

УДК 532.781:536.423.1

ФИЗИКА

Л. А. Оганесян

Выращивание кристаллов иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) в вакууме

(Представлено чл. корр. АН Армянской ССР М. Л. Тер-Микаеляном 20 III 1980)

Кристаллы ИАГ с примесями р-э. являются одним из основных твердотельных материалов для оптических квантовых генераторов. В последнее время возникла необходимость синтеза больших монокристаллов с хорошими оптическими качествами. Одним из способов улучшения оптических свойств кристаллов ИАГ является их выращивание из расплава в вакууме. На рис. 1 показаны спектры поглощения кристаллов ИАГ, выращенных в вакууме (спектр 1) и в среде азот-водород при атмосферном давлении. Из литературных данных (1) известно, что большинство сторонних примесей (катионов) в иттрий-алюминиевом гранате резко сдвигают край его собственного ультрафиолетового поглощения в длинноволновую область. Из спектров 1, 2 (рис. 1) видно, что выращивание в вакууме приводит, по-видимому, к более интенсивному испарению части этих неконтролируемых примесей из расплава, которые в процессе выращивания уже не захватываются

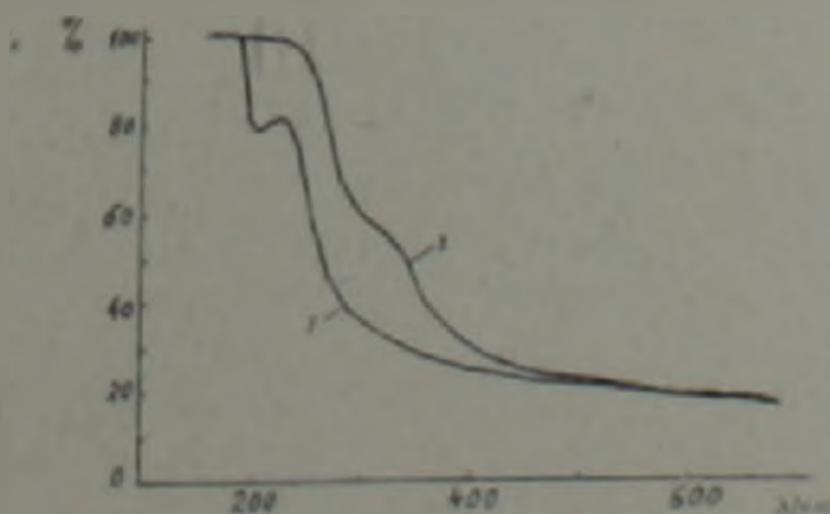


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов ИАГ при 296 К, толщина образцов 0,39 см: 1—выращенного в вакууме, 2—выращенного в среде азот-водород (20% водород—80% азот)

растущим кристаллом. Поскольку выращивание кристаллов ИАГ больших размеров проводится в течение длительного времени, а давление паров компонент системы (Al_2O_3 и Y_2O_3) над расплавом различно, то происходит постепенное нарушение стехиометрии расплава (²). В процессе выращивания кристаллов ИАГ из расплава в вакууме методами Бриджмена — Стокбаргера и лодочки, когда все количество расплава проходит через фронт кристаллизации, конечная часть ($l_0 - X$) расплава (где l_0 — длина расплава, X — максимальная длина выращенного монокристалла ИАГ) затвердевает в виде смеси двух фаз системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$: граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и перовскита YAlO_3 .

Целью данной работы является получение аналитических зависимостей длины выращенного монокристалла X от параметров роста (скорость выращивания, скорость испарения компонент системы, геометрия расплава) и сравнение с экспериментальными данными, полученными при кристаллизации расплава методами Бриджмена — Стокбаргера и лодочки.

