

03;05;12

Устойчивость системы кристалл–расплав при выращивании крупногабаритных кристаллов ниобата лития методом низкого уровня расплава

© П.В. Смирнов, А.А. Русанов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: PvlSmir@mail.ru

(Поступило в Редакцию 24 октября 2009 г. В окончательной редакции 15 февраля 2010 г.)

Исследована устойчивость системы кристалл–расплав и скорости кристаллизации по Ляпунову для выращивания кристаллов ниобата лития методом низкого уровня расплава. Рассчитаны зависимости времени релаксации от условий выращивания. Построены расчетные графики переходных процессов при различных возмущениях. Показано, что для получения оптически однородных кристаллов необходимо соблюдать условия устойчивости именно скорости кристаллизации, а не системы кристалл–расплав в целом, причем максимум устойчивости скорости кристаллизации достигается при максимальном градиенте температуры на фронте кристаллизации и минимальном уровне расплава в тигле.

Введение

Метод низкого уровня расплава (НУР), предложенный в [1], наиболее близок методу Чохральского с двойным тиглем и отличается от него тем, что уровень расплава составляет всего несколько миллиметров (рис. 1). Устройство для выращивания кристаллов ниобата лития методом низкого уровня расплава отличается от устройства для метода Чохральского с двойным тиглем:

- 1) низкой стенкой тигля, чем обеспечивается возможность теплоотвода с поверхности кристалла, прилегающей к фронту кристаллизации;
- 2) обязательным наличием донного нагревателя;
- 3) обязательным наличием подпитки.

Уровень расплава выбран так, чтобы в зазоре между кристаллом и тиглем выполнялись условия отсутствия свободной конвекции расплава (см. работу [2]). Без вращения кристалла это условие выполняется при уровне расплава около 1–3 мм [3] при прочих одинаковых с методом Чохральского условиях выращивания кристаллов ниобата лития. При наличии вращения этот уровень, по-видимому, может быть несколько выше.

Для выращивания кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава метод НУР интересен тем, что потенциально обеспечивает увеличение производительности установки примерно в 3 раза, снижение количества используемой платины на единицу производительности в ~ 30 раз. Расположение дна тигля вблизи фронта кристаллизации обеспечивает контроль формы фронта кристаллизации. В отсутствие свободной конвекции расплава уровень флуктуаций температуры ниже. Таким образом, потенциально метод низкого уровня расплава может стать более экономичным и перспективным способом выращивания кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава оптического качества, чем широко применяемый для этого метод Чохральского.

Метод НУР в настоящее время исследован явно недостаточно для его практического использования: необходимо, в частности, оценить оптимальные параметры ростового узла и условия выращивания для получения кристаллов ниобата лития оптического качества.

Кристаллы ниобата лития являются основным материалом для фильтров на поверхностных акустических волнах (сотовые телефоны, телевизоры и др.), а также

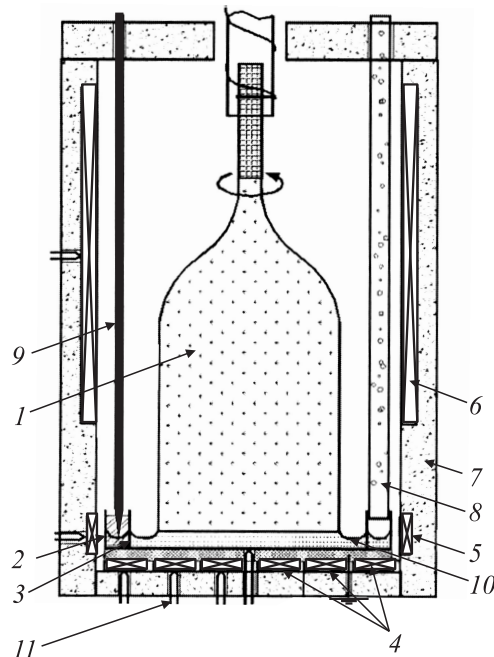


Рис. 1. Метод низкого уровня расплава. 1 — выращиваемый кристалл, 2 — тигель, 3 — кольцевой вкладыш в тигель, 4 — данный нагреватель, 5 — боковой нагреватель тигля, 6 — трубчатый нагреватель, 7 — футеровка, 8 — трубка с подпиткой, 9 — шуп для измерения уровня расплава, 10 — расплав, 11 — термометр.

для нелинейной (преобразование света в гармоники и параметрическая генерация) и интегральной оптики (чипы интегральной оптики для сверхскоростных линий связи). Для последних двух областей применения необходимы кристаллы высокой оптической однородности. Получение крупногабаритных кристаллов оптического качества является сложной технологической задачей и всегда требует оптимизации условий их выращивания, особенно для нового метода.

Основной причиной появления полос роста и оптической неоднородности (градиента двулучепреломления) кристаллов ниобата лития является изменение коэффициента распределения компонент расплава в кристалле вследствие отклонений скорости кристаллизации, градиента температуры расплава и толщины диффузионного слоя от стационарных значений.

Для создания условий выращивания, при которых обеспечивается максимальная стабильность скорости кристаллизации, необходимо знать зависимость степени устойчивости системы кристалл–расплав и скорости кристаллизации от этих условий.

В работах [4,5] исследована устойчивость системы кристалл–расплав как устойчивость стационарного движения системы кристалл–расплав относительно малых случайных, не связанных между собой возмущений. В простейшей модели системы кристалл–расплав для метода Чохральского стационарное движение — это постоянные значения радиуса кристалла и высоты мениска расплава, причем возмущениям подвергаются именно эти переменные.

Степень устойчивости системы кристалл–расплав, по Ляпунову, характеризуется временем, за которое возникнувшие до начального момента времени отклонения параметров затухнут. Форма развития возмущений переменных системы кристалл–расплав до начального момента времени не важна, существенно лишь то, что после наступления начального момента времени все граничные условия соответствуют стационарному движению. Если существует несколько времен релаксации, то степень устойчивости оценивается по наибольшему значению времени релаксации [4,5]. В качестве переменных системы кристалл–расплав для метода Чохральского в [4] выбран радиус кристалла и высота мениска расплава. В [5] для учета конечных размеров тигля добавлена еще одна переменная — уровень расплава.

Подход работ [4,5] позволяет оптимизировать условия выращивания для получения максимальной устойчивости (самостабилизации) системы кристалл–расплав к случайным возмущениям. Для повышения степени устойчивости в [4] рекомендовано повышать значение коэффициента теплоотвода с поверхности кристалла вблизи фронта кристаллизации, что приводит к повышению среднего градиента температуры расплава G_L на фронте кристаллизации. В [6] рассмотрены способы выполнения этой рекомендации для выращивания кристаллов ниобата лития методом Чохральского, показано

увеличение G_L (индексы: „L“ — liquid, „S“ — solid) при использовании отражающей диафрагмы над кромкой тигля, щели между тепловыми экранами и их сочетания. Вследствие постоянства уровня расплава в методе НУР применение к нему способов повышения теплоотвода с поверхности кристалла из [6] даже проще, чем для самого метода Чохральского. Поэтому в данной работе не учитываются способы управления вышеуказанным градиентом температуры G_L .

