

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

548.5

**НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ***Л. Н. Рашкович, О. А. Шустин*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Измерения нормальной скорости роста граней	530
1.1. Коноскопический метод	530
1.2. Метод билинзы	531
1.3. Метод полос равного наклона	532
2. Наблюдение рельефа растущей грани, измерение тангенциальной и нормальной скоростей роста различных участков поверхности	532
Список литературы	535

В растворе кристаллы обычно растут по слоисто-спиральному механизму. Выходящая на грань винтовая дислокация образует незарастающую ступень. Присоединение к ней кристаллизующегося вещества ведет к закручиванию ступени в спираль, в результате чего на грани возникает дислокационный холм. Слагающие холм слои распространяются по грани, а в вершине холма образуются новые слои, имеющие толщину, равную высоте исходной ступени. Схема процесса образования дислокационного холма показана на рис. 1. Рис. 1, а демонстрирует выходящую на грань винтовую дислокацию с элементарной ступенью, образованной сдвигом полуплоскости на один параметр кристаллической решетки. Подсоединение к ступени частиц приводит к закручиванию ее в спираль (рис. 1, б).

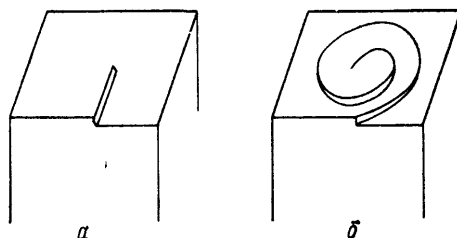


Рис. 1. Схема образования холма роста на винтовой дислокации

Исследование кристаллизации предполагает изучение формы дислокационных холмов, их взаимодействие друг с другом, определение скорости образования новых слоев, скорости их движения, кооперации в более крупные или распада на тонкие. Кроме чисто научного интереса, связанного с изучением механизма кристаллизации, развитие твердотельной электроники, лазерной оптики и других областей науки и техники требует улучшения качества выращенных кристаллов, увеличения их размеров, снижения стоимости производства за счет ускорения и совершенствования технологического цикла выращивания.

Изучение структуры поверхности грани сравнительно легко может быть выполнено после извлечения кристалла из раствора. Задача изучения перечисленных явлений в процессе кристаллизации существенно сложнее и еще полностью не решена. До последнего времени не удавалось решить и более простую задачу — автоматическую регистрацию скорости роста кристаллов,

решение которой особенно важно для технологии выращивания монокристаллов. Десятилетия используемые для этих целей измерения линейных размеров с помощью устройств с окуляр-микрометром или кино- и фотосъемки обладают низкой точностью, требуют длительного времени для получения результата измерений и не позволяют автоматизировать регистрацию этих результатов.

Краткий обзор методов исследования поверхности и процессов кристаллизации с обширной библиографией дан в ¹. Более подробно эти же вопросы рассмотрены в ².

Использование явления интерференции, света позволяет с высокой точностью измерить изменение линейных размеров объекта. Применение интерференционных методов для изучения процессов кристаллизации длительное время сдерживалось опасениями о нестабильности интерференционной картины и низкого ее контраста, вносимых концентрационными и температурными колебаниями показателя преломления кристаллизационной среды. Лишь в последние годы этот в значительной мере психологический барьер был преодолен, и сегодня интерференционными методами можно успешно определять как нормальную скорость роста кристаллов, так и рельеф поверхности кристаллизации.

В работах ^{3,4} исследовался рост сильно двупреломляющих кристаллов β -метилнафталина. Параллельный пучок света проходил через кювету с растущим кристаллом, расположенную между скрещенными поляроидами на предметном столике микроскопа. К окуляру микроскопа крепился фотоприемник, регистрирующий изменение освещенности интерференционной картины с ростом толщины кристалла. Последняя составляла несколько десятков микрон, толщина слоя раствора в кювете ~ 2 мм. В ⁵ изучался столь же сильно анизотропный кристалл ($C_{36}H_{74}$) в схеме, подобной предыдущей, но усложненной вращением с постоянной скоростью одного поляроида и усилением измеряемого сигнала на частоте его вращения. В работе ⁶ наблюдались полосы равного наклона, образующиеся в сходящемся свете при интерференции световых волн, отраженных от растущей грани кристалла и параллельного этой грани зеркала, которое предварительно вращивалось в кристалл. Этим достигалось совмещение обоих интерферирующих пучков, так что флуктуации показателя преломления окружающей кристалл среды вносили одинаковые для них помехи. Авторы ⁷ для измерения скорости роста использовали схему интерферометра Майкельсона. Предметный пучок проходил через кристалл (приклеенный к краям отверстия в кювете с раствором) и отражался от его растущей грани. Опорное зеркало крепилось на пьезоэлементе. Возникающая в процессе роста кристалла оптическая разность хода с помощью электронной схемы компенсировалась путем поступательного перемещения зеркала.

