

УДК 536.3:536.25

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

С.А. ГУРЕЦКИЙ<sup>1</sup>, И.М. КОЛЕСОВА<sup>1</sup>, А.В. КРАВЦОВ<sup>1</sup>, А.А. ЛИНКЕВИЧ<sup>1</sup>,  
Е.Л. ТРУХАНОВА<sup>1</sup>, В.Б. МАЛЮТИН<sup>2</sup>, В.Л. КОЛПАЦИКОВ<sup>3</sup>, С.Ю. ЯНОВСКИЙ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению  
П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь

<sup>2</sup>Институт математики НАН Беларуси  
Сурганова, 11, Минск, 220113, Беларусь

<sup>3</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси  
П. Бровки, 15, Минск, 220072, Беларусь

Поступила в редакцию 20 июня 2016

Работа направлена на определение механизма нахождения оптимального температурно-временного режима кристаллизации на протяжении всего процесса выращивания  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  модифицированным методом Чохральского. За основу берется фазовая диаграмма системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ – $\text{Na}_2\text{O}$  в температурном диапазоне выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ . Установлены закономерности получения кристаллов постоянного геометрического размера в зависимости от концентрации кристаллообразующих окислов, наклона кривой ликвидуса, скоростей вытягивания и охлаждения. Приведенный алгоритм расчета позволяет выбирать оптимальный температурно-временной режим кристаллизации на протяжении всего процесса выращивания.

*Ключевые слова:* метод Чохральского,  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , температурно-временной параметр.

### Введение

Выращивание нелинейно-оптических монокристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  высокого качества модифицированным методом Чохральского возможно при условии решения двух проблем: нахождения оптимального температурного режима кристаллизации и реализация его на протяжении всех стадий технологического процесса. Такая задача решается с помощью системы автоматизации исполнительных органов установки и регулирования технологических параметров процесса кристаллизации. Оптимальные значения этих параметров и конструктивные особенности установки находятся, в свою очередь, по результатам моделирования процессов тепло- и массопереноса, происходящих при росте кристалла.

### Методика эксперимента

Наиболее распространенным растворителем для выращивания монокристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  из раствора в расплаве является  $\text{Na}_2\text{O}$  [1, 2]. В соответствии с фазовой диаграммой  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ – $\text{Na}_2\text{O}$  (рис. 1) температурный интервал кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  составляет ~ 140–150 °С [3]. Составы, подходящие для выращивания низкотемпературной фазы, находятся в диапазоне 20–24 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ . В качестве начального обычно используют состав с содержанием 20–20,5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

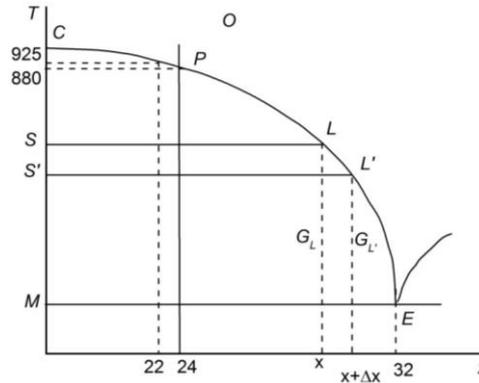


Рис. 1. Участок фазовой диаграммы системы  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$  в диапазоне температур выращивания кристалла  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$

Рассмотрим вопрос о том, как можно использовать фазовую диаграмму  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$  для определения оптимального понижения роста кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  постоянного диаметра методом вытягивания из охлаждаемого раствора-расплава.