В работе [7] для метода Чохральского исследована зависимость устойчивости системы кристалл–расплав при выращивании кристаллов ниобата лития от соотношения диаметров тигля и кристалла. В результате установлено, что при расстояниях между стенкой кристалла и стенкой тигля, меньших либо равных усадочному зазору, образующегося в отсутствие вытягивания, имеет место устойчивость системы кристалл–расплав в обычных условиях выращивания кристаллов ниобата лития. Если зазор меньше усадочного (скорость вытягивания направлена вниз), то возникает неустойчивость. В [7] не учитывается капиллярное влияние стенки тигля и указано ориентировочное значение зазора в две капиллярных постоянных между кристаллом и тиглем, где этим влиянием еще можно пренебречь.

В [8] исследована устойчивость системы кристалл–расплав при выращивании кристаллов ниобата лития при зазорах между кристаллом и тиглем много меньше капиллярной постоянной с учетом капиллярного влияния стенки тигля, а также показано наличие устойчивости к симметричным возмущениям радиуса кристалла.

В работе [9] построена модель кристалл–расплав для управления процессом выращивания с учетом конечных размеров тигля. Для этого было рассмотрено возмущенное движение системы кристалл–расплав, в том числе с учетом нестационарности граничных условий. Такой подход нужен для оптимизации алгоритмов управления. Для наших целей оптимизация условий выращивания граничные условия после начального момента времени должны быть стационарными. Поверхность фронта кристаллизации в работе [9] считается участком сферы, причем ее радиус считается много большим радиуса кристалла. Это дает несущественные для нас особенности переходных процессов, поэтому считаем фронт кристаллизации плоским.

Целью настоящей работы является нахождение оптимальных условий выращивания кристаллов ниобата лития методом НУР с точки зрения устойчивости системы кристалл–расплав и скорости кристаллизации. Для этого необходимы построение модели системы кристалл–расплав для метода НУР и анализ степени устойчивости системы кристалл–расплав и формы переходных процессов в зависимости от условий выращивания.

1. Применимость одномерного уравнения теплопроводности для кристалла при выращивании крупногабаритных кристаллов ниобата лития

При получении аналитических оценок степени устойчивости используется одномерное стационарное уравнение теплопроводности для кристалла. Для применения этого уравнения необходимо выполнение условий квазистационарности и малости числа Био, а также высокое значение коэффициента поглощения инфракрасного (ИК) излучения вблизи точки плавления.

Условие квазистационарности означает, что время релаксации τ_{in} фронта кристаллизации много больше времени релаксации температуры τ (индекс „in“ — interface). Оценка соотношения этих времен по [4] дает

$$\frac{\tau_{in}}{\tau} \approx \frac{L}{\lambda_L} \frac{H}{G_L} \frac{k_L}{H^2} \approx 100,$$

где L — скрытая теплота плавления единицы объема, $\lambda_L(\lambda_S)$ — теплопроводность расплава (кристалла), $k_L(k_S)$ — температуропроводность расплава (кристалла), H — высота фронта кристаллизации относительно дна тигля, $G_L(G_S)$ — среднее значение градиента температуры расплава (кристалла) на фронте кристаллизации. Таким образом, условие квазистационарности соблюдается.

Условие малости числа Био $Bi = \mu^* R / \lambda_S$ (где μ^* — коэффициент теплоотвода с поверхности кристалла или расплава, R — радиус кристалла) соблюдается лишь приближенно: $Bi \approx 1$, однако для приближенного расчета средней по сечению кристалла температуры одномерное уравнение теплопроводности применять еще можно.

Лучистый теплоперенос в кристалле ниобата лития при температуре, близкой к температуре плавления, можно учесть всего лишь введением эффективного коэффициента теплопроводности, так как при температуре, близкой к точке плавления, длина поглощения много меньше размеров кристалла [10].

2. Тепловое поле в расплаве

Тепловое поле в расплаве в значительной мере определяется движением расплава, которое имеет место за счет вращения кристалла. Случай конвекции расплава между вращающимся фронтом кристаллизации и неподвижным дном тигля можно рассмотреть по аналогии с задачей из [11] для движения жидкости в случае вращения диска в кожухе. Там указано, что когда сумма гидродинамических пограничных слоев на вращающемся диске $\delta \approx 4\sqrt{\nu/\omega}$ и покоящемся кожухе $\delta \approx 8\sqrt{\nu/\omega}$, где ν — кинематическая вязкость, ω — частота вращения диска, многократно превышает зазор между дисками, то в зазоре образуется сдвиговое течение Куэта, ха-

Таблица 1. Физические свойства кристалла ниобата лития и его расплава

Параметр, размерность	Ниобат лития	Источник
a , m	0.004	[13]
L , J/m ³	$2.11 \cdot 10^9$	[14]
ν , 10 ⁻⁵ m ² /s	1.123	[14]
ψ_0 , grad	0	[13]
ρ_L , kg/m ³	3668	[15]
ρ_S , kg/m ³	4630	[14]
Pr	13.6	[14]
λ_S , W/(K·m)	1.1	[16]
λ_L , W/(K·m)	3.09	[14]

актеризующееся линейным распределением окружной скорости по высоте.

Для случая выращивания кристаллов ниобата лития диаметром 80–100 mm методом НУР форма фронта кристаллизации, близкая к плоской, была получена нами при частоте вращения кристалла около одного оборота в минуту. Поэтому с учетом данных табл. 1 для ниобата лития сумма гидродинамических слоев более чем в 40 раз превышает высоту фронта кристаллизации относительно дна тигля, т.е. соблюдаются условия для образования сдвигового течения Куэта.

В [11] также приводится приближенное соотношение гидродинамического δ и теплового δ_T пограничного слоя $\delta_T \approx \delta/\sqrt{Pr}$, где Pr — число Прандтля. Тепловой пограничный слой — это область, где распределение температуры линейно по нормали к поверхности, на которой этот слой образовался [12]. Сумма тепловых пограничных слоев для выращивания кристаллов ниобата лития методом НУР в ~ 12 раз превышает высоту фронта кристаллизации относительно тигля, поэтому распределение температуры между фронтом кристаллизации и тиглем можно считать линейным по высоте, что позволяет остаться в рамках аналитических расчетов.

Конвекцией Марангони, возникающей за счет градиента поверхностного натяжения на свободной поверхности расплава, пренебрегаем из-за малой глубины расплава (порядка 1–3 mm). Вихрь конвекции Марангони едва ли может попасть под кристалл, так как он оттесняется вынужденной конвекцией.

