

5. Захаров В. К., Юдин Д. М. ФТТ, 7, 1571 (1965).
6. Ансельм Л. Н. и др. ФТТ, 8, 1013 (1966).
7. Pilbrow J. R. J. Mag. Res., 31, 479 (1978).
8. Maltempo M. M. Chem. Phys. Lett., 60, 441 (1979).
9. Hall P. L., Angel B. R., Jones J. P. E. J. Mag. Res., 15, 64 (1974).

**ՌՈՄԲԵԿ ՍԻՄԵՏՐԻԱՅՈՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԴԱՇՏԵՐՈՒՄ $S=3/2$
ՍՊԻՆՈՎ ԻՈՆՆԵՐԻ ԷՊԻ ՍՊԵԿՏՐԻ ԱՆԿՅՈՒՆԱՅԻՆ ԿԱԽՈՒՄԸ
ՄԵՄ ՍԿՋՐՆԱԿԱՆ ՃԵՂՔՈՒՄՆԵՐԻ ԴԵՊՔՈՒՄ**

Ա. Կ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Մեծ սկզբնական ճեղքումների դեպքում ուժեղ սիմետրիայով բյուրեղական դաշտերում գտնվող $S=3/2$ սպինով իոնների էներգետիկ մակարդակների անկյունային կախվածության համար ստացված են անալիտիկ արտահայտություններ խոտորումների տեսության միջև երկրորդ կարգի ճշտությամբ: Հաշված են սպինային մակարդակների ալիքային ֆունկցիաները հաշվի առնելով զեմանյան փոխազդեցությունը: $\lambda=E/D$ պարամետրի համար ստացված են պարզ բանաձևեր, որոնք հնարավորություն են տալիս որոշել նուրբ կառուցվածքի D և E պարամետրերը, եթե հայտնի է ճեղքման մեծությունը դրոյական դաշտում:

**THE ANGULAR DEPENDENCE OF EPR SPECTRA FOR IONS
WITH $S=3/2$ IN A CRYSTAL FIELD OF RHOMBIC SYMMETRY
IN THE CASE OF LARGE ZERO-FIELD SPLITTINGS**

A. K. PETROSYAN

In the case of large zero-field splittings analytic expressions for the angular dependence of energy levels for ions with $S=3/2$ in crystal fields of rhombic symmetry have been obtained to an accuracy of the second order of perturbation theory. Taking account of the Zeeman interaction the correct wave functions of spin levels were calculated and simple formulas for the $\lambda=E/D$ parameter were obtained. These formulas allowed to determine D and E parameters of fine structure when the value of zero-field splitting was known.

Изв. АН Армянской ССР, Физика, 17, 21—26 (1982)

**О ПОДПЛАВЛЕНИЯХ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ
ИЗ РАСПЛАВА**

О. Г. НАЛБАНДЯН

Введение

Для получения совершенных монокристаллов необходим не только тщательный подбор оптимального режима выращивания, но и, что зачастую оказывается более важным, строгое поддержание выбранного режима. Одним из важнейших параметров ростовой системы является скорость кристаллизации. Изменения скорости кристаллизации, вызванные, напри-

мер, флуктуациями температуры или скорости вытягивания, приводят к полосчатому распределению примеси и возникновению различного рода неоднородностей в выращенном кристалле. Вместе с тем до сих пор отсутствуют обоснованные данные о необходимой точности стабилизации указанных параметров. В настоящей работе рассмотрена связь флуктуаций температуры с нестабильностью скорости кристаллизации и вызванными этой нестабильностью неоднородностями выращенного кристалла.

При выращивании кристаллов из расплава, как правило, выполняется критерий Кана [1]

$$\Delta G \geq - \frac{\pi \sigma V_s}{a}, \quad (1)$$

где $\Delta G = \Delta H \Delta T / T_m$ — движущая сила кристаллизации, ΔH — энтальпия кристаллизации, ΔT — переохлаждение, T_m — температура плавления, σ — поверхностная энергия системы кристалл-расплав, V_s — молекулярный объем кристаллизующегося вещества, a — межплоскостное расстояние в направлении роста.