Рассмотрим в общем случае двухкомпонентную систему. Предположим, что в момент времени $t = 0$ количество расплава данной системы есть $M(0) = M_1(0) + M_2(0)$ (где $M_1(0)$ и $M_2(0)$ — количества первой и второй компонент, соответственно), и стехиометрическое соотношение этих компонент: $M_1(0)/M_2(0) = x/(1-x)$. В отсутствие химического взаимодействия расплава с материалом контейнера и со средой камеры причиной нарушения стехиометрии расплава со временем является испарение расплава. Найдем те условия для скоростей испарения компонент системы, при которых стехиометрия системы не нарушается. Обозначим через γ_1 и γ_2 скорости испарения I и II компонент, соответственно (γ_1 и γ_2 — функции от температуры (²)). Пускай при выдержке расплава в постоянных условиях (температура, вакуум и т. п.) количества I и II компонент в момент времени t есть $M_1(t)$ и $M_2(t)$, а в момент времени $t + \Delta t$ (где Δt — малый промежуток времени) будет

$$\begin{aligned} M_1(t + \Delta t) &= M_1(t) - \gamma_1 S \Delta t; \\ M_2(t + \Delta t) &= M_2(t) - \gamma_2 S \Delta t, \end{aligned} \quad (1)$$

где S — площадь поверхности расплава.

Если считать, что испарение данной системы мало, т. е. имеет место условие $\gamma_1 S \Delta t \ll M_1(t)$ и $\gamma_2 S \Delta t \ll M_2(t)$, то можно воспользоваться приближением $1/(1-y) \approx 1+y$, где $y \ll 1$, и систему (1) записать в виде

$$\frac{M_1(t + \Delta t)}{M_2(t + \Delta t)} - \frac{M_1(t)}{M_2(t)} = \Delta M_{1,2} = - \frac{S}{M_2(t)} \left(\gamma_1 - \frac{M_1(t)}{M_2(t)} \gamma_2 \right) \Delta t, \quad (2)$$

откуда следует, что $\Delta M_{1,2} = 0$, т. е. количественное соотношение I и II компонент с момента времени t не нарушится, если

$$\gamma_1 = \gamma_2 = 0 \quad \text{или} \quad \gamma_1/\gamma_2 = M_1(t)/M_2(t), \quad (3)$$

а условие ненарушения стехиометрии для момента времени $t = 0$ будет

$$\gamma_1 = \gamma_2 = 0 \quad \text{или} \quad \gamma_1/\gamma_2 = M_1(0)/M_2(0) = a/(1-a). \quad (3a)$$

Рассмотрим теперь случай, когда расплав данной испаряющейся системы кристаллизуется со скоростью v , причем стехиометрическое соотношение I и II компонент растущего кристалла $= M_1/M_2 = a/(1-a)$. Тогда можно записать

$$\begin{aligned} \Delta M_1 &= -a\rho_c \Delta V - \gamma_1 S \Delta t; \\ \Delta M_2 &= -(1-a)\rho_c \Delta V - \gamma_2 S \Delta t, \end{aligned} \quad (4)$$

где ρ_c — удельный вес кристалла, ΔV — приращение его объема.

Первое из этих уравнений отражает убыль I компоненты системы, а второе — убыль II ее компоненты за счет роста кристалла и за счет испарения за время Δt . Рост кристалла будет продолжаться до тех пор, пока отношение количеств I и II компонент в оставшемся расплаве не достигнет некоторого критического значения C , т. е.

$$M_1(t_2)/M_2(t_2) = C. \quad (5)$$

При решении (4) с (5) были использованы следующие условия:

а) уменьшение количества расплава за счет испарения намного меньше по сравнению с первоначальным количеством расплава. Здесь важно отметить, что малое отклонение от стехиометрии может сопровождаться образованием большого количества другого химически прочного состава данной системы, имеющего близкую стехиометрию;

б) другая фаза, образовавшаяся в расплаве, не захватывается кристаллом.

Учитывая эти допущения и заменяя производную по времени производной по координате ($x = vt$, где v — скорость роста), систему (4) можно свести к уравнениям вида:

$$\begin{aligned} \Delta M_1 &= -a\rho_c \Delta V - \gamma_1 S \Delta x/v; \\ \Delta M_2 &= -(1-a)\rho_c \Delta V - \gamma_2 S \Delta x/v, \end{aligned} \quad (6)$$

а условие (5) — к

$$M_1(X)/M_2(X) = C. \quad (7)$$

Если принять за начало отсчета координат начало роста кристалла и считать, как это обычно принято, что плотность расплава равна плотности кристалла ($\rho_c = \rho_l$), то, решая (6) и (7) для различных методов кристаллизации, получим приведенные ниже соотношения, дающие зависимости длины X растущего монокристалла от вышеуказанных параметров.