Затравление кристалла происходит в диапазоне температур  $910\text{--}925\text{ }^\circ\text{C}$  при концентрации растворителя  $\text{Na}_2\text{O}$   $20,0\text{--}20,5$  мол. %. В области, указанной на рис. 1 буквами CME, существует две фазы: кристаллы  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  и расплав. Число степеней свободы в этой области равно единице, т.е. система является одновариантной. Это значит, что двухфазная, двухкомпонентная система обладает одной степенью свободы и, следовательно, можно произвольно изменять либо температуру, либо состав. Если изменять температуру, то состав расплава при каждой температуре определяется кривой CE, указанной на рис. 1. Снижение температуры раствора-расплава за сутки можно определить из выражения [4]:

$$\Delta T = \frac{\Delta G_s m x^2}{x_0 G} = \frac{\pi R_s^2 \vartheta \rho m x^2}{x_0 \mu G}, \quad (1)$$

где  $\Delta T$  – снижение температуры раствора-расплава за сутки ( $^\circ\text{C}$ );  $R_s$  – радиус кристалла (см);  $\rho$  – плотность ( $\text{г/см}^3$ );  $\mu$  – молекулярный вес ( $\text{г/моль}$ ),  $x_0$  – концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  в исходном растворе-расплаве (мол. %);  $x$  – концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе-расплаве при температуре  $T_g$  (мол. %), соответствующей точке  $g$ ;  $m$  – угол наклона кривой ликвидуса;  $G$  – начальное полное количество раствора в расплаве (моль).

Таким образом, радиус растущего кристалла зависит от концентрации раствора-расплава, наклона кривой ликвидуса и параметров выращивания кристалла – скорости вытягивания и скорости охлаждения

$$R_s = \frac{1}{x} \sqrt{\frac{\Delta T G x_0 \mu}{\pi \vartheta \rho m}}. \quad (2)$$

### Результаты и их обсуждение

Исходя из изложенного выше и опираясь на соотношение (2) можно сделать выводы по выбору условий выращивания кристалла методом охлаждения и вытягивания. Поскольку при снижении температуры раствора-расплава увеличивается концентрация оксида натрия и увеличивается угол наклона кривой ликвидуса, то для того, чтобы радиус растущего кристалла оставался постоянным при постоянной скорости вытягивания, необходимо увеличивать скорость охлаждения.

Рассмотрим следующий пример. Пусть выращивается кристалл  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  из раствора-расплава  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$ . Кристалл начинают растить при начальной концентрации  $x_0(\text{Na}_2\text{O}) = 24$  мол.% и начальном радиусе  $2,5$  см. Скорость вытягивания постоянна и равна  $0,1$  см/сутки. Количество исходного раствора-расплава  $M = 900$  г. Если пересчитать это количество в моли:

$$G = \frac{M}{\mu_{BaB_2O_4}(100 - x_0) + \mu_{Na_2O}x_0}, \quad (3)$$

$$G_{BaB_2O_4} = \frac{M(100 - x_0)}{\mu_{BaB_2O_4}(100 - x_0) + \mu_{Na_2O}x_0}, \quad (4)$$

$$G_{Na_2O} = \frac{Mx_0}{\mu_{BaB_2O_4}(100 - x_0) + \mu_{Na_2O}x_0}, \quad (5)$$

то оно соответствует 4,88 моля раствора-расплава (3,71 моля ВВО и 1,17 моля Na<sub>2</sub>O).

Угол наклона кривой ликвидуса, соответствующий концентрации Na<sub>2</sub>O 24 мол.%, равен  $m_0 = 16,6$  °C/мол.%. Тогда из (1) следует, что  $\Delta T = 2,756$  °C. Предположим, что кристалл выращивается 15 суток. Если темп снижения температуры расплава выдерживать постоянным, то за 15 суток температура понизится на 41,3 °C. Из фазовой диаграммы определяем, что концентрация Na<sub>2</sub>O в растворе-расплаве к концу выращивания составит  $x = 26,38$  мол.%, а угол наклона кривой ликвидуса, соответствующий концентрации Na<sub>2</sub>O 26,38 мол.%, равен  $m = 19,32$  °C/мол.%. Тогда из (2) получим

$$\frac{R_s}{R_{s0}} = \frac{\sqrt{m_0 x_0}}{\sqrt{mx}} \quad (6)$$

и радиус кристалла к концу выращивания составит 2,11 см.

