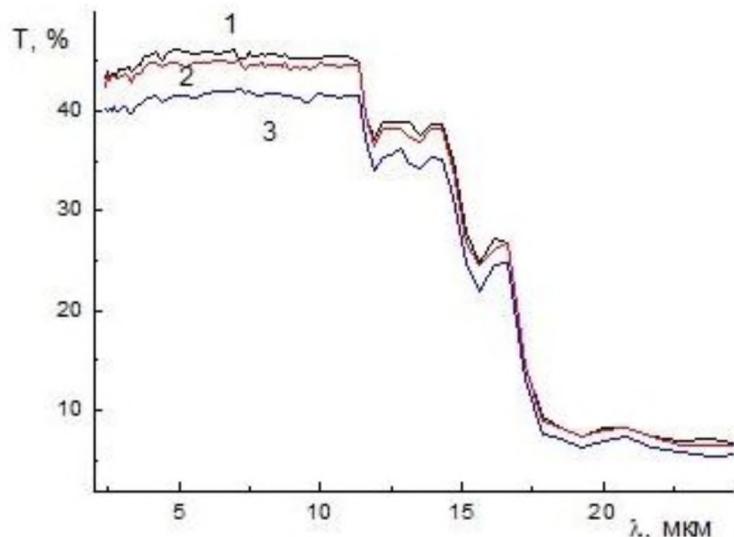


Рисунок 12 – Спектры пропускания монокристаллов германия толщиной 20 мм, вытянутых способом Чохральского при различных скоростях: 1 – 0,2 мм/мин, 2 – 0,5 мм/мин, 3 – 1 мм/мин

Сравнение в комплексе структурных и оптических характеристик объемов кристаллов парателлурита и германия, полученных способом Чохральского и образованных одновременно по обоим механизмам роста – нормальному и тангенциальному, однозначно свидетельствует о существенно более высоком качестве материала, образовавшегося при послойном механизме.

Эти различия в структурном совершенстве подтверждаются данными о свойствах кристаллов, полученных в условиях скорректированных технологий, направленных на реализацию послойного механизма. Данные условия – минимальные и постоянные скорости вертикального и радиального роста, минимальные осевые и радиальные температурные градиенты, а также постоянная и плоская форма фронта кристаллизации, которая определяется гидродинамикой расплава и должна регулироваться путем заранее рассчитываемого изменения скорости вращения кристалла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении диссертационной работы были проведены исследования, включающие теоретические расчеты, температурные и материаловедческие измерения, связанные с выращиванием из расплава технически ценных для современных областей оптики, оптоэлектроники, акустооптики и фотоники кристаллов. Несмотря на большие различия в структуре и физических свойствах диэлектрических монокристаллов парателлурита и полупроводниковых монокристаллов германия, а также в параметрах расплавов этих материалов, результаты и выводы, касающиеся механизмов роста, во многом оказываются общими. Это указывает на возможность их применения при выращивании кристаллов других веществ способом Чохральского. В настоящей работе из полученных результатов исследований сделаны следующие выводы:

1. Для обоих видов кристаллов, при условиях их получения способом Чохральского, реализуются как нормальный, так и тангенциальный механизмы роста. Об этом говорят значения критерия Джексона – 3,53 у парателлурита и 2,78 у германия, а также наличие в габитусе кристаллов обоих видов хорошо развитых плоских участков сингулярных граней: {110}, {101} и {113} у парателлурита и {111} – у германия.
2. Проведенные несколькими способами оценки величин кинетических коэффициентов дают значения для нормального механизма роста у парателлурита $\sim 10^{-6}$ см·с⁻¹·К⁻¹, у германия $\sim 10^{-4}$ см·с⁻¹·К⁻¹.
3. Полученные в работе соотношения для истинных вертикальной и радиальной скоростей роста кристалла по Чохральскому, при выводе которых учтены понижение уровня расплава и его испарение со свободной поверхности в тигле, позволяют реализовать режимы изменения скорости вытягивания, при которых истинные скорости роста кристаллов парателлурита и германия в вертикальном и радиальном направлениях остаются длительное время постоянными.
4. Показано теоретически и подтверждено экспериментально, что не только в случае наноразмерных объектов, но и при росте массивных кристаллов из расплава наблюдается асимметрия процессов роста и плавления. При одинаковых отклонениях от равновесной температуры фазового перехода скорость роста больше скорости плавления.
5. Измерена константа испарения расплава диоксида теллура вблизи температуры плавления, составляющая $\sim 1,1 \cdot 10^{-2}$ г·час⁻¹·см⁻².
6. Сингулярными гранями, на которых реализуется кинетика по тангенциальному механизму роста, являются для кристаллов парателлурита грани тетрагональной призмы {110}, а для кристаллов германия – грани октаэдра {111}.