Учитывая специфику испарения, методы кристаллизации из расплава удобно разбить на три группы (4): методы, при которых поверхность испарения постоянна (методы Бриджмена — Стокбаргера, Чохральского, зонной плавки, Вернейля); переменна (методы лодочки и Киропулоса); когда по тем или иным причинам испарение не существенно. Мы рассмотрим методы Бриджмена — Стокбаргера и лодочки, которые удовлетворяют требованиям нашей задачи.

Для метода Бриджмена — Стокбаргера получим

$$X = \frac{l_0}{1 - \frac{\beta_1 - C\gamma_2}{\gamma_1}}, \quad (8)$$

где l_0 — длина (высота) расплава, $\beta = \alpha - C(1 - \alpha)$ — постоянная.

При выполнении условий (3) из (8) видно, что $X = l_0$. Для метода лодочки получим

$$X = \left(l_0 + \frac{\beta_0 d \cdot v}{\gamma_1 - C\gamma_2} \right) - \left[l_0^2 + \left(\frac{\beta_0 d \cdot v}{\beta_1 - C\gamma_2} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (9)$$

где l_0 — длина расплава (лодочки), d — толщина расплава, $\beta = \alpha - C(1 - \alpha)$. При выполнении условий (3) легко показать, что $X = l_0$.

Для сравнения аналитических зависимостей (8) и (9) с экспериментальными данными, полученными при кристаллизации расплава ИАГ методами Бриджмена — Стокбаргера и лодочки, в первую очередь необходимо оценить физические и технические параметры условий роста, т. е. определить значения γ_1 , γ_2 , C , а также разумный диапазон скоростей роста v , в пределах которого можно получить монокристаллы удовлетворительного качества.

Основа методики определения скоростей испарения окиси алюминия (γ_1) и окиси иттрия (γ_2) заключалась в том, что предварительно взвешенный образец монокристалла ИАГ расплавляли при определенных условиях, расплав выдерживали заданное время, после чего охлаждали до твердого состояния и повторно взвешивали, далее с помощью рентгенофазового анализа определяли фазовый состав (содержание $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$) охлажденного расплава. По количеству и составу образца до и после эксперимента определялось испарившееся количество окиси алюминия, окиси иттрия и скорость испарения этих окислов. Относительная погрешность результатов измерений не превышала 9%.

Опыты показали, что скорость испарения окиси иттрия по сравнению со скоростью испарения окиси алюминия является малой величиной второго порядка и находится в пределах ошибки нашего эксперимента.

Зависимость массовой скорости испарения окиси алюминия из расплава ИАГ от температуры показана на рис. 2. Обработка результатов методом наименьших квадратов приводит к следующей эмпирической формуле:

$$\gamma_1 = [(5,1981 - 0,1685) \cdot 10^3 \exp(-5,9326 \cdot T^{-1})] \cdot 2 / \text{см}^2 \cdot \text{сек}. \quad (10)$$

Кристаллизация проводилась из расплава, имеющего точную стехиометрию граната, т. е. в начале кристаллизации отношение количества окиси алюминия к окиси иттрия было $\alpha/(1 - \alpha)$, где $\alpha = 0,429$.

Постоянная C определялась из эксперимента следующим образом: методом количественного рентгенофазового анализа определялся

фазовый состав конечной немонокристаллической ($l_0 - X$) части образца, которая представляла собой смесь фаз граната и алюмината иттрия, после чего определялась постоянная C как отношение количеств Al_2O_3 к Y_2O_3 . Измерения показали, что C зависит от скорости кристаллизации, так например, для метода Бриджмена—Стокбаргера при $v = 1,55$ мм/час $C = 0,48$, а при $v = 4,5$ мм/час $C = 0,53$. Для метода лодочки при $v = 8$ мм/час $C = 0,587$.

