

УДК 548.54

## ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ И $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ НИЗКОГРАДИЕНТНЫМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2011 г. В. Н. Шлегель, Д. С. Панцуркин

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

E-mail: danil@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 13.04.2010 г.

Впервые выращены кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  низкоградиентным методом Чохральского в направлениях  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ . Найдены условия воспроизводимого получения кристаллов с полиэдрическим гранным фронтом хорошего качества. Сопоставлены закономерности формообразования кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , выращенных низкоградиентным методом Чохральского. Изучено дефектообразование в этих кристаллах. Приводятся результаты интерферометрического изучения оптической однородности.

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы силленитов обладают рядом ценных для практического применения свойств, что позволяет использовать их в различных устройствах, таких как: пьезодатчики, фильтры и линии задержки электромагнитных сигналов, электро- и магнитооптические измерители напряженности полей, пространственно-временные модуляторы и др. Известно [1], что для этих устройств необходимы кристаллы с низкой плотностью дислокаций и высокой оптической однородностью.

Основным методом выращивания кристаллов конгруэнтно плавящихся силленитов ( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO),  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO) и др.) является традиционный метод Чохральского [1]. Одной из главных проблем выращивания этих соединений является оптическая однородность получаемых кристаллов [2–11]. Выделяют два наиболее характерных типа “оптических” дефектов в них: включение посторонних фаз, материала тигля и присутствие в объеме областей с увеличенной оптической плотностью, существование которых может проявляться в виде полос роста и так называемого “столба роста” [1]. Согласно [7–9, 12], возникновение столба роста и эффекта селективного декорирования в виде трехлопастного пропеллера при выращивании в направлении  $\langle 111 \rangle$  связано с анизотропией скоростей роста и различием коэффициентов распределения “фотохромных” примесей для полярных  $\{110\}$  и неполярных  $\{100\}$  граней, присутствующих на фронте кристаллизации. Возникновение областей с увеличенной оптической плотностью также может быть следствием сосуществования на фронте кристаллизации нормального и послойного механизмов роста [13]. Источниками возникновения оптической неоднородности при послойном механизме роста кри-

сталла в [12] полагают возможность отклонения состава кристалла от стехиометрического в пределах области гомогенности и вариацию концентрации примесей при флуктуациях температуры. Согласно [14], причиной вариации оптической плотности кристаллов силленитов при минимизации отмеченных выше факторов является возможность реализации в этих системах равновесий, ведущих к образованию метастабильных фаз, которые достаточно устойчивы в расплавах оксидных висмутосодержащих систем [14]. Показано, что при скоростях кристаллизации, несколько превышающих оптимальное значение, из перегретых расплавов могут быть получены монокристаллы стабильных соединений, содержащих включения метастабильных фаз или продуктов их распада.

Настоящая работа посвящена поиску условий, обеспечивающих воспроизводимость выращивания при послойном механизме роста на протяжении всего процесса выращивания кристаллов BSO с устойчивым полиэдрическим фронтом, сопоставлению закономерностей формообразования кристаллов BGO и BSO при росте в условиях низких градиентов температуры, сравнению дефектных структур в кристаллах силленитов, получаемых низкоградиентным методом Чохральского (LTG Cz) [15], получению кристаллов BGO и BSO с высокой оптической однородностью.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы BSO и BGO близки по теплофизическим свойствам и структуре (табл. 1). Фазовые диаграммы систем  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$  в области б:1 сходны [1].

Опыт получения кристаллов BGO был использован на начальной стадии выращивания кри-

**Таблица 1.** Сравнение физических характеристик  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 

Параметры, единицы измерения	Вещество	
	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$
Пр. гр.	I23	I23
Число атомов в ячейке	66	66
Параметр ячейки, Å	10.100	10.145
Плотность, г см <sup>-3</sup>	9.196	9.222
Температура плавления, °С	900	923
Теплота плавления, кДж кг <sup>-1</sup>	129	139
Теплоемкость, Дж г <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	0.244	0.242
Область пропускания, мкм	0.4–7	0.4–7
Показатель преломления	2.5424	2.5476
Коэффициент расширения, К <sup>-1</sup> 10 <sup>-6</sup>	16.9	16
Электропроводность, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-14</sup>
Ширина запрещенной зоны, эВ	3.25	3.25