Определим теперь переменную скорость снижения температуры раствора-расплава чтобы кристалл рос с постоянным диаметром, равным начальному. Используя экспериментальные данные для фазовой диаграммы (рис. 1), аппроксимируем линию ликвидуса полиномом третьей степени

$$T(x) = f_1(x) = 1108 - 8,071x + 0,175x^2 - 0,009817x^3. \quad (7)$$

Углы наклона в разных точках кривой ликвидуса получим, дифференцируя (7):

$$m(x) = f_2(x) = \frac{dT}{dx} = -8,071 + 0,35x - 0,029x^2. \quad (8)$$

Определим также функцию, обратную к функции  $T(x)$ :

$$x(T) = f_3(T) = 257,795 - 0,793x + 9,652 \cdot 10^{-4} x^2 - 4,157 \cdot 10^{-7} x^3. \quad (9)$$

Определим из (1) величину снижения температуры за 1 сутки:

$$\Delta T_1 = \frac{\pi R_{so}^2 \vartheta \rho m(x_0) x_0^2}{x_0 \mu G} \quad (10)$$

и концентрацию оксида натрия в растворе-расплаве к концу первых суток:

$$x_1 = x(T_0 - \Delta T_1). \quad (11)$$

Снижение температуры за вторые сутки найдем из соотношения:

$$\Delta T_2 = \frac{\pi R_{so}^2 \vartheta \rho m(x_1) x_1^2}{x_0 \mu G}, \quad (12)$$

и концентрацию оксида натрия в растворе-расплаве к концу вторых суток:

$$x_2 = x(T_0 - \Delta T_1 - \Delta T_2). \quad (13)$$

Снижение температуры раствора-расплава в  $i$ -е сутки будет определяться из соотношения

$$\Delta T_i = \frac{\pi R_{so}^2 \vartheta \rho}{x_0 \mu_{BaB_2O_4} G(M, x_0, \mu_{Na_2O})} \left\{ f_2 \left[ f_3 \left( f_1(x_0) - \sum_{i=1}^i \Delta T_{i-1} \right) \right] \right\} \cdot \left[ f_3 \left( f_1(x_0) - \sum_{i=1}^i \Delta T_{i-1} \right) \right]^2. \quad (14)$$

$$\Delta T_0 = \frac{\pi R_{so}^2 \vartheta \rho x_0 f_2(x_0)}{\mu_{BaB_2O_4} G(M, x_0, \mu_{Na_2O})}. \quad (15)$$

Повторяя эту процедуру расчета за весь период в 15 суток, можно рассчитать посуточное понижение температуры раствора в расплаве, обеспечивающее рост кристалла постоянного диаметра. На рис. 2 показан график зависимости понижения температуры

раствора-расплава  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$  от времени при выращивании кристалла  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  диаметром 50 мм при разных начальных композициях раствора-расплава: 1 –  $\text{Na}_2\text{O}$  24 мол. % –  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  76 мол. %; 2 –  $\text{Na}_2\text{O}$  22 мол. % –  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  78 мол. %; 3 –  $\text{Na}_2\text{O}$  20 мол. % –  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  80 мол. %. Начальная масса раствора-расплава 900 г, скорость вытягивания 0,1 см/сутки.

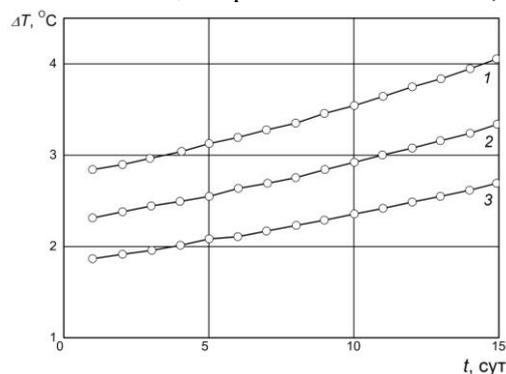


Рис. 2. Посуточное понижение температуры раствора-расплава  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$  при выращивании кристалла  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  (при разных начальных композициях раствора-расплава)

Видно, что разницу температур раствора-расплава необходимо увеличивать каждые сутки, причем это понижение тем больше, чем больше начальная концентрация оксида натрия в расплаве. Это объясняется тем, что необходимое понижение температуры пропорционально углу наклона кривой ликвидуса, который в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$  увеличивается с увеличением концентрации оксида натрия.