Описанные методики не получили широкого распространения либо потому, что были сложны, либо потому, что предназначались для работы с кристаллами слишком малого размера, к тому же растущими в неперемешиваемом растворе.

В последнее время проводились работы по совершенствованию методов изучения процесса роста кристаллов с тем, чтобы приблизить практику интерферометрии к потребностям лабораторных и производственных измерений сегодняшнего дня.

1. ИЗМЕРЕНИЯ НОРМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ РОСТА ГРАНЕЙ

1.1. Коноскопический метод

В отличие от применявшихся ранее методик использовалась интерференция в сходящемся свете по стандартной схеме наблюдения коноскопических фигур ⁸. Оптическая схема установки представлена на рис. 2, а. Это существенно облегчает юстировку и позволяет повысить точность измерений.

Фотоприемник (8) можно помещать в любой точке интерференционной картины, где и фиксировать период T изменения во времени ее освещенности, связанное с ростом кристалла и перемещением интерференционных полос. Важно отметить, что по этой схеме можно проводить измерения на кристаллах любого размера, растущих в кристаллизаторах большинства известных конструкций. Разность фаз между интерферирующими лучами возникает только

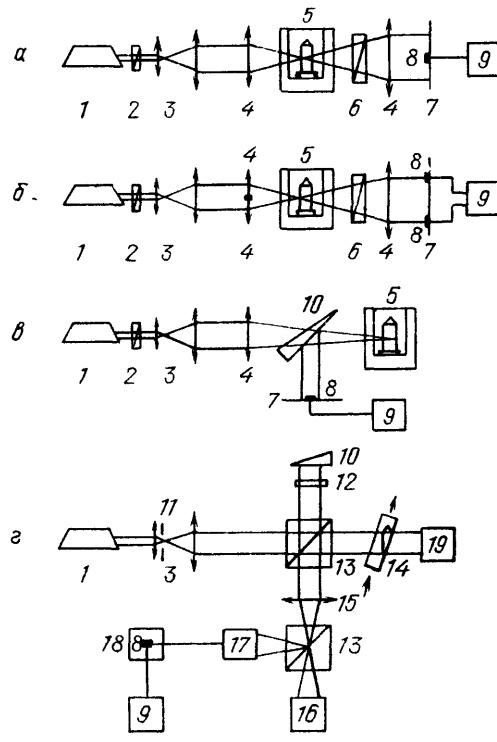


Рис. 2. Оптические схемы интерференционных методов исследования роста кристаллов в растворе.

a — Коноскопический метод. *б* — Метод билинзы. *в* — Метод полос равного наклона. *г* — Интерферометр Майкельсона. 1 — лазер; 2 — полуволновая пластинка; 3 — телескопическое устройство; 4 — линзы; 5 — термостат с кристаллизатором и растущим кристаллом; 6 — поляризатор; 7 — экран; 8 — фотоприемник; 9 — самописец; 10 — стеклянный клин; 11 — фильтрующая диафрагма; 12 — фильтр; 13 — делительный кубик; 14 — проточная кювета с растущим кристаллом; 15 — объектив; 16 — фотоаппарат; 17 — телекамера; 18 — телевизор; 19 — микроскоп с окуляр-микрометром

в самом кристалле, и так как на фотоприемник попадают лучи, распространяющиеся по одному и тому же пути, то помехи, вносимые термостатирующей жидкостью и энергично перемешиваемым раствором, не сказываются на определении T .