**Таблица 2.** Зависимость величины  $h_{\phi}/d_{\kappa}$  от тепловых условий процесса

Зона	Температуры в контролируемых точках на трех зонах нагревателя относительно средней зоны (°С)		$h_{\phi}/d_{\kappa}$
	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [16]	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	
Верхняя	-25	-20	~1/4
Средняя	0	0	
Нижняя	-5	0	
Верхняя	-25	-20	~1/3
Средняя	0	0	
Нижняя	-15	-10	
Верхняя	-35	-30	~1/2
Средняя	0	0	
Нижняя	-20	-15	
Верхняя	-35	-30	>1/2
Средняя	0	0	
Нижняя	-35	-30	

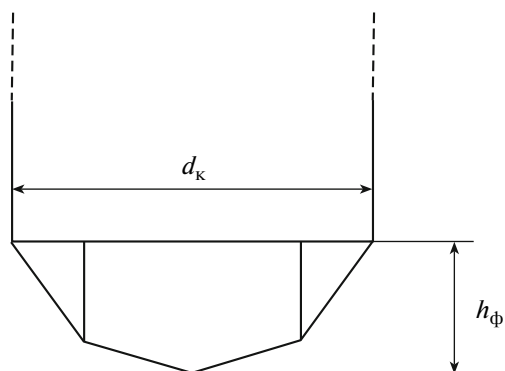
сталлов BSO [16]. Использован платиновый тигель диаметром 70 мм и высотой 150 мм, установленный в трехзонной печи с независимыми контурами регулирования температуры. Градиенты температуры в подобной системе не превышают 1°С/см.

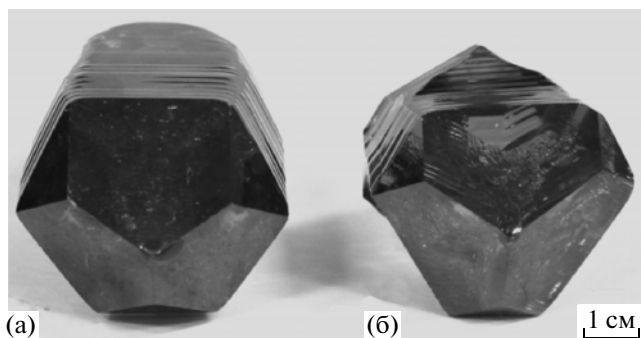
В качестве шихты использовалась стехиометрическая смесь  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.9999 мас. %) и  $\text{SiO}_2$  (99.9999 мас. %). В системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  наблюдалось образование метастабильных фаз [14, 17], а также отмечались кинетические затруднения перехода  $\text{SiO}_2$  в расплав. В связи с этим проводилась специальная процедура подготовки расплава. При температуре 800°С и выше скорость нагрева не превышала 50 град/ч. Для гомогенизации расплав выдерживался при температуре выше температуры плавления на 30°С не менее 6 ч. После

окончания процедуры гомогенизации расплав охлаждался со скоростью 200 град/ч до температуры затравления, после достижения которой проводился процесс затравления на затравки BSO, ориентированные по направлению  $\langle 111 \rangle$  или  $\langle 110 \rangle$ .

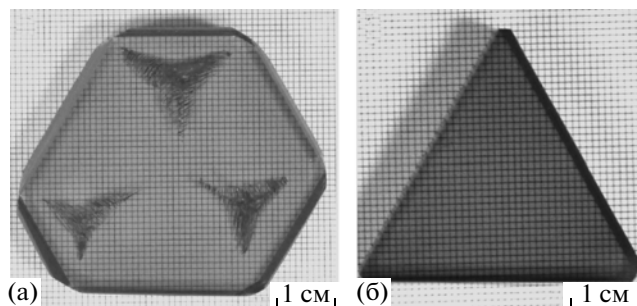
Выращивание кристаллов в направлении  $\langle 111 \rangle$  проводилось при различных тепловых условиях, скорость кристаллизации варьировалась в пределах  $V_{\text{кр}} = 2$ –4 мм/ч, скорость вращения была постоянной и составляла  $\omega = 20$  об/мин. Полученные кристаллы диаметром  $\varnothing 50$  мм и длиной  $L = 70$  мм имели различную форму фронта кристаллизации и различались по качеству. Формообразование кристаллов BSO, выращенных в направлении  $\langle 111 \rangle$ , аналогичны тем, которые отмечались при росте кристаллов BGO [16]. Так, при изменении тепловых условий в соответствии с табл. 2 изменяется соотношение высоты прогиба фронта кристаллизации в расплав ( $h_{\phi}$ ) к диаметру кристалла ( $d_{\kappa}$ ) –  $h_{\phi}/d_{\kappa}$  (рис. 1), что приводит к значительным изменениям габитуса кристалла. Поскольку сечение кристалла представляет собой многоугольник, то  $d_{\kappa}$  – средний линейный размер сечения.