7. Максимальное структурное совершенство и наивысшая оптическая однородность парателлурита и германия наблюдаются в объемах кристаллов, сформированных при послойном механизме роста плоских участков сингулярных граней: {110} – у парателлурита и {111} – у германия.
8. С помощью нового метода измерения температуры поверхности расплава и с помощью компьютерной обработки цветных изображений, получаемых цифровыми камерами, установлены средние амплитуды температурных флюктуаций: в расплаве диоксида теллура это 12–15 К, в расплаве германия 2–5 К.
9. Установлены особенности гидродинамики расплава диоксида теллура, заключающиеся в образовании и длительном существовании обращающихся вокруг вытягиваемых кристаллов вихрей переохлажденного расплава.
10. Гидродинамический режим с вихрями Тейлора в максимальной степени способствует постоянству ростовой кинетики, постоянству формы фронта кристаллизации и максимальному развитию на фронте плоской грани, растущей послойным механизмом.
11. У кристаллов парателлурита и германия, полученных способом Чохральского с учетом поправок, внесенных в ростовые технологии с целью реализации послойного механизма роста, зафиксировано заметное улучшение структурного качества, и увеличение коэффициентов пропускания и оптической однородности.

Основные публикации по теме диссертации:

Журналы из списка ВАК:

1. Kolesnikov, A.I. Application of the Precise Isochrome Equation in the Monoaxial Crystals Optical Homogeneity Metrology/ A.I. Kolesnikov, I.A. Kaplunov, S.A. Tretyakov, K.A. Morozova, D.S. Kutuzov and **N.V. Aydinyan** // Medwell Journals. Research Journal of Applied Sciences – 2015. – V. 10. – № 11. – P. 728–733.
2. Kolesnikov, A.I. Non-isotropic light reflection by polished surfaces of single-crystalline optical elements/ A.I. Kolesnikov, I.A. Kaplunov, M.B. Lyakhova, S.A. Tretiakov, **N.V. Aidinyan**, D.S. Kutuzov, K.A. Morozova // International Journal of Pharmacy and Technology. – 2016. – V.8. – № 4. – P. 26836–26839.
3. Малышкина, О.В. Анализ тепловых характеристик монокристаллов парателлурита методом прямоугольной тепловой волны/ О.В. Малышкина, М.Ю. Гавалян, Г.С. Шишков, И.А. Каплунов, А.И. Колесников, **Н.В. Айдинян** // ФТТ. – 2016. – Т. 58. – Вып. 11. – С. 2282–2286.

Другие рецензируемые издания:

4. Каравашкина, К.А. Приближение геометрической оптики при расчете коэффициентов пропускания света шероховатыми поверхностями прозрачных материалов и его экспериментальная установка/ К.А. Каравашкина, **Н.В. Айдинян**, С.Ю. Козинов, Д.В. Хохлов, М.В. Гавалян, В.Ю. Порхун, С.А. Кузьмин, А.А. Колесников, К.Р. Гасымова, П.М. Бурак // Вестник ТвГУ. – Серия «Физика». – Кристаллофизика. – 2012. Выпуск 18. – С. 20–34.
5. Гасанов, О.В. Синтезатор частоты для акустооптического фильтра микроскопа/ О.В. Гасанов, С.Ю. Козинов, С.А. Кузьмин, В.Ю. Порхун, **Н.В. Айдинян**, К.А. Каравашкина // Вестник ТвГУ. – Серия «Физика». – Кристаллофизика. – 2012. – Выпуск 18. – С.35–52.
6. **Айдинян, Н.В.** Изохромы в коноскопических картинах одноосных кристаллов при произвольных ориентациях нормали относительно оптической оси/ Н. В. Айдинян, Е.Е. Армянин, К.А. Морозова, А.В. Костюк, И.В. Калугин, М.Д. Кузьмина, М.С. Воронцов // Вестник ТвГУ. – Серия: «Физика». – Акустооптика. – 2014. – Выпуск № 3. – С. 38.

Технический редактор А.В. Жильцов.
Подписано в печать 27.07.2017. Формат 60 × 84 1/16.
Усл. печ. л. 1,2. Тираж 100 экз. Заказ №348.
Тверской государственный университет.
Редакционно-издательское управление.
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ: (4822)35-60-63.