На рис. 3 показан график зависимости понижения температуры раствора в расплаве  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$  от времени при выращивании кристалла  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  диаметром 50 мм из раствора в расплаве данной начальной массы и концентрации для разных скоростей вытягивания выращиваемого кристалла: 1 – 0,125 см/сутки; 2 – 0,1 см/сутки; 3 – 0,075 см/сутки. Начальная масса раствора-расплава 900 г, скорость вытягивания 0,1 см/сутки.

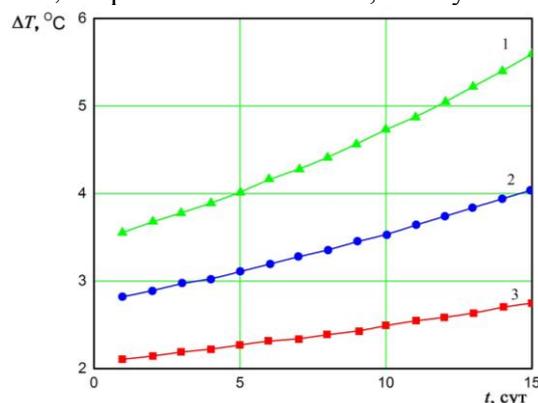


Рис. 3. Посуточное понижение температуры раствора-расплава  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$  при выращивании кристалла  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  для разных скоростей вытягивания выращиваемого кристалла (начальная композиция раствора-расплава  $\text{Na}_2\text{O}$  24 мол. % –  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  76 мол. %)

Видно, что снижение температуры раствора-расплава необходимо увеличивать каждые сутки, причем это понижение тем меньше, чем меньше скорость вытягивания. Это объясняется тем, что для выращивания кристалла постоянного диаметра необходимо понижать температуру пропорционально скорости вытягивания.

### Заключение

Приведен механизм определения температурно-временных параметров выращивания нелинейно-оптических монокристаллов  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  модифицированным методом Чохральского. Показан алгоритм расчета значений посуточного снижения температуры в растворе-расплаве, который позволяет выбрать оптимальный режим охлаждения, обеспечивающий постоянство диаметра выращиваемого кристалла  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  на всем протяжении синтеза. Проведен расчет

температурно-временных параметров кристаллизации  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> для различных начальных температурно-концентрационных параметров раствора-расплава.

## DETERMINATION OF TEMPERATURE-TIME PARAMETERS OF GROWING SINGLE CRYSTALS $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> BY MODIFIED CZOCHRALSKI METHOD

S.A. GURETSKII, I.M. KOLESOVA, A.V. KRAVTSOV, A.A. LINKEVISH, K.L. TRUKHANA, V.B. MALYUTIN, V.L. KOLPASHIKOV, S.YU. YANOVSKY

### Abstract

The aim of this work is to find of the mechanism the determination of optimal temperature-time mode of crystallization during the whole process of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal growth by modified Czochralski method. The phase diagram of the BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>O system in the temperature range of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal growing is taken as a basis. The regularities of the constant geometric size crystals growth depending on the crystal-forming oxides concentration, the drawing and cooling rates and the slope of liquidus were established. The described algorithm of calculation allows to choose an optimum time-temperature crystallization mode during the whole growth process.

*Keywords:* Czochralsky method,  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, temperature and time parameter.

### Список литературы

1. Feigelson R.S., Raymakers R.J., Route R.K. // J. Cryst. Growth. 1989. Vol. 97. № 2. P. 352–366.
2. Luginets A.M., Guretskii S.A., Ges A.P. et.al. // J. Cryst. Growth. 1996. Vol. 162. № 1–2. P. 89–94.
3. Huang Q., Liang J. // J. Cryst. Growth. 1989. Vol. 97. № 3–4. P. 720–724.
4. Wang B.G., Lu Z.P., Voigt A. // Cryst. Res. Technol. 2000. Vol. 35. № 10. P. 1141–1149.