В процессе роста при сохранении разности температур между зонами нагревателя печи не обеспечивается постоянство условий выращивания на фронте кристаллизации из-за его перемещения относительно нагревателя и тигля, понижения уровня расплава и т.д. Таким образом, форма фронта кристаллизации и, следовательно, сечение кристалла изменяется в процессе роста.

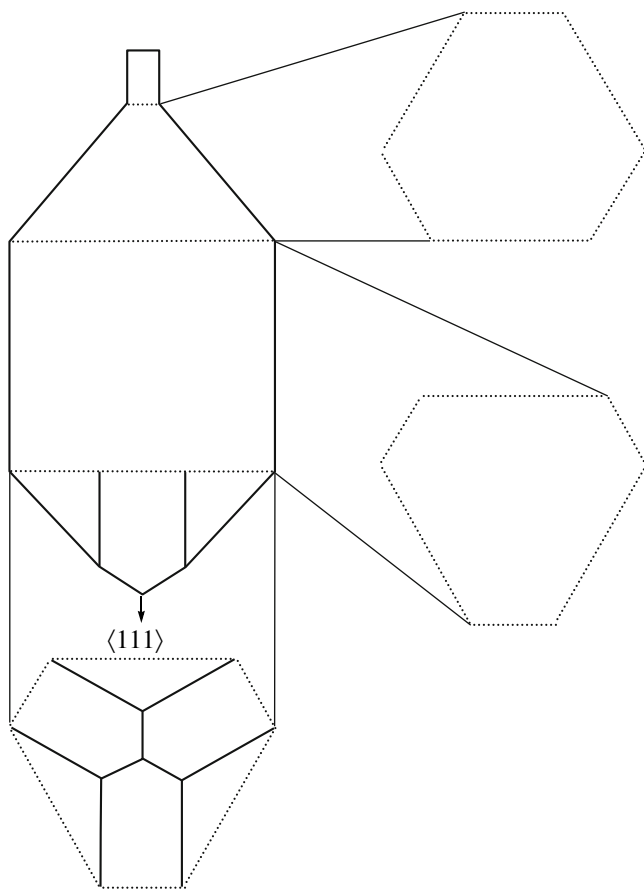
**Рис. 1.** Величина прогиба фронта кристаллизации ( $h_{\phi}$ ) и диаметр выращиваемого кристалла ( $d_{\kappa}$ ).



**Рис. 2.** Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (а) и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (б), выращенные в направлении  $\langle 111 \rangle$ ,  $h_{\text{ф}}/d_{\text{к}} \sim 1/4$ .



**Рис. 4.** Поперечные срезы кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$   $\langle 111 \rangle$ : а – с эффектом селективного декорирования в виде трехлопастного пропеллера; б – отсутствие макродефектов.



**Рис. 3.** Схема изменения сечения кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , направление роста  $\langle 111 \rangle$ . Пунктирными линиями на кристалле указаны приблизительные границы раздела областей с сечением разной формы.

Одни и те же тепловые условия или одинаковые изменения распределения температур в процессе роста на нагревателе для кристаллов BSO и BGO приводят к близким в пределах повторяемости однотипных процессов выращивания изменениям фронта кристаллизации и боковой поверхно-

сти, что показано на рис. 2 для  $h_{\text{ф}}/d_{\text{к}} \sim 1/4$ . Типичное изменение формы сечения кристаллов BSO и BGO при сохранении постоянной разности температур между зонами для соотношения  $h_{\text{ф}}/d_{\text{к}}$ , близкого к  $1/3$ , при идентичной загрузке, заданной геометрии растущего кристалла, показано на рис. 3. Это позволяет предполагать некоторые закономерности формообразования кристаллов в условиях низких градиентов температуры.