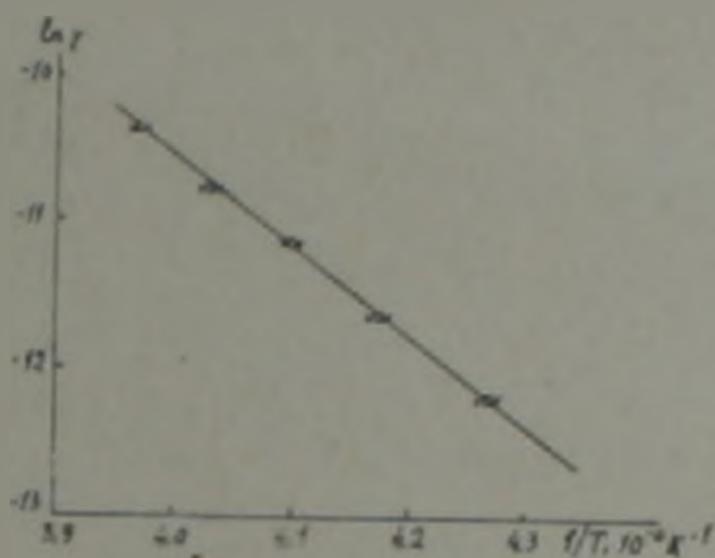


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости испарения окиси алюминия из расплава ИАГ от обратной температуры

Кристаллизация методом Бриджмена—Стокбаргера проводилась при следующих условиях: температура поверхности расплава $T_{cp} = 2320$ К, степень вакуума $P = 4-5 \cdot 10^{-5}$ тор, $v = 1,55$ мм/час, длина расплава менялась от эксперимента к эксперименту в пределах 4—10 см.

Кристаллизация методом лодочки проводилась при $T_{cp} = 2270$ К, $P = 3-4 \cdot 10^{-5}$ тор, $v = 8$ мм/час, для двух случаев. В одном случае при постоянных толщинах расплава ($d = 0,9$ см) менялась его длина в пределах 5—16 см, а в другом при постоянной длине расплава ($l_0 = 10$ см) менялась его толщина в пределах 0,4—1 см.

В обоих методах кристаллизации следует обратить внимание на нечеткую границу раздела между монокристаллической и конечной частью образцов. У образцов, выращенных методом Бриджмена—Стокбаргера, состав конечной части вначале вытесняется на боковую поверхность и в последующем заполняет весь оставшийся объем. В этом случае для определения длины монокристаллической части X вначале измерялась общая длина образца l_0 , после чего монокристалл механическим способом очищали от выделенного состава, взвешивали и его длину X определяли по формуле $X = m / r^2 \rho$ (где m —масса монокристалла граната, ρ —его плотность, r —радиус поперечного сечения цилиндрического образца). У образцов, полученных кристаллизацией методом лодочки, длина X монокристаллической части определялась по средней точке границы раздела. Определенная таким образом длина X бралась как экспериментальная величина длины монокристалла граната.

Результаты проведенных опытов представлены точками на рис. 3 и 4. Сплошная линия 1 на рис. 3 соответствует расчетной кривой по формуле (8), а сплошная линия 2 на рис. 3 и сплошная линия на рис. 4 соответствуют расчетной кривой по формуле (9). Как видно из рисунков, экспериментальные данные удовлетворительно совпадают с расчетными кривыми.

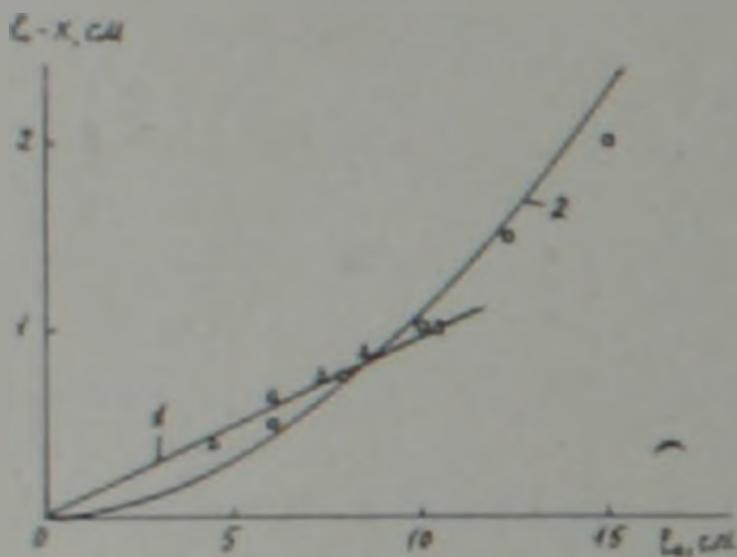


Рис. 3 Зависимость длины ($l_0 - X$) конечной части образцов от длины расплава: 1—кривая рассчитанная по формуле (8); 2—кривая рассчитанная по формуле (9); Δ —экспериментальные данные в случае метода Бриджмена—Стокбаргера; \circ —экспериментальные данные в случае метода лодочки