В этом случае наблюдается непрерывный механизм роста, граница кристалл-расплав имеет диффузный характер и величина скорости кристаллизации линейно связана с величиной переохлаждения [2]:

$$v = -q \cdot \Delta T. \quad (2)$$

Соответственно величина флуктуаций температуры, при которых флуктуации скорости кристаллизации достигают значения скорости вытягивания v_0 , равна

$$\Delta T_{v_0} = - \frac{v_0}{q}. \quad (3)$$

При флуктуациях температуры, превосходящих величину ΔT_{v_0} , имеют место отрицательные значения скорости кристаллизации, т. е. подплавления.

Для металлов и полупроводников величина кинетического коэффициента

$$q = \frac{D_L \Delta H}{a k T_m^2} \quad (4)$$

легко поддается расчету и имеет порядок 10 см/с·град. Однако для окислов и стекол из-за сильной температурной зависимости коэффициента диффузии D_L расчет затруднен. Экспериментальное же определение величины кинетического коэффициента затруднено необходимостью измерения малых значений ΔT , и немногочисленные эксперименты [3, 4] нельзя считать удовлетворительными. Единственный и несомненный результат этих и других подобных исследований состоит в том, что при небольших скоростях роста кинетическое переохлаждение в металлах и полупроводниках действительно очень мало [5]. И хотя для окислов и стекол величина q может оказаться на 2—3 порядка меньше, чем для металлов, но и значения скоростей вытягивания также, как правило, меньше, и в результате для всех материалов величина ΔT_{v_0} получается очень малой и оказывается, что в большинстве случаев подплавления кристалла неизбежны.

Наличие многочисленных подплавлений в процессе роста может сильно изменить условия роста, картину захвата макровключений, распределение примеси и т. д. Механизмы этого воздействия пока не исследованы, причем наличие подплавлений может даже благоприятно сказаться на качестве выращенного кристалла [6]. Подплавления при росте кристаллов из расплава наблюдались экспериментально [7—10] с помощью метода примесных меток.

Инерционность фронта кристаллизации

Для выяснения связи динамики фронта кристаллизации с флуктуациями температуры рассмотрим следующую задачу. Пусть в момент времени $t = 0$ температура расплава перед фронтом мгновенно изменилась на δT . Фронт кристаллизации при этом начнет перемещаться до положения, в котором из-за существующего градиента температуры это изменение температуры будет скомпенсировано, и переохлаждение будет соответствовать скорости вытягивания v_0 . Перемещение фронта равно разности высот столбика расплава в этих двух стационарных состояниях.

Для малых значений флуктуаций температуры перемещение фронта без учета эффекта концентрационного переохлаждения равно

$$\delta X = \int_0^{\infty} (v - v_0) dt = \frac{\delta T}{G}, \quad (5)$$

где G — усредненный градиент температуры вдоль направления роста в окрестности фронта кристаллизации. В процессе перемещения

$$\delta x = \int_0^t (v - v_0) dt = \int_0^t \delta v dt \quad (6)$$

изменяется величина переохлаждения:

$$\Delta T = \delta T - G\delta x, \quad (7)$$

и с учетом (2) для скорости перемещения фронта кристаллизации в системе координат, связанной с неподвижным наблюдателем, имеем уравнение

$$\delta v = q \left(\delta T - G \int_0^t \delta v dt \right), \quad (8)$$

решение которого дает экспоненциальную зависимость скорости перемещения от времени:

$$\delta v = q\delta T \cdot \exp(-qGt). \quad (9)$$

Подставляя (9) в (6), получаем

$$\delta x = \frac{\delta T}{G} (1 - e^{-qGt}). \quad (10)$$

Таким образом, характерное время кинетической инерционности фронта равно

$$t_k = q^{-1} G^{-1}. \quad (11)$$

Время инерции фронта, обусловленное наличием скрытой теплоты кристаллизации, зависит от величины перемещения квадратично [11]:

$$t_z = \left(\frac{\partial X}{2\lambda} \right)^2 \kappa_L^{-1}. \quad (12)$$

Здесь κ_L — коэффициент температуропроводности расплава, λ — коэффициент Стефана, величина которого определяется величиной скрытой теплоты кристаллизации и другими термодинамическими параметрами кристаллизующего вещества.