При  $h_{\text{ф}}/d_{\text{к}} = 1/2 - 1/3$  удалось избежать образования паразитных кристаллов и отклонения кристалла от оси вращения по ходу процесса роста. Однако при  $h_{\text{ф}}/d_{\text{к}} \sim 1/3$  проявлялся эффект селективного декорирования в виде трехлопастного пропеллера (рис. 4а). При приближении  $h_{\text{ф}}/d_{\text{к}}$  к  $1/2$  обеспечивались условия образования кристаллов со стабильной полиэдрической формой фронта кристаллизации. В реберных и вершинных областях исчезали макроступени различного размера, что приводило к получению кристаллов без включений.

Выращивание кристаллов BSO (BGO) в условиях низких градиентов температуры позволило получить кристаллы с гранным фронтом, свободные от эффекта селективного декорирования (рис. 4б), что является проблемой при росте данных кристаллов традиционным методом Чохральского.

Захват примесей в кристаллах BSO (BGO), выращенных методом LTG Cz в направлении  $\langle 111 \rangle$ , происходит в основном в вершинных и реберных частях фронта (эффект селективного декорирования).

При выращивании кристаллов BSO в направлении  $\langle 110 \rangle$  практическую значимость представляло то, что при послойном механизме роста и плоском фронте кристаллизации на фазовой границе отсутствуют грани различных типов, реберные и вершинные области, которые могут приводить к неоднородностям свойств в объеме кристалла. Однако поддержание стабильного роста кристалла при плоском фронте кристаллизации

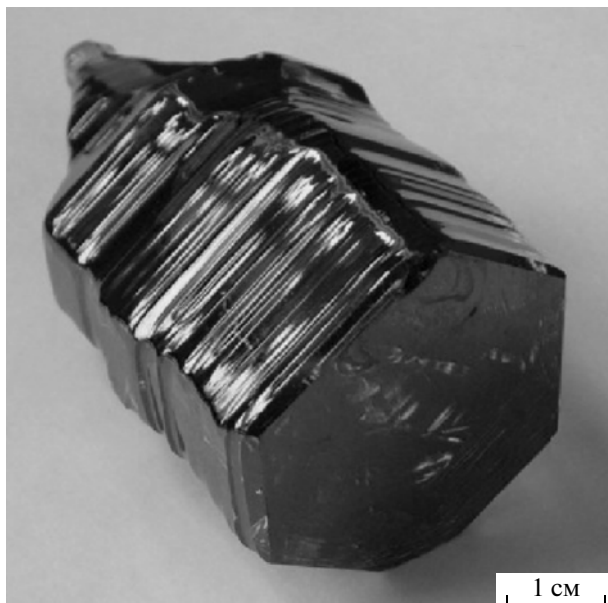


Рис. 5. Кристалл  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , выращенный в направлении  $\langle 110 \rangle$ .

потребовало более тщательного подбора тепловых условий, так как вероятность отрыва кристалла от расплава и ухода кристалла в сторону в этом случае значительно выше, чем при выращивании в направлении  $\langle 111 \rangle$ .

При различных тепловых условиях, скорость с  $V_{\text{кр}} = 0.5\text{--}4$  мм/ч и  $\omega = 8\text{--}33$  об/мин получены кристаллы  $\varnothing 35\text{--}50$  мм и  $L = 70$  мм. В оптимальных условиях роста фронт кристаллов сформирован единственной гранью  $\langle 110 \rangle$  (рис. 5).

При сохранении распределения температур на зонах нагревателя в процессе роста происходило изменение формы фронта и соответственно боковой поверхности, что свидетельствует о непостоянстве тепловых условий роста вблизи фронта кристаллизации. Данная нестабильность в некоторых случаях приводила к возникновению граней на периферии фронта кристаллизации и из-за неустойчивости на вершинных и реберных участках фронта к захватам включений. Типичное изменение сечения кристалла с фиксированным распределением температур в зонах нагревателя представлено на рис. 6.

Стабильный рост кристаллов BSO  $\langle 110 \rangle$  происходил в промежутке распределения температур на нагревателях от  $-25/0/-15$  до  $-10/0/0^\circ\text{C}$  для верхней, средней и нижней зоны соответственно (распределение температур дано относительно средней зоны). Выход за его пределы приводил к ухудшению качества кристаллов или даже к нестабильности процесса роста кристалла.