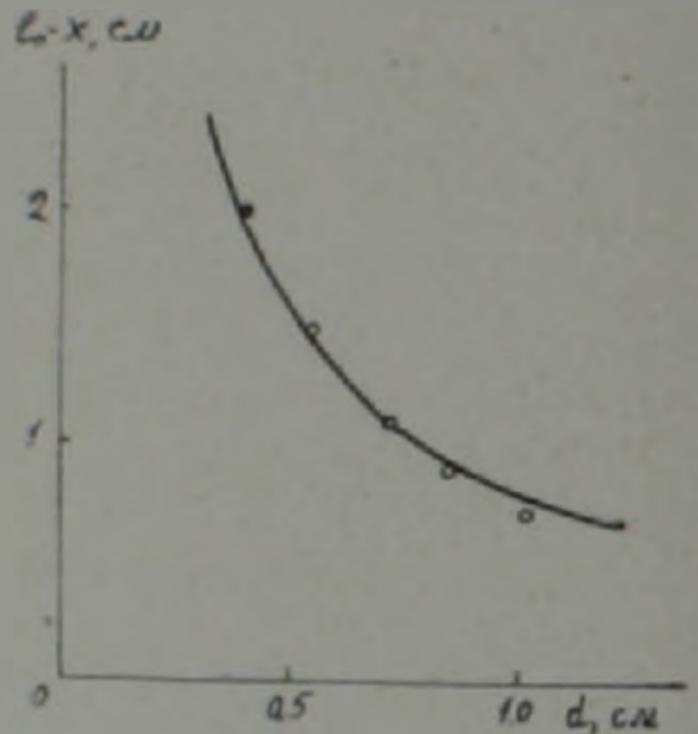


Рис. 4. Зависимость ($l_0 - X$) конечной части образцов от толщины расплава в случае метода лодочки

Полученные результаты дают возможность при определенных условиях роста предсказать результат кристаллизации и могут быть использованы при расчете компенсирующих добавок для получения однофазных кристаллов по всему объему контейнера.

Институт физических исследований
Академии наук Арианской ССР

Լ. Զ. ՀՈՒՆԱՆՆԻՍՅԱՆ

Իտրիում-ալյումինային նոնաբարերի բյուրեղների անեցումը վակումում

Իտրիում-ալյումինային նոնաբարերի բյուրեղների անեցումը (հալույթից) վակումում բերում է նրանց օպտիկական թափանցելիության լավացմանը՝ սպեկտրի ուստրամանուշակադույն տիրույթում: Բայց վակումում անեցման ժամանակ, հալույթի բաղադրիչ օքսիդների ինտենսիվ դուրսդրագման հետևանքով խախտվում է նրա ստեխիոմետրիան և հալույթի ոչ ամբողջ ծավալն է բյուրեղանում նոնաբարերի կազմությամբ: Ստացված են հալույթի նոնաբարի կազմությամբ բյուրեղացված մասի երկարության կախումը բյու-

ընդացման պայմաններից և այն համեմատվել է փորձնական արդյունքների հետ: Արդյունքները բավարար չամրակնում են: Ինչս թույլ է տալիս ոչ միայն նախապես գնահատել բյուրեղացման արդյունքը, այլև կարող է օգտագործվել նաև բաղկացուցիչ օբյեկտների թանազույթյան հաշվման համար, որոնց ավելացումը հալույթին կրերի նրա լրիվ բյուրեղացմանը՝ նոնարարի կազմությանը:

ЛИТЕРАТУРА — ՉՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

Б. Н. Гречушников, Н. Н. Карпов, Х. С. Багдасаров, Г. М. Зверев, Обзоры по электронной технике. Серия 10, вып 3 (418), 4 (423), ЦИИИ «Электроника», М., (1976). Г. В. Максимова, В. В. Осико, А. А. Соболев, М. И. Тимошечкин, Изв АН СССР. Ж. неорганические материалы, 9, № 10 (1973). Д. Хирс, Г. Паунд, Испарение и конденсация, изд-во «Металлургия», М., 1966. V. Ya Khalilov, Mal'kov, J. of Crystal Growth, vol. 35, № 3, (1976).