

УДК 538.911

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРУПНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТА БАРИЯ ДЛЯ ВКР-ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ<sup>1</sup>

*Исаев В. А.<sup>2</sup>, Игнатъев Б. В.<sup>3</sup>, Лебедев А. В.<sup>4</sup>, Плаутский П. Г.<sup>5</sup>,  
Аванесов С. А.<sup>6</sup>*

THERMOPHYSICAL PECULIARITIES OF GROWING LARGE BARIUM TUNGSTATE SINGLE  
CRYSTALS FOR RAMAN CONVERSION OF LASER RADIATION

Isaev V. A., Ignatyev B. V., Lebedev A. V., Plautskiy P. G., Avanesov S. A.

The method of growing large barium tungstate single crystals by modified Czochralski technique is presented. The growth conditions of this method are studied. The possibility and the way of achieving optimal growing system's parameters which provide stable growth of high optical quality crystals and rapid (up to 150 ° C/hour) cooling to room temperature and, therefore, reduce the full time of growing process are shown.

Keywords: single crystal, SRS, growing technique, barium tungstate, Czochralski technique.

### Введение

Кристаллы вольфраматов бария представляют значительный интерес, благодаря нелинейно-оптическим свойствам, позволяющим с высокой эффективностью преобразовывать свет на основе явления вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в спектральной области 0,3–5 мкм [1]. Для таких применений требуется получать монокристаллы высокого оптического качества — с малым градиентом показателя преломления вдоль слитка и минимумом оптических потерь. Наилучшие на сегодня результаты достигнуты при выращивании вольфрамата бария методом Чохральского [2, 3]. Однако, существует ряд трудностей. Одна из них связана с широкой областью прозрачности мо-

нокристаллов (0,3–5 мкм), что вызывает эффект радиационного теплоотвода через кристалл и способствует формированию выгнутого в сторону расплава фронта кристаллизации, создавая механические напряжения, оптические неоднородности и макродефекты [3–5]. Другую проблему представляет низкая механическая прочность монокристаллов; градиенты температур, возникающие в зоне роста при традиционном методе Чохральского, оказываются слишком большими и вызывают растрескивание слитка. Для выращивания вольфрамата бария, в [3] предложена методика, используемая при получении полупроводниковых материалов, основанная на применении металлического экрана в зоне растущего кристалла. Авторам работы, путем варьирования геометрии тепло-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» Министерства образования и науки РФ (16.513.11.3080).

<sup>2</sup>Исаев Владислав Андреевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физики и информационных систем Кубанского государственного университета; e-mail: vlisaev@rambler.ru.

<sup>3</sup>Игнатъев Борис Владимирович, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики и информационных систем Кубанского государственного университета; e-mail: ignatbv@mail.ru.

<sup>4</sup>Лебедев Андрей Валерьевич, инженер кафедры физики и информационных систем Кубанского государственного университета; e-mail: avlbdv@gmail.com.

<sup>5</sup>Плаутский Павел Геннадьевич, инженер кафедры физики и информационных систем Кубанского государственного университета; e-mail: plautskiy@gmail.com.

<sup>6</sup>Аванесов Самвел Андраникович, инженер кафедры физики и информационных систем Кубанского государственного университета; e-mail: samuil@rambler.ru.

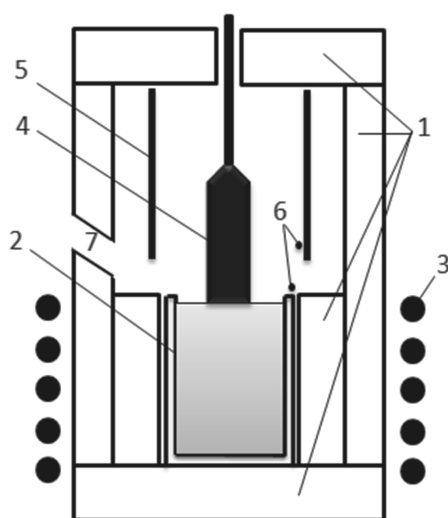


Рис. 1. Схема ростового узла

вого узла, удалось подобрать тепловые условия, при которых формируется близкий к плоскому фронт кристаллизации. В работе выявлено существенное влияние на качество монокристаллов множества факторов, таких как размеры тигля и металлического экрана, их взаимное расположение, а также размеры окна наблюдения, находящегося между тиглем и экраном. Кроме того, по всей видимости, важными являются параметры и расположение индуктора, используемого для нагрева, так как металлический экран, находящийся в поле индуктора так же является нагревателем. Поскольку для оценки влияния каждого фактора требуется отдельный ростовой эксперимент, недостатками методики оказываются большие временные затраты, направленные на поиск оптимальных ростовых условий, а так же необходимость использования большого объема материалов из драгметаллов.

В данной работе предложена методика выращивания номинально чистых монокристаллов вольфрамата бария модифицированным методом Чохральского с использованием дополнительного нагревателя в зоне роста. Исследованы ростовые условия при использовании данной методики и предложен способ оптимизации параметров роста.

### 1. Методика и техника экспериментальных исследований

Исходные реактивы  $\text{BaCO}_3$  (99,9%) и  $\text{WO}_3$  (99,5%) подвергались предварительной

сушке при  $350^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, затем взвешивались в стехиометрическом соотношении и перемалывались в шаровой мельнице 24 часа. 1 вес.%  $\text{WO}_3$  добавлялся в шихту сверх стехиометрии для компенсации испарения оксида вольфрама [2,3]. Далее гомогенизированная смесь синтезировалась на воздухе в печи сопротивления в платиновом тигле при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. Такой режим синтеза позволяет получить шихту вольфрамата бария, не содержащую фаз исходных реагентов [3]. Процесс выращивания монокристаллов производился в воздушной атмосфере. Схема ростового узла, используемого в экспериментах, приведена на