При  $V_{\text{кр}} = 2.5\text{--}3.5$  мм/ч получались кристаллы хорошего качества. При росте с  $V_{\text{кр}} < 2.5$  мм/ч ка-

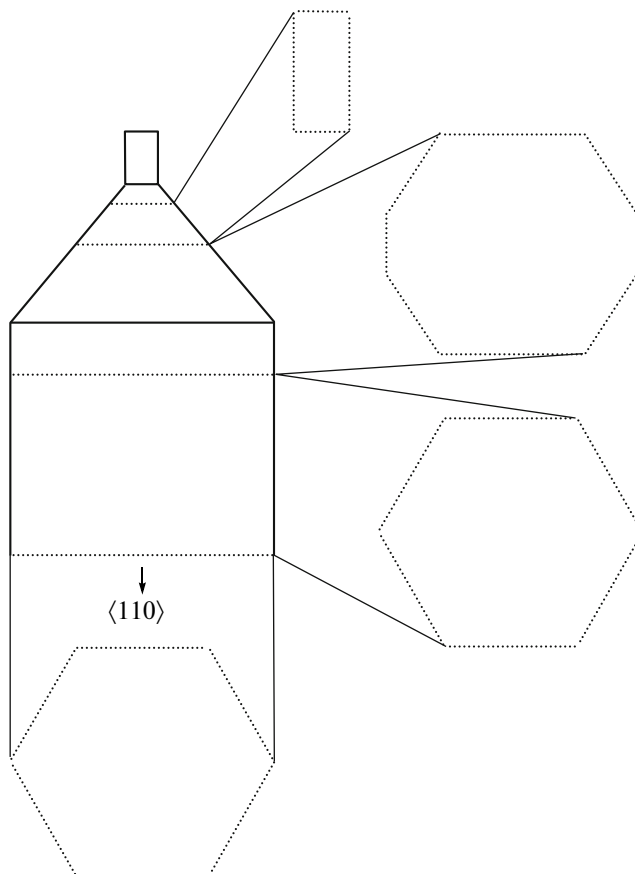


Рис. 6. Схема изменения сечения кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , направление роста  $\langle 110 \rangle$ . Пунктирными линиями на кристалле указаны приблизительные границы раздела областей с сечением разной формы.

чество кристаллов ухудшалось тем сильнее, чем ниже была скорость кристаллизации. Это противоположно зависимости качества кристаллов от скорости кристаллизации для классического метода Чохральского, описанной в [1], при уменьшении скорости кристаллизации качество кристаллов повышается. Такое поведение типично при выращивании кристаллов в условиях низких градиентов температуры [16] и связано с кинетической природой образования граней. Оптимальная скорость вращения для получения кристаллов хорошего качества  $\omega = 10\text{--}15$  об/мин. При более низких или высоких скоростях качество кристалла ухудшалось.

В кристаллах BSO, выращенных методом LTG Cz в направлении  $\langle 110 \rangle$ , не наблюдалось фигур селективного декорирования, присущих кристаллам силленитов, выращенных традиционным методом Чохральского. Однако из-за неоптимальных условий роста на периферийных областях кристалла могли появляться включения. Это в первую очередь связано с потерей устойчивости грани при неоптимальных скоростях кристалли-

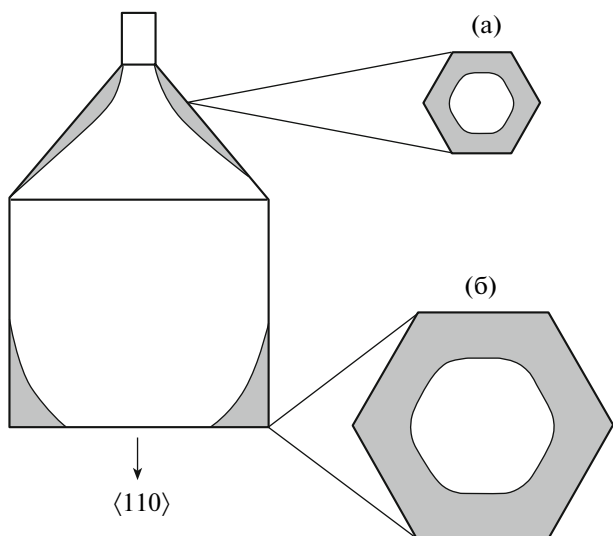


Рис. 7. Схематичное изображение дефектных областей в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$   $\langle 110 \rangle$ .