Коноскопический метод успешно применялся для изучения временных изменений скорости роста граней (001) кристалла ТГС. Была показана высокая надежность и помехоустойчивость схемы. Двупреломление этих кристаллов на длине волны гелий-неонового лазера равно 0,093. Указанные грани расположены под углом $\gamma = 18^\circ 40'$ к плоскости оптических осей. Эта плоскость устанавливается нормально к падающему свету путем поворота кристаллизатора с термостатом до появления на экране характерной коноскопической фигуры. В центре ее помещается фотоприемник. В этих условиях за время T толщина кристалла увеличивается на величину $\lambda \cos \gamma (n_g - n_p) = 6,45 \text{ мкм}$ (λ — длина волны света; n_g и n_p — показатели преломления кристалла для двух световых волн взаимно перпендикулярной поляризации, распространяющихся в кристалле). Такая точность невелика и доступна окуляр-микрометру, однако автоматическая регистрация коноскопических измерений весьма затруднительна.

1.2. Метод билинзы

Коноскопическая методика может быть легко модифицирована для одно-временных измерений скорости роста разных участков грани. Для этой цели фокусирующая линза разрезается на две равные половины, которые раздвигаются на несколько миллиметров (рис. 2, б). Обе части билинзы фоку-

сируют свет на участки грани, расстояние между которыми равно расстоянию, на которое раздвинуты половинки линзы. Каждый пучок света образует на экране половину коноскопической фигуры. Поместив в их центры фотоприемники, можно записывать два графика изменения во времени освещенности (желательно на одном самописце). Взаимное смещение записываемых графиков изменяется со временем, что соответствует разной скорости роста различных участков грани кристалла (различных холмов роста).

1.3. Метод полос равного наклона

В этом случае интерференционная картина образуется не в проходящем свете, а в результате отражения сходящегося светового пучка от двух параллельных граней кристалла, что существенно увеличивает чувствительность измерений⁹. Схема установки представлена на рис. 2, в. Поляризация падающего на кристалл светового пучка по отношению к его оптическим осям выбирается таким образом, чтобы в кристалле распределялась только одна световая волна (т. е. отсутствовало бы двулучепреломление). На экране наблюдается интерференционная картина в виде концентрических светлых и темных колец — полос равного наклона. Период изменения освещенности в каком-либо месте интерференционной картины соответствует изменению толщины кристалла на величину $\Delta d = \lambda/2n$, где n — показатель преломления кристалла для света данной поляризации.

Схема оказывается помехоустойчивой по тем же причинам, что и в коноскопическом методе. Она также может быть использована при работе с большими кристаллами и не требует применения специальных кристаллизаторов.

При типичном значении $n = 1,5$ и использовании гелий-неонового лазера $\Delta d \approx 0,2$ мкм. Если скорость роста составляет 0,3 мм/сут, величина $T = 1$ мин. Нет затруднений и при измерении меньших скоростей роста.

Сравнивая метод полос равного наклона с коноскопическим, отметим, что первый чувствительнее в $2n/(n_g - n_p)$ раз (примерно в 30–60 раз), применим для работы с кристаллами кубической системы и для измерений вдоль направлений, близких к оптическим осям в случае кристаллов низшей симметрии (что невозможно в коноскопическом методе). Его недостатки — возможность измерения скорости роста только параллельно растущим граням и более трудная юстировка схемы.

Относительная точность измерения величины T по графику записи самописца в обоих случаях одинакова и составляет 2–3%.

Работу по коноскопической методике целесообразно вести, когда скорость роста грани составляет более 0,5 мм/сут и она расположена под небольшим углом к плоскости оптических осей (или к оптической оси для одноосных кристаллов). В остальных случаях измерения ведут по методу полос равного наклона.

2. НАБЛЮДЕНИЕ РЕЛЬЕФА РАСТУЩЕЙ ГРАНИ, ИЗМЕРЕНИЕ ТАНГЕНЦИАЛЬНОЙ И НОРМАЛЬНОЙ СКОРОСТЕЙ РОСТА РАЗЛИЧНЫХ УЧАСТКОВ ПОВЕРХНОСТИ

При использовании рассмотренных выше методов отсутствует какая-либо информация о том месте поверхности, скорость роста которого определяется. Описанная ниже установка позволяет получить такую информацию¹⁰.