3. Уравнения, описывающие систему кристалл–расплав

3.1. Выбор переменных

В качестве независимых переменных модели системы кристалл–расплав нами выбраны радиус кристалла R , высота мениска h и высота фронта H относительно дна тигля (табл. 2). При таком выборе переменных

Таблица 2. Условия эксперимента

Параметр, размерность	Значение
$V_c^{(0)}$, mm/h	–3
V , mm/h	3
M_0 , kg	0.067
R_0 , m	0.050
$R_{\text{крит}}$, m	0.075
h_0 , m	0.0039
H_0 , m	0.0049
ω , rpm	1
G_L , K/m	–3000

отклонение скорости кристаллизации непосредственно связано только с высотой фронта H . При заданной высоте фронта H_0 разность $H_0 - h$ определяет уровень расплава в тигле.

3.2. Стационарное движение

В стационарном состоянии переменные процесса постоянны $R = R_0$, $h = h_0$, $H = H_0$, т.е. их отклонения $\delta R = R - R_0$, $\delta h = h - h_0$, $\delta H = H - H_0$ от стационарных значений равны нулю (рис. 2).

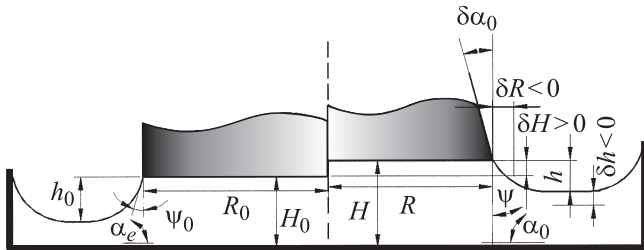


Рис. 2. Невозмущенное (слева) и возмущенное (справа) состояние системы кристалл–расплав.

3.3. Уравнение для измерения радиуса кристалла

Скорость изменения радиуса кристалла пропорциональна тангенсу угла расширения $\delta\alpha_0 \equiv \alpha_0 - \alpha_e = \psi_0 - \psi$ и скорости кристаллизации V_c :

$$\dot{R} = -V_c \operatorname{tg}(\delta\alpha_0).$$

Для отклонения радиуса δR от стационарного значения получим

$$\delta\dot{R} = -V_c \operatorname{tg}(\delta\alpha_0). \quad (1)$$

3.4. Уравнение непрерывности

Уравнение непрерывности в переменных R , h , H запишется в виде

$$-\dot{H} + V + V_c = 0. \quad (2)$$

3.5. Баланс массы

Масса подпитки M_f в процессе выращивания переходит в массу кристалла m , расплава M и мениска расплава μ :

$$\dot{m} + \dot{M} + \dot{\mu} = \dot{M}_f.$$

В стационарном состоянии

$$\dot{m}_0 + \dot{M}_0 = \dot{M}_{f0}.$$

Введя обозначения $\delta m = m - m_0$, $\delta M = M - M_0$ и $\delta\mu = \mu - \mu_0$ и считая, что подпитка является стационарной (без обратной связи по уровню расплава), т.е., $\delta M_f = M_f - M_{f0} = 0$, получим

$$\delta\dot{m} + \delta\dot{M} + \delta\dot{\mu} = 0. \quad (3)$$

Масса мениска в приближении плоского фронта кристаллизации записывается в виде

$$\mu = \pi\rho_L(R^2h + a^2R \cos\psi),$$

масса кристалла в виде

$$m = -\pi\rho_S \int_0^t R^2 V_d dt,$$

масса расплава, находящегося в тигле между уровнем нулевого давления и дном,

$$M = \pi\rho_L R_{\text{крит}}^2 (H - h),$$

где ρ_L (ρ_S) — плотность расплава (кристалла), a — капиллярная постоянная расплава, $R_{\text{крит}}$ — радиус тигля; остальные обозначения приведены на рис. 2.

3.6. Условие Стефана на фазовой границе

Приближение плоского фронта кристаллизации с использованием средних по сечению градиентов температуры в расплаве и кристалле

$$V_c = L^{-1}(\lambda_S G_S - \lambda_L G_L). \quad (4)$$

4. Линеаризация системы уравнений в окрестности невозмущенного движения и оценка значений коэффициентов

После линеаризации¹ уравнений (1)–(4) по δR , δh , δH в окрестности $\delta R = 0$, $\delta h = 0$, $\delta H = 0$ получается система уравнений в форме

$$\hat{D}\dot{x} = \hat{A}x,$$

¹ Под линеаризацией подразумевается разложение в ряд Тейлора по малым отклонениям δR , δh , δH и отбрасывание всех слагаемых, где степень по δR , δh и δH выше первой.

где

$$x = \begin{pmatrix} \delta R \\ \delta h \\ \delta H \end{pmatrix}$$

— вектор состояния,

$$\hat{D} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix}, \quad \hat{A} = \begin{pmatrix} A_{RR} & A_{Rh} & 0 \\ A_{hR} & A_{hh} & A_{HH} \\ A_{HR} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

составлены элементами d_{nm} и A_{ik} соответственно. Индексы n, m принимают значения 1, 2, 3. Индекс n означает принадлежность к уравнению ($n = 3$ означает, что d_{3m} входит в уравнение (3)), а индекс m символизирует принадлежность коэффициента к величине: $\delta \dot{R}$ ($m = 1$), $\delta \dot{h}$ ($m = 2$) или $\delta \dot{H}$ ($m = 3$). Индексы i, k принимают значения R, h и H . Индекс i означает принадлежность к уравнению: $i = R$ — к первому уравнению системы (5) (см. далее); $i = h$ — ко второму, $i = H$ — к третьему. Индекс k символизирует принадлежность коэффициента к величине: δR ($k = R$), δh ($k = h$) или δH ($k = H$).

После приведения системы уравнений к канонической форме $\dot{x} = \hat{\Omega}x$ получим

$$\begin{pmatrix} \delta \dot{R} \\ \delta \dot{h} \\ \delta \dot{H} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & A_{RR} \\ \frac{1}{d_{32}} & A_{HR} - d_{33}A_{hR} - d_{31}A_{RR} \\ \frac{1}{d_{32}} & A_{HR} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta R \\ \delta h \\ \delta H \end{pmatrix} - \frac{1}{d_{32}} \begin{pmatrix} A_{Rh} \\ d_{33}A_{Hh} + d_{31}A_{Rh} \\ A_{Hh} \end{pmatrix} - \frac{0}{d_{32}} \begin{pmatrix} A_{HH} \\ A_{HH} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta R \\ \delta h \\ \delta H \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Часть коэффициентов A_{ik} модели метода НУР по смыслу совпали с одноименными коэффициентами для метода Чохральского из [4,7], а именно A_{hR} , A_{RR} и A_{Rh} , поэтому выражения для них взяты из [4,7], где эти коэффициенты были вычислены:

$$A_{hR} = \frac{1}{L} \left[\lambda_S \frac{\partial G_S}{\partial R} - \lambda_L \frac{\partial G_L}{\partial R} \right] \approx \frac{\mu^*}{LR^2} \frac{\Delta T_{e0}}{\sqrt{\frac{V^2}{4k_S^2} + \frac{2\mu^*}{\lambda_S R}}},$$

$$A_{RR} = -V_c \left. \frac{\partial \delta \alpha_0}{\partial R} \right|_{R \gg a, R_{\text{cruc}} - R > 2a} \approx 0,$$

$$A_{Rh} = -V_c \left. \frac{\partial \delta \alpha_0}{\partial h} \right|_{R \gg a} \approx -V_c \frac{\sqrt{2}}{a \cos \frac{\alpha_c}{2}}.$$

Коэффициент A_{HH} определяет реакцию потока тепла через фронт кристаллизации на изменение высоты H фронта кристаллизации относительно дна тигля. Он был найден из следующих предположений: тепловое поле в расплаве линейно по высоте от дна тигля до фронта кристаллизации, температура дна тигля фиксирована после начального момента времени и поток тепла, отводимый кристаллом, реагирует на изменение высоты фронта кристаллизации намного слабее, чем поток тепла из расплава в кристалл.