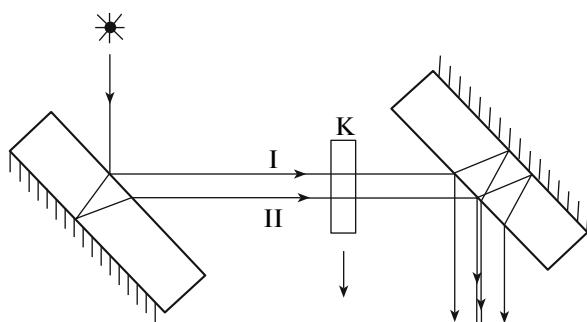


Рис. 8. Упрощенная схема интерферометра Жамена: \* – источник света; К – образец; I, II – ход лучей.

зации и/или возникновением реберных и вершинных участков на периферии фронта из-за наличия радиальных градиентов температуры в расплаве рис. 7.

Интерферометрическое исследование кристаллов BGO и BSO проводилось на образцах BGO  $\langle 111 \rangle$  и BSO  $\langle 111 \rangle$ , BSO  $\langle 110 \rangle$  толщиной 15 мм, поверхности которых тщательно полировались, отклонение от параллельности противоположных плоскостей образца не превышало  $30''$ . Образцы вырезались как из бездефектных областей кристаллов, так и из областей с эффектом селективного декорирования. Оценка качества проводилась при помощи интерферометра Жамена (рис. 8). Образец К помещался в ход лучей I и II и перемещался в направлении, перпендикулярном направлению распространения лучей, при этом оценивалась относительная оптическая однородность образца.

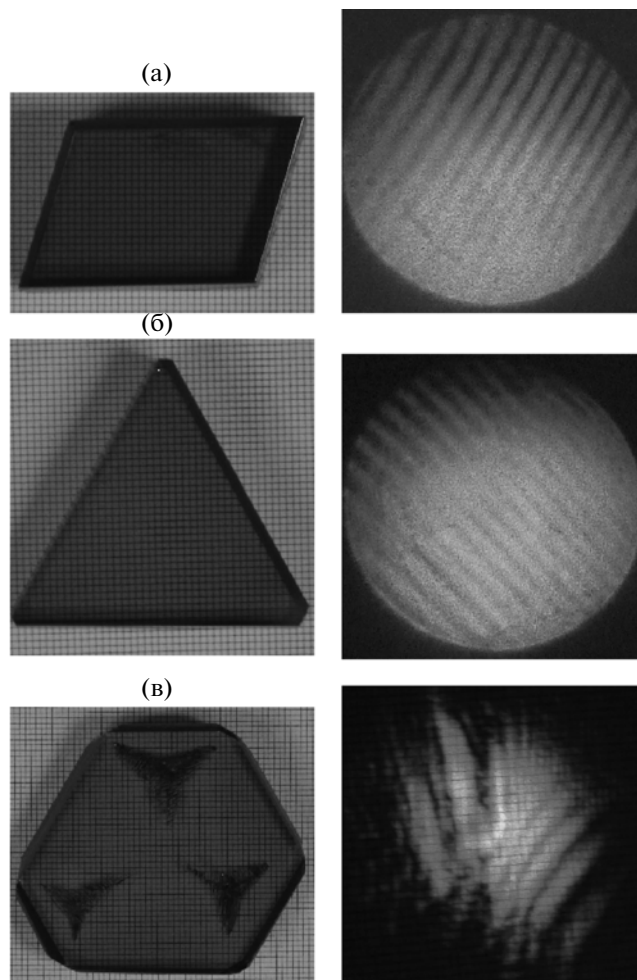


Рис. 9. Примеры интерференционных картин образцов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , цена деления 1 мм: а, б – типичные интерференционные картины образцов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$   $\langle 110 \rangle$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$   $\langle 111 \rangle$  соответственно, вырезанных из бездефектных областей кристаллов; в – искажение интерференционной картины образца  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$   $\langle 111 \rangle$  вблизи макродефекта.

Установлено, что при любых перемещениях пластинок кристаллов BGO и BSO, свободных от макровключений, интерференционная картина остается стабильной, т.е. не происходит изменения ширины и формы интерференционных полос. При равномерном перемещении образцов на 5 мм происходил набег интерференционных полос без изменения их формы, который составлял 31, 30 и 28 полос для образцов BGO  $\langle 111 \rangle$  и BSO  $\langle 111 \rangle$ , BSO  $\langle 110 \rangle$ , вырезанных из бездефектных областей кристаллов соответственно. Примеры типичных интерференционных картин образцов кристаллов представлены на рис. 9. Просканирован образец BSO  $\langle 110 \rangle$  относительно неподвижного другого образца BSO  $\langle 110 \rangle$ , т.е. один из них помещался в ход луча I и оставался неподвижным, а второй перемещался в ходе луча II. В данном случае набег интерференционных полос без