Была применена оптическая схема интерферометра Майкельсона (рис. 2, г), в которой предметный пучок света отражался от исследуемой грани кристалла (14), а опорный — от плоского зеркала (10). Интенсивности предметного и опорного пучков выравнивались с помощью нейтрального светофильтра (12). В плоскости фотопленки (16) и входного окна телекамеры (17) с помощью объектива ($F = 15$ см) формировалось изображение грани, на которое накладывались интерференционные полосы, характеризующие ее

рельеф. Интерференционную картину можно наблюдать на экране телевизора (18). Фотосопротивление (8) могло фиксироваться в любом месте экрана. Эксперименты показали, что хотя в описываемой схеме опорный и предметный пучки распространяются по разным путям, наблюдаемая интерференционная картина вполне стабильна при фиксированном пересыщении раствора. Это связано с малой сжимаемостью раствора и незначительными флуктуациями концентрации. Как известно, в газовой фазе, у которой сжимаемость высока и показатель преломления сильно зависит от давления, турбулентность размывает интерференционную картину.

Если грань плоская, на ее изображение будут наложены прямые параллельные интерференционные полосы, расстояние между которыми зависит от угла между предметным и опорным световыми пучками. Этот угол может регулироваться поворотом как кюветы, в которой находится растущий кристалл, так и опорного зеркала.

В случае, когда на грани наряду с плоскими участками имеются неровности, интерференционные полосы будут искривлены. Добившись поворотом

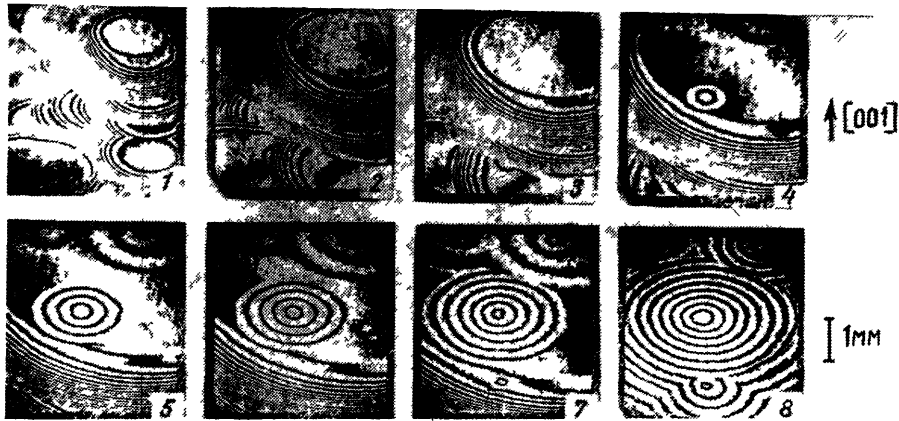


Рис. 3. Начальные стадии роста грани (100) кристалла KH_2PO_4

опорного зеркала или кюветы, чтобы плоские участки были освещены равномерно, можно по форме полос судить о рельефе: интерференционные полосы эквивалентны горизонталям на топографической карте. Расстояние по высоте рельефа между соседними полосами равно $\Delta h = \lambda/2n'$, где n' — показатель преломления раствора. При типичном значении $n' = 1,4$, $\Delta h = 0,23$ мкм. Измеряя расстояние между полосами Δd (с учетом масштаба), можно определить крутизну рельефа в данном месте: $p = \Delta h/\Delta d$.

Возможен, однако, случай, когда плоского участка, соответствующего кристаллографической плоскости с простыми индексами, на грани нет. В этих условиях положение сингулярной грани может быть выявлено при помощи дополнительного эксперимента, который мы здесь описывать не будем.

При росте кристалла толщина слоя раствора между гранью и окном кюветы уменьшается, что приводит к движению интерференционных полос, т. е. к периодическому (с периодом T) изменению освещенности данного места интерференционной картины. Для измерения T в любом месте телеэкрана мог быть закреплен фотоприемник. Нормальная (R) и тангенциальная (V) скорости роста любой точки поверхности определялись из соотношений $R = \Delta h/T$ и $V = R/p$.

В качестве примера приводим фотографии, характеризующие начальные стадии роста грани призмы кристалла KH_2PO_4 (рис. 3).