К перемещению положения фронта кристаллизации, а следовательно, к изменению диаметра кристалла, скорости кристаллизации, распределения примеси и т. д. эффективно успевают привести лишь флуктуации, период которых больше времени инерционности фронта. Оценки показывают, что для реальных параметров ростовой системы времена инерционности t_k и t_z , как правило, много меньше периода флуктуаций температуры, и в большинстве случаев можно считать, что фронт кристаллизации безынерционный, т. е. практически мгновенно следует за соответствующей изотермой.

В случаях, когда область расплава перед фронтом находится в зоне действия нагревателя, как, например, при индукционном нагреве с диэлектрическим тиглем, во многих бестигельных методах выращивания, при использовании эффекта Пельтье амплитуда флуктуаций температуры перед фронтом намного превышает критическую величину ΔT_{v_0} , и подплавления можно считать неизбежными.

При выращивании кристаллов с нагреванием всей массы расплава, как, например, в методе Чохральского с резистивным или индукционным нагревом при проводящем тигле, амплитуда флуктуаций температуры в тигле также намного превосходит критическую величину ΔT_{v_0} . Однако вызванные ими изменения температуры расплава непосредственно перед фронтом существенно меньше по амплитуде, и к подплавлениям приводят лишь значительные флуктуации температуры в тигле.

Спектр флуктуаций температуры в тигле довольно широк и в каждом конкретном случае зависит от геометрии тигля, уровня и вязкости расплава, диаметра и скорости вращения кристалла и т. д. Однако в широком спектре флуктуаций температуры можно выделить две ветви, различные по характеру и причинам возникновения флуктуаций. Флуктуации температуры высокочастотной ветви обусловлены колебаниями при постоянной модовой картине свободной или вынужденной конвекции. Флуктуации температуры низкочастотной ветви обусловлены изменением модовой картины конвективных потоков. Вызванные этим изменением скачки температуры, как правило, намного больше амплитуды высокочастотных флуктуаций, и именно они приводят к визуально наблюдаемой полосчатости распределения примеси в выращенном кристалле. Заметим, что даже незначительное изменение параметров ростовой системы — мощности нагревателя,

температуры, вязкости и уровня расплава, диаметра и скоростей вытягивания и вращения кристалла — может привести к существенным скачкам температуры. Например, изменение мощности нагревателя, приводящее к изменению температуры всего расплава лишь на десятые или сотые доли градуса, вследствие изменения картины конвективных потоков может привести к изменению температуры в отдельной точке на градус и более [5].

Таким образом, при изменении картины конвективных потоков на фоне микрополосчатого распределения примеси, вызванного флуктуациями скорости кристаллизации из-за высокочастотных флуктуаций температуры в тигле, возникают макрополосы из-за подплавлений. Заметим, что больший пространственный период макрополос затрудняет их сглаживание диффузией в горячем кристалле, поэтому может оказаться целесообразной стабилизация картины конвективных потоков даже при условии увеличения амплитуды высокочастотных флуктуаций.

Автор выражает глубокую признательность проф. А. А. Чернову за многочисленные полезные обсуждения.

НИИ физики конденсированных
сред ЕГУ

Поступила 6. VI. 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Cahn J. W. *Acta Met.*, 8, 554 (1960).
2. Turnbull D. *Thermodynamics in Metallurgy*, ASM, Metals Park, Ohio, 1949.
3. Kramer J., Tiller W. J. *Chem. Phys.*, 42, 257 (1965).
4. Rigney D. A., Blakely J. N. *Acta Met.*, 14, 1375 (1966).
5. Флеминг М. Процессы затвердевания, Изд. Мир, М., 1977.
6. Jackson K. A., Miller C. E. *J. Crystal Growth*, 42, 364 (1977).
7. Witt A. E., Gatos H. C. *J. Electrochem. Soc.*, 113, 808 (1966).
8. Witt A. E., Gatos H. C. *J. Electrochem. Soc.*, 114, 413 (1967).
9. Witt A. E., Gatos H. C. *J. Electrochem. Soc.*, 115, 70 (1968).
10. Witt A. E., Gatos H. C. *J. Electrochem. Soc.*, 116, 511 (1969).
11. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов, Изд. Мир, М., 1974.

ՀԱՆՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐ ԱՃԵՑՆԵԼՈՒ ԺԱՄԱՆԱԿ ՀԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Գ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Նկարագրվել են հալույթից բյուրեղների անընդհատ աճման ժամանակ հալումների առաջացման պայմանները: Որոշվել են բյուրեղացման ճակատի իներցիայի ժամանակները և ցույց է տրվել, որ բյուրեղացման ճակատը կարելի է համարել ոչ իներտ, այսինքն բյուրեղացման ճակատը ակնթարթորեն հետևում է համապատասխան իզոթերմին: Ցույց է տրվել նաև, որ աճեցված բյուրեղների համառոտությունը կարելի է ապահովել հալույթում ավել կոնվեկցիոն հոսքերի պատկերի կայունացմամբ:

ON REMELTINGS AT THE CRYSTAL CROWTH FROM THE MELT

H. G. NALBANDYAN

Conditions for the appearance of remeltings are obtained for the crystal growth from the melt in case of conventional growth model. The characteristic times of crystallization interface inertia were determined and it was shown, that the interface

could be taken to be noninertial one, i. e. as practically instantaneously following the melting point isotherm. It was also shown that the macrohomogeneity of grown crystals could be achieved by stabilizing the modal picture of convective flows in the melt.

Изв. АН Армянской ССР, Физика, 17, 26—30 (1982)

РОЛЬ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ В ОБРАЗОВАНИИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ КВАРЦА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ

С. А. АДАМЯН, П. А. БЕЗИРГАНЯН

Как известно [1—3], кристаллы кварца выращивают в гидротермальных условиях методом температурного перепада. В качестве растворителей используют особые водные растворы различных гидрооксидов щелочных металлов (NaOH , KOH , RbOH , CsOH), а также некоторых карбонатов (Na_2CO_3 , K_2CO_3) с концентрациями от 3 до 15%. Выраженные кристаллы обычно содержат в небольших количествах неконтролируемые примеси (Al , Fe , Mg и др.), попадающие в раствор из шихты или за счет растворения стенок автоклава, а также щелочные металлы, водород и фтор, содержащиеся в используемых растворах.

Рост происходит на затравочных пластинах, которые не могут иметь произвольную ориентацию, так как рост осуществляется в определенных направлениях. Двумя наиболее часто используемыми ориентациями затравок являются направления Z и X . Скорость роста в этих направлениях наибольшая, а в направлении, перпендикулярном граням положительного R и отрицательного r ромбоэдров, составляет $2/3$ скорости роста в Z -направлении, хотя скорость роста в направлении R значительно меньше, чем в направлении r . Концентрация примесей, проникающих в растущий кристалл, может меняться благодаря постепенному изменению скорости роста [4] или вследствие флуктуаций параметров, определяющих скорость роста. Концентрация примесей в разных секторах роста в монокристалле различна. Сектора роста при выращивании в Z -направлении имеют наименьшую концентрацию примесей Al и наибольшую концентрацию примесей Na , в $+X$ -направлении эта концентрация несколько выше, а в $-X$ -направлении — самая высокая.

Для однозначной интерпретации результатов нашего эксперимента полезно отметить, что альфа-кварц является пьезокристаллом с двумя отличными от нуля пьезоэлектрическими модулями (d_{11} и d_{11}), он принадлежит кристаллическому классу $3:2$ ромбоэдрической подсистемы и остается устойчивым в этой симметрии вплоть до 573°C . Элементарная ячейка кварца содержит три атома кремния и шесть атомов кислорода [5].

Кварц характеризуется структурой с хорошо выраженными ковалентными связями. Для этой структуры характерны большие каналы диаметром 0,1 нм, расположенные вдоль оси Z . Несколько меньшие каналы рас-