изменения их формы составил 12 полос при равномерном перемещении на 5 мм. При сканировании образца ВГО  $\langle 111 \rangle$  с эффектом селективного декорирования интерференционная картина искажалась вблизи дефекта (рис. 9в). На расстоянии более 2 мм от дефектной зоны интерференционная картина приобретала вид, типичный для картины образца ВГО  $\langle 111 \rangle$ , вырезанного из бездефектной области кристалла (рис. 9б). Набег интерференционных полос для этой области образца составлял 32 полосы при равномерном перемещении образца на 5 мм.

Таким образом, в бездефектных образцах, а также в свободных от макровключений зонах образцов с эффектом селективного декорирования неоднородность коэффициента преломления составляет не более  $10^{-3}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выращены кристаллы BSO методом LTG Cz в направлениях  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ . Для направления роста  $\langle 111 \rangle$  изучено формообразование кристаллов, выращенных при различных тепловых условиях процесса и  $V_{кр} = 2-4$  мм/ч. Найдены условия стабильного получения кристаллов с полностью ограниченным фронтом.

Сопоставлены результаты выращивания кристаллов ВГО и BSO (направление роста  $\langle 111 \rangle$ ), выращенных в схожих условиях. Установлено, что закономерности формообразования и проявления макродефектов данных кристаллов аналогичны, то свидетельствует о некоторых закономерностях формообразования кристаллов в условиях низких градиентов температуры при близких кристаллографических и теплофизических свойствах.

Изучены закономерности роста кристаллов BSO  $\langle 110 \rangle$  в широком интервале тепловых условий при  $V_{кр} = 0.5-4$  мм/ч и  $\omega = 8-33$  об/мин. Получены кристаллы с плоским фронтом, образованным единственной гранью (110).

Изучены макродефекты кристаллов BSO  $\langle 111 \rangle$ , BSO  $\langle 110 \rangle$  и ВГО  $\langle 111 \rangle$ . Установлено, что при росте данных кристаллов методом LTG Cz в определенных условиях возможно получение кристаллов с полностью ограниченным фронтом и с высо-

кой оптической однородностью, несмотря на присутствие на фронте реберных и вершинных областей (в случае направления  $\langle 111 \rangle$ ). По грубой оценке в срезах кристаллов, перпендикулярных направлению роста, толщиной 15 мм, вырезанных из бездефектных областей кристаллов, неоднородность коэффициента преломления менее  $10^{-3}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 312 с.
2. Ballman A.A. // J. Cryst. Growth. 1967. V. 1. P. 37.
3. Сафонов А.И., Барышев С.А., Никифорова Т.И. // Кристаллография. 1968. Т. 13. Вып. 5. С. 914.
4. Сафонов А.И., Барышев С.А., Никифорова Т.И. // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 1. С. 152.
5. Сафронов Т.М., Батог В.Н., Красилов Ю.И. // Неорган. материалы. 1970. Т. 6. Вып. 2. С. 284.
6. Соболев А.Т., Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б. // Кристаллография. 1978. Т. 23. Вып. 1. С. 174.
7. Кузьминов Ю.С., Лифшиц М.Г., Сальников В.Д. // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 3. С. 363.
8. Brice J.C., Bruton T.M., Hill O.F. // J. Cryst. Growth. 1974. V. 24/25. P. 429.
9. Tanguay A.R., Mroczkowski S., Barker R.C. // J. Cryst. Growth. 1977. V. 42. P. 431.
10. Smet F., Van Enckevort W.J.P. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 100. P. 417.
11. Budenkova O.N., Vasilev M.G., Bystrova E.N. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 266. P. 103.
12. Steiner B., Laor U., Kuriyama M. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 87. P. 79.
13. Borovlev Yu.A., Ivannikova N.V., Shlegel V.N. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 229. P. 305.
14. Жереб В.П., Скориков В.М. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 11. С. 1365.
15. Pavlyuk A.A., Vasiliev Ya.V., Kuznetsov F.A. // Proc. of APSAM-92, Shanghai, China, 26-29 April 1992. P. 164.
16. Shlegel V. N., Pantsurkin D. S. // Crystallography Reports. 2009 V. 54. № 7. P. 1261.
17. Тананаев И.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф. // Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2024.