Таблица 3. Расчетные значения параметров для выращивания кристаллов ниобата лития в условиях из табл. 2

Параметр	Значение	Параметр	Значение
$k_S, 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	2.3	$d_{31}, \text{ kg/m}$	4.9
$k_L, \text{ m}^2/\text{s}$	8.26	$d_{32}, \text{ kg/m}$	-37
$\mu^*, \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	100	$d_{33}, \text{ kg/m}$	31
$A_{RR}, 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	0	$\Delta T_e, \text{ K}$	100
$A_{Rh}, 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	-4.2	$\delta_T, \text{ m}$	0.029
$A_{hR}, 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	0.31	$\delta, \text{ m}$	0.104
$A_{hh}, 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	-0.006	$G_S, \text{ K/m}$	-3447
$A_{HH}, 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	-9.0	$\tau_1^3, \text{ min}$	18.9
$A_{HR}, 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	-12	$\tau_2^3, \text{ min}$	497

Было получено следующее простое выражение:

$$A_{HH} = \frac{1}{L} \left[\lambda_S \frac{\partial G_S}{\partial h} - \lambda_L \frac{\partial G_L}{\partial h} \right] \approx \frac{\lambda_L}{L} \frac{G_L}{H}.$$

Коэффициент A_{hh} , определяющий реакцию потока тепла через фронт кристаллизации со стороны расплава на изменение высоты мениска расплава без изменения положения фронта кристаллизации относительно дна тигля, был оценен численно с использованием одномерного уравнения теплопроводности для расплава:

$$A_{hh} \approx \frac{\lambda_L}{L} \Delta T_e k_h,$$

где ΔT_e — разность радиационных температур между температурой мениска расплава и стенками ростового узла (индекс „e“ — external), с которыми он обменивается излучением, а k_h — численный коэффициент.

Оценка с использованием для мениска расплава одномерного уравнения теплопроводности дала такую малую величину A_{hh} (см. табл. 3), что A_{hh} в рамках рассматриваемой задачи можно положить равным нулю. Точности его оценки до порядка для этого оказалось достаточно, поэтому использование уравнения теплопроводности для расплава оправдано. Коэффициенты A_{HR} , d_{31} , d_{32} и d_{33} получаются из баланса массы. Аналогичные вычисления проводились в работах [5,9] с точностью до выбора переменных и учета/неучета ошибки подпитки:

$$A_{HR} = 2\pi\rho_S R V_c^0,$$

$$d_{31} = \pi\rho_L \left[2Rh + a^2 \cos(\psi) - a^2 R \sin(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial R} \right],$$

$$d_{32} = -\pi\rho_L R_{\text{cruc}}^2 + \pi\rho_L R^2 - \pi\rho_L a^2 R \sin(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial h},$$

$$d_{33} = \pi\rho_L R_{\text{cruc}}^2 - \pi\rho_S R^2.$$

Далее модель (5) обозначим $\{R, h, H\}$. В случае, когда $R_{\text{cruc}} \gg R$, линеаризованную динамическую систему

можно приближенно записать в виде

$$\begin{pmatrix} \delta \dot{R} \\ \delta \dot{h} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{RR} & A_{Rh} \\ A_{hR} & A_{hh} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta R \\ \delta h \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Далее модель (6) будем обозначать $\{R, h\}$. В отличие от модели из [4] для метода Чохральского, коэффициент A_{hh} зависит от стационарного значения уровня фронта кристаллизации H . Здесь высота мениска h отсчитывается от фиксированного уровня расплава. Динамическая система (6) для метода низкого уровня расплава совпадает с таковой для метода Чохральского во всем, кроме выражения для коэффициента A_{hh} .

5. Зависимость времени релаксации от условий выращивания

Важными для устойчивости системы кристалл–расплав при выращивании кристалла заданного радиуса условиями являются радиус тигля R_{cruc} , стационарное значение высоты фронта кристаллизации относительно дна тигля H и средний градиент температуры расплава на фронте кристаллизации G_L . Стационарное значение скорости кристаллизации определяется качеством шихты и не может быть выбрано из соображений устойчивости.

Времена релаксации — это корни характеристического полинома для системы уравнений (5) для модели $\{R, h, H\}$ и (6) для модели $\{R, h\}$. При расчетах использованы физические свойства кристалла ниобата лития и его расплава из табл. 1 и условия эксперимента из табл. 2. Численные значения коэффициентов матриц и других расчетных величин приведены в табл. 3.

На рис. 3 приведены расчетные зависимости времени релаксации от осевой компоненты градиента температуры расплава G_L (а), радиус тигля R_{cruc} (b) и стационарной высоты фронта кристаллизации H_0 (c) относительно дна тигля. Корней с различными вещественными частями для обоих приближений ($\{R, h, H\}$ и $\{R, h\}$) оказалось два. Большее время релаксации обозначено $\tau_2^{(2)}$ для двухпараметрической модели $\{R, h\}$ и $\tau_2^{(3)}$ — для трехпараметрической модели $\{R, h, H\}$. Меньшее время релаксации обозначено $\tau_1^{(2)}$ и $\tau_1^{(3)}$ соответственно, причем в условиях, близких к условиям, указанным в табл. 2, $\tau_1^{(2)} \approx \tau_1^{(3)}$.

Рассмотрим зависимости времени релаксации от среднего градиента температуры расплава G_L на фронте кристаллизации (рис. 3, а). При малых значениях градиента температуры (около -300 К/м) в модели $\{R, h\}$ два корня вырождаются в один, при повышении градиента температуры они разветвляются на два. Меньшее время релаксации в обеих моделях при увеличении градиента температуры G_L сокращается, а большее время релаксации при увеличении градиента температуры G_L растет.