На первоначально шероховатой поверхности возникают террасы, ограниченные криволинейными склонами и плоскими участками, параллельными

кристаллографической плоскости (100). Последние увеличиваются в размерах, за счет тангенциального движения склонов верхние террасы наползают на нижние. Вверх перпендикулярно плоскости грани кристалл не растет (1—3). Дислокация, первоначально выходящая на склон, переходит на плоский участок и начинает генерировать дислокационный холм (4), который постепенно занимает большую часть грани. Это обуславливает начало роста кристалла (5—8). Почти одновременно, вследствие внутренних напряжений от включений раствора вблизи верхнего ребра, на грань выходят дислокации, также образующие холмы. Для дислокационных холмов характерны линейные образующие, их эллиптическая (в сечении) форма характеризует зависимость тангенциальной скорости роста элементарных слоев от направления на поверхности.

Изменение пересыщения раствора или добавление примеси влияет на крутизну различных дислокационных холмов по-разному, из-за этого они «конкурируют» друг с другом, причем побеждает наиболее крутой холм. Рис. 4



Рис. 4. Конкуренция дислокационных холмов роста под влиянием примеси

демонстрирует уменьшение крутизны холмов при добавлении к раствору $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ионов хрома при постоянном пересыщении. На фото 1—3 видно увеличение расстояния между интерференционными полосами, характеризующими крутизну левого холма, после добавления 10^{-5} моля Cr на 1 моль $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Одновременно появляется более крутой холм (справа). Дальнейшее увеличение содержания хрома (в 1,5 раза) приводит к уменьшению крутизны и этого холма (фото 6).

Аналогичное влияние оказывает изменение пересыщения кристаллизационного раствора. На рис. 5 показано изменение рельефа поверхности при изменении пересыщения. Фото 1 демонстрирует изображение грани в исходный момент при температуре $34,7^\circ\text{C}$. Грань представляет собой холм, вершина которого лежит на нижнем ребре. Понижение температуры раствора приводит к выявлению двух других холмов роста (фото 2). В дальнейшем первый холм исчезает, а из двух новых остается один, стабильный при новом пересыщении — $33,3^\circ\text{C}$ (фото 3,4). Обратное повышение температуры ведет к уменьшению крутизны этого холма и появлению исходного холма, более крутого в этих условиях (фото 6). Процесс «конкуренции» холмов объясняется различным влиянием пересыщения на их крутизну, стабильным всегда является более крутой холм.

Использование описанных выше методов исследования механизма и кинетики роста кристаллов в растворе позволило получить ранее недоступную

информацию и на ее основе выявить влияние примесей, температуры и пересыщения раствора на скорость кристаллизации, уточнить параметры, определяющие появление в кристалле различного рода дефектов. Методы определения скорости роста кристаллов существенно облегчают контроль



Рис. 5. Конкуренция дислокационных холмов при изменении пересыщения раствора технологического процесса выращивания кристаллов и позволяют в промышленных условиях автоматизировать этот процесс.

Авторы благодарны А. А. Мкртчяну, который получил приведенные в статье интерферограммы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. И., Кузнецов В. А., Демьянец Л. Н., Лобачев А. Н. // Современная кристаллография. — М.: Наука, 1980. — Т. 3. С. 115.
2. Van Eenckevort W.J.P. // Progr. Cryst. Growth and Charact. 1984. V. 9. P. 1.
3. Козловский М. И., Леммлейн Г. Г. // Кристаллография. 1958. Т. 3. С. 351.
4. Бартини Г. Р., Дукова Е. Д., Коршунов И. П., Чернов А. А. // Кристаллография. 1963. Т. 8. С. 758.
5. Madsen H.E.L. // J. Cryst. Growth. 1976. V. 32. P. 84.
6. Бобылев А. В., Рашкович Л. Н. // Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 441.
7. Берштейн И. А., Ершов В. П., Кацман В. И., Рогачев В. А. // VI Международная конференция по росту кристаллов. — М., Наука, 1980. — Т. 4. С. 10.
8. Рашкович Л. Н., Лещенко В. Т., Садыков Н. М. Р. // Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 966.
9. Рашкович Л. Н., Лещенко В. Т., Амандосов А. Т., Копчик В. А. // Кристаллография. 1980, Т. 28. С. 768.
10. Рашкович Л. Н., Мкртчян А. А., Чернов А. А. // Кристаллография. 1985. Т. 30. С. 380.