Величины $\tau_1^{(2)}$ и $\tau_1^{(3)}$ не зависят от радиуса тигля (рис. 3, b) в указанном диапазоне радиусов тигля

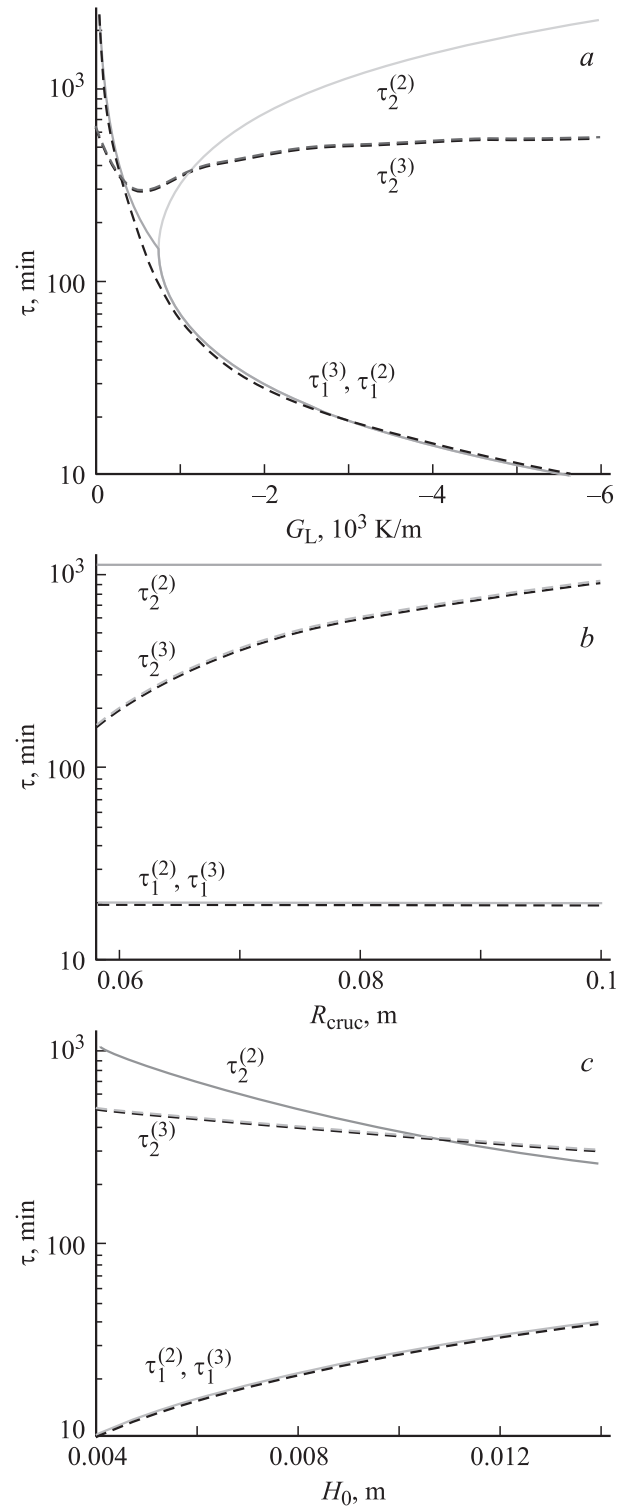


Рис. 3. Зависимость времен релаксации $\tau_1^{(3)}$, $\tau_1^{(2)}$, $\tau_2^{(3)}$ и $\tau_2^{(2)}$ от: а — градиента температуры G_L ; б — радиуса тигля R_{cruc} и в — стационарной высоты фронта H_0 .

($R_{\text{cruc}} \in [R + 2a, 2R]$). Значение $\tau_2^{(3)}$ убывает с приближением радиуса тигля к радиусу кристалла. Анализ устойчивости при радиусах тигля, меньших $R + 2a$, требует учета капиллярного влияния стенки тигля, что

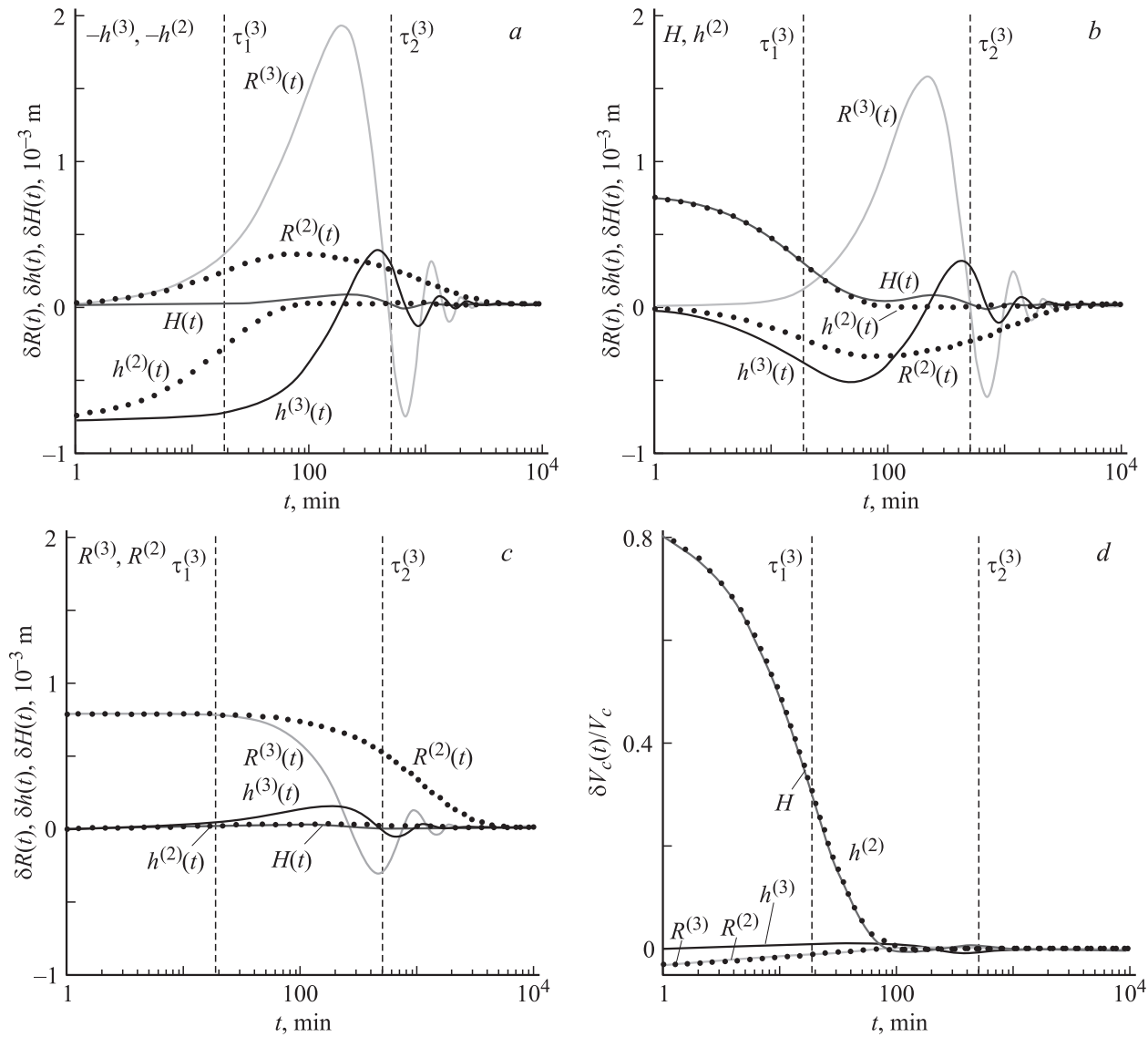


Рис. 4. Переходные процессы *a–c* отклонений переменных процессов $\delta R^{(2)}(t)$, $\delta h^{(2)}(t)$, $\delta R^{(3)}(t)$, $\delta h^{(3)}(t)$, $\delta H(t)$ и *d* — относительного отклонения скорости кристаллизации $\delta V_c(t)/V_c$. Начальные условия: *a* — отрицательное возмущение высоты мениска $-h^{(3)}$, $-h^{(2)}$; *b* — отклонение высоты мениска $h^{(2)}$ и высоты фронта H ; *c* — отклонение радиуса кристалла $R^{(2)}$, $R^{(3)}$; *d* — отклонение радиуса $R^{(2)}$, $R^{(3)}$, высоты мениска $h^{(3)}$, $h^{(2)}$ и высоты фронта H .

не входит в цели нашей работы. Величина $\tau_2^{(2)}$ не зависит от радиуса тигля, так как в модели $\{R, h\}$ конечность размеров тигля не учитывается.

На рис. 3, *c* представлена зависимость времени релаксации от высоты фронта кристаллизации H относительно дна тигля в диапазоне от капиллярной постоянной расплава до 15 мм. Если высота H меньше капиллярной постоянной, то весь расплав сосредоточен в мениске и модели (5)–(6) неприменимы. При уменьшении стационарной высоты фронта кристаллизации H_0 относительно дна тигля $\tau_1^{(2)}$ и $\tau_1^{(3)}$ уменьшаются, а $\tau_2^{(2)}$ и $\tau_2^{(3)}$ увеличиваются (рис. 3, *c*).

В работах [4,5] степень устойчивости определялась наибольшим временем релаксации. В соответствии с этим критерием максимальная устойчивость системы

кристалл–расплав достигается при низком градиенте температуры G_L (в точке бифуркации корней, G_L порядка -300 К/м), высоком уровне расплава (порядка десятков миллиметров) и радиусе тигля, приближающемся к радиусу кристалла (рис. 3). Первое из упомянутых условий находится в явном противоречии с выводами [4,7] для метода Чохральского, где говорится о повышении устойчивости при повышении градиента температуры G_L .

6. Переходные процессы

Чтобы понять роль различных значений времени релаксации ($\tau_1^{(3)}$ и $\tau_2^{(3)}$) и установить оптимальные с точки зрения стабилизации скорости кристаллизации условия

выращивания, рассмотрим переходные процессы при различных начальных отклонениях параметров.

Графики переходных процессов на рис. 4 переменных системы кристалл–расплав ($a-c$) и скорости кристаллизации (d) следуют из решения систем уравнений (5) и (6) с различными начальными условиями:

a — начальное отрицательное возмущение высоты мениска $\delta R = 0$, $\delta h = -0.2h_0$, $\delta H = 0$ для модели $\{R, h, H\}$ (кратко $-h^{(3)}$) и $\delta R = 0$, $\delta h = -0.2h_0$ для модели $\{R, h\}$ (кратко $-h^{(2)}$);

b — начальное возмущение высоты фронта $\delta R = 0$, $\delta h = 0$, $\delta H = 0.2h_0$ для модели $\{R, h, H\}$ (кратко H) и высоты мениска $\delta R = 0$, $\delta h = 0.2h_0$ для модели $\{R, h\}$ (кратко $h^{(2)}$);

c — начальное возмущение радиуса кристалла $\delta R = 0.2h_0$, $\delta h = 0$, $\delta H = 0$ для модели $\{R, h, H\}$ (кратко $R^{(3)}$) и $\delta R = 0.2h_0$, $\delta h = 0$ для модели $\{R, h\}$ (кратко $R^{(2)}$);

d — начальные возмущения высоты мениска $h^{(2)}$, $h^{(3)}$ радиуса кристалла $R^{(2)}$, $R^{(3)}$ и высоты фронта H .

Графики на рис. 4 приведены в логарифмическом масштабе времени. Переменные модели $\{R, h\}$ обозначены верхним индексом (2), модели $\{R, h, H\}$ — индексом (3).

Время затухания скорости кристаллизации для условий, близких к условиям, указанным в табл. 2, одинаково для всех переходных процессов и приближенно равно $\tau_1^{(3)} \approx \tau_1^{(2)} \approx A_{HH}^{-1}$ (см. рис. 4, d), что соответствует времени релаксации высоты мениска h для модели $\{R, h\}$ и времени релаксации высоты фронта кристаллизации H для модели $\{R, h, H\}$. Переходные процессы для модели $\{R, h, H\}$ носят колебательный характер с экспоненциальным затуханием. Переходные процессы модели $\{R, h\}$ содержат только затухающие экспоненты.

Большее из двух значений времени релаксации $\tau_2^{(3)}$ определяет процессы затухания отклонений радиуса кристалла и высоты мениска расплава. Когда изначально возмущен только радиус кристалла (рис. 4, c), то переходные процессы моделей $\{R, h, H\}$, $\{R, h\}$ сходны по амплитуде отклонений и времени затухания отклонений. Отклонение скорости кристаллизации пренебрежимо мало и составляет не более 6% от стационарного значения. При начальном отрицательном возмущении высоты мениска (рис. 4, a) амплитуда отклонения радиуса кристалла в модели $\{R, h, H\}$ составила около 2 mm, а в модели $\{R, h\}$ — около 0.2 mm. Таким образом, амплитуда $\delta R^{(3)}(t)$ в 10 раз больше амплитуды $\delta R^{(2)}(t)$. Относительное отклонение скорости кристаллизации в этих условиях составило около 1% для модели $\{R, h, H\}$, а в модели $\{R, h\}$ — порядка 80%, т.е. амплитуда $\delta V_c(t)/V_c$ в модели $\{R, h, H\}$ оказалась почти на два порядка меньше амплитуды $\delta V_c(t)/V_c$ в модели $\{R, h\}$.

При начальном возмущении высоты фронта кристаллизации H (рис. 4, b) относительное отклонение скорости кристаллизации $\delta V_c(t)/V_c$ в модели $\{R, h, H\}$ максимально и составило 80%. Положительное отклонение высоты фронта H за время $\tau_1^{(3)}$ переходит в отрицательное отклонение высоты мениска расплава. Далее

переходные процессы радиуса $\delta R^{(3)}(t)$ и высоты мениска $\delta h^{(3)}(t)$ развиваются так же, как при отрицательном возмущении высоты мениска (рис. 4, a) (кривые $\delta R^{(3)}(t)$, $\delta h^{(3)}(t)$) с почти одинаковой формой и амплитудой. График затухания отклонения высоты фронта $\delta H(t)$ модели $\{R, h, H\}$ повторяет форму затухания высоты мениска $\delta h^{(2)}(t)$ модели $\{R, h\}$. Отклонение высоты фронта δH обуславливает отклонение скорости кристаллизации, значения времени затухания их отклонений совпадают и равны $\tau_1^{(3)}$.

7. О регулировании процессов выращивания кристаллов ниобата лития оптического качества методом низкого уровня расплава

При управлении процессом выращивания по радиусу кристалла, отклонение радиуса кристалла от заданного значения является причиной срабатывания автоматического регулирования, в то же время отклонение радиуса кристалла от заданного значения слабо влияет на отклонение скорости кристаллизации от стационарного значения (рис. 4, c, d). Регулирование по тепловому каналу идет через высоту фронта кристаллизации H , изменение которой и есть отклонение скорости кристаллизации. Таким образом, радиус кристалла попадает в заданный коридор за счет отклонений скорости кристаллизации. Для получения оптических кристаллов нам кажется допустимым меньше значения придавать попаданию радиуса кристалла в заданный коридор и больше значения — постоянству скорости кристаллизации. Поэтому скорость изменения высоты H при регулировании должна быть ниже уровня флуктуаций H при отклонениях радиуса кристалла и высоты мениска, тогда отклонения скорости кристаллизации также будут на уровне флуктуаций. Судя по графикам на рис. 4, b , указанная добавка не превышает 10% от скорости кристаллизации.

Чаще всего при выращивании кристаллов ниобата лития для поддержания постоянного радиуса кристалла требуется монотонно снижать температуру (мощность нагрева). В то же время обычно применяемый ПИД-регулятор радиуса кристалла не будет менять температуру (или мощность нагрева), если радиус кристалла соответствует стационарному значению и не изменяется. Он окажет воздействие лишь после того, как возникает сужение кристалла. Если на фоне работающего регулятора постоянно снижать мощность нагрева в соответствии с данными предыдущих процессов, то в аналогичной ситуации воздействие ПИД-регулятора может быть значительно слабее, т.е. у него могут быть меньшие значения коэффициентов и меньшее максимально разрешенное значение для изменения мощности. Последнее обстоятельство ведет к снижению амплитуды вредного для однородности кристалла воздействия регулятора.

В методе НУР уровень расплава постоянен и условия выращивания поддерживаются постоянными в большей

мере, чем в методе Чохральского. Для получения предельно однородных кристаллов нам кажется допустимым отказаться от регулирования диаметра кристалла на цилиндрической его части с частотой регулирования, сравнимой с $1/\tau_1^{(3)}$. Для приближенного соответствия текущего диаметра кристалла заданному следует плавно и планомерно изменять температуру, причем промежуток времени между заданиями скорости изменения температуры должен быть много больше $\tau_1^{(3)}$.

8. Обсуждение результатов

8.1. О сравнении времени релаксации методов НУР и Чохральского

При анализе устойчивости для метода Чохральского температура расплава после начального момента времени считалась фиксированной на уровне нулевого давления [4,5]. Это предположение основано на большей тепловой инерции основной части расплава, чем мениска. Однако при выращивании крупногабаритных кристаллов ниобата лития доминирует свободная конвекция расплава и место фиксации температуры обосновано весьма условно и трудно поддается оценке из-за сильной нелинейности уравнений Навье–Стокса, которым подчинено распределение температуры расплава.

Вычисляемые из модели системы кристалл–расплав значения времени релаксации сильно зависят от места фиксации температуры расплава, откуда следует низкая (до порядка) точность аналитической оценки времен релаксации для метода Чохральского в случае выращивания крупногабаритных кристаллов ниобата лития. Для метода НУР точка фиксации температуры — это дно тигля, конвекция значительно проще и оценки существенно точнее. Низкая точность аналитической оценки времени релаксации в известных моделях метода Чохральского не позволяет нам сравнить значения времени релаксации для методов Чохральского и НУР.

8.2. Близость метода НУР к методам осевого теплового фронта

При выращивании кристаллов ниобата лития методом НУР выполняются расчетные условия для линейности теплового поля расплава в зазоре между дном тигля и фронтом кристаллизации. Линейность теплового поля возле фронта кристаллизации является основным свойством методов осевого теплового фронта (ОТФ) [12]. В известных реализациях методов ОТФ кристалл расположен снизу от расплава. Перед фронтом кристаллизации помещен нагреватель, который уменьшает радиальный градиент температуры в расплаве до уровня, при котором свободная конвекция расплава отсутствует. Тепловое поле в расплаве одномерно в вертикальном направлении. Метод НУР в настоящее время является единственной реализацией метода ОТФ, где расплав находится над расплавом и имеется вынужденная конвекция расплава.

8.3. Неравноправность параметров

Отклонение скорости кристаллизации в методе НУР равно скорости изменения высоты H фронта кристаллизации относительно дна тигля. Возмущение H непосредственно влияет на скорость кристаллизации (рис. 4), а возмущение радиуса кристалла и высоты мениска влияют косвенно, за счет их влияния на отклонение H . Влияние отклонений радиуса кристалла и высоты мениска на скорость кристаллизации много меньше влияния, равного по величине отклонения высоты фронта H . Процесс затухания отклонения скорости кристаллизации по времени и графику затухания определяется процессом затухания отклонения высоты фронта кристаллизации H .

8.4. Простая оценка степени устойчивости скорости кристаллизации для метода НУР

При условиях, близких к условиям из табл. 2, время релаксации скорости кристаллизации приближенно равно

$$A_{HH}^{-1} \approx \frac{L}{\lambda_L} \frac{H}{G_L},$$

где H — уровень фронта кристаллизации относительно дна тигля, G_L — среднее значение градиента температуры расплава на фронте кристаллизации.

8.5. Чувствительность скорости кристаллизации к неравномерности подпитки

Чувствительность скорости кристаллизации к отклонению высоты мениска расплава у метода НУР в десятки раз ниже (рис. 4, d , кривая $h^{(3)}$), чем у метода Чохральского (рис. 4, d , кривая $h^{(2)}$), что, в частности, означает намного меньшую чувствительность скорости кристаллизации к неравномерности подпитки. Это также приводит к меньшей самостабилизации радиуса кристалла в методе НУР по сравнению с методом Чохральского, однако последний эффект в силу своей большой длительности значительной роли в процессе не играет.

8.6. Критерии степени устойчивости

В соответствии с [4,5] степень устойчивости системы кристалл–расплав определяется максимальным временем релаксации. Согласно этому критерию, устойчивость будет максимальной при минимальном значении времени $t_2^{(3)}$ или $t_1^{(3)}$ в зависимости от выбранной модели. Из рис. 3 следует, что независимо от модели большее время релаксации минимально при

- 1) абсолютном значении градиента температуры G_L порядка 300 К/м,
- 2) максимальном уровне расплава,
- 3) для модели $\{R, h, H\}$ еще при минимально возможном радиусе тигля.

Как видно из рассмотрения переходных процессов скорости кристаллизации (рис. 4, *d*), степень стабилизации скорости кристаллизации в обеих моделях определяется меньшим из двух значений времени релаксации. Меньшее время релаксации минимально при максимальном значении градиента температуры G_L и минимальном уровне расплава. Радиус тигля для устойчивости скорости кристаллизации значения не имеет (рис. 3, *b*). Таким образом, традиционно применяемая оценка степени устойчивости системы кристалл–расплав как максимального из всех времен релаксации [4–5] не позволила выбрать условия выращивания для наилучшей стабильности скорости кристаллизации как для метода НУР, так и для метода Чохральского. Правильным критерием для этого будет минимизация минимального из двух значений времени релаксации.

8.7. Термин стабилизации диаметра

Из графиков переходных процессов (рис. 4) видно, что меньшее время релаксации $\tau_1^{(3)}$ определяет время затухания отклонения высоты фронта кристаллизации H относительно дна тигля, а также время затухания отклонения скорости кристаллизации. Время $\tau_2^{(3)}$ определяет время затухания отклонений радиуса кристалла и высоты мениска. При повышении градиента G_L или уменьшении стационарной высоты фронта кристаллизации H_0 время $\tau_1^{(3)}$ уменьшается, а $\tau_2^{(3)}$, напротив, растет — т.е. условия выращивания, наиболее выгодные с точки зрения стабилизации радиуса кристалла, далеки от оптимальных с точки зрения стабилизации скорости кристаллизации. Это обстоятельство входит в некоторое противоречие с устоявшейся терминологией „самостабилизация диаметра“, „устойчивость формы“, „устойчивость диаметра“ и т.д., так как в нашем случае условия, способствующие большей амплитуде колебаний радиуса кристалла, способствуют постоянству скорости кристаллизации.

8.8. Связь внешней формы кристалла и оптической однородности

Переходные процессы радиуса кристалла $\delta R^{(3)}(t)$ и высоты мениска $\delta h^{(3)}(t)$ при начальном возмущении высоты мениска (рис. 4, *a*) почти совпали с $\delta R^{(3)}(t)$ и $\delta h^{(3)}(t)$ при начальном возмущении высоты фронта (рис. 4, *b*), и это при том, что соответствующие им амплитуды отклонений скорости кристаллизации отличаются более чем на порядок (рис. 4, *d*, кривые $h^{(3)}$ и H). Это означает, что для метода НУР (модель $\{R, h, H\}$) наличие гофров на поверхности кристалла не всегда является свидетельством его неоднородности, так как причиной гофров может быть отклонение уровня расплава вследствие неравномерности подпитки.

Гладкая поверхность кристалла даже при плавном меняющемся радиусе свидетельствует об однородности кристалла, так как возмущение скорости кристаллизации

сопровождается изменением радиуса, хотя бы и кратковременным. Для метода Чохральского (модель $\{R, h\}$), напротив, трудно представить себе возмущение радиуса кристалла без предшествовавшего ему возмущения высоты мениска, поэтому гофры, скорее всего, являются свидетельством неравномерности скорости кристаллизации. Для обоих методов постоянство диаметра кристалла (в смысле попадания диаметра кристалла в заданный коридор) не является гарантией оптического качества кристалла и отсутствия полос роста, связанных с колебаниями скорости кристаллизации.

Заключение

Построена трехпараметрическая модель системы кристалл–расплав для выращивания крупногабаритных кристаллов ниобата лития методом низкого уровня расплава. Вычислены значения времени релаксации в зависимости от условий выращивания. Построены графики переходных процессов при отклонениях переменных процесса. Показано, что время затухания отклонения радиуса кристалла и высоты мениска расплава значительно превышает время затухания отклонения скорости кристаллизации, которое для метода НУР связано лишь с затуханием отклонения высоты фронта кристаллизации относительно дна тигля. Показано также, что отклонения радиуса кристалла слабо связаны с отклонениями скорости кристаллизации, а условия выращивания, выгодные с точки зрения постоянства диаметра кристалла, не обеспечивают стабилизацию скорости кристаллизации, и, следовательно, получение оптически однородных кристаллов.

Для оптической однородности кристалла в большей степени, чем оптимальное регулирование диаметра кристалла, необходима максимальная степень устойчивости скорости кристаллизации, которая обеспечивается следующими условиями выращивания:

- а) минимальное значение стационарного уровня расплава,
- б) максимальное значение среднего градиента температуры расплава на фронте кристаллизации,
- в) ограничение скорости и амплитуды температурного воздействия при регулировании диаметра.

Из анализа устойчивости также следует меньшая чувствительность скорости кристаллизации к колебаниям уровня расплава для метода НУР по сравнению с методом Чохральского с двойным тиглем. Таким образом, по этому признаку метод НУР более предпочтительно использовать для получения оптических кристаллов, чем метод Чохральского с двойным тиглем.

Работа выполнена при поддержке Комитета по науке и образованию правительства Санкт-Петербурга.

Список литературы

- [1] Смирнов П.В. Способ выращивания кристаллов и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2320791. Приоритет от 08.06.2006.

- [2] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. М.: Наука, 1986. Т. 6. 736 с.
- [3] Смирнов П.В., Антонов П.И. // Тез. докл. национальной конференции по росту кристаллов. М. 2006. С. 482.
- [4] Татарченко В.А. Устойчивый рост кристаллов. М.: Наука, 1988. 240 с.
- [5] Лейбович В.С. Динамика процессов кристаллизации и расплава. Рост кристаллов / Отв. ред. В.И. Гиваргизов, С.А. Гринберг, М.: Наука, 1986. Т. 15. С. 143.
- [6] Gabrielyan V.T., Smirnov V.B., Smirnov P.V. // Proc. 4th Int. Conf. Single Crystal Growth and Heat and Mass Transfer. Obninsk, Russia, 2001. P. 258–267.
- [7] Габриелян В.Т., Смирнов В.Б., Смирнов П.В., Ковалевский Д.В. // „Лазерные исследования в Санкт-Петербургском государственном университете“. СПб: СПбГУ, 2004. Вып. 3. С. 255.
- [8] Ковалевский Д.В., Смирнов П.В. // Там же. 2007. Вып. 5. С. 68.
- [9] Satunkin G.A. // J. Crystal Growth. 1995. Vol. 154. P. 172–188.
- [10] Marin C., Ostrogorsky A.G., Foulon D., Jundt D., Motakef S. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. N 10. P. 1379–1381.
- [11] Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя / Пер. Г.А. Вольперга. М.: Наука, 1974. (Schlichting H. Grenzschicht-Theorie. Karlsruhe, 1970).
- [12] Golyshev V.D., Gonik M.A. // Crystal Properties and Preparation. 1991. Vol. 36–38. P. 623–630.
- [13] Редькин Б.С., Сатункин Г.А., Курлов В.Н., Татарченко В.А. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1986. Т. 15. С. 210–216.
- [14] Tsukada T., Hozawa M., Imaishi N.J. // Chem. Eng. Jpn. 1994. Vol. 27/1. P. 25–31.
- [15] Anzai Y., Kimura S., Sawada T., Rudolph T., Shigematsu K. // J. Crystal Growth. 1993. Vol. 134. P. 227–234.
- [16] Galazka Z. // J. Crystal Growth. 1997. Vol. 178. P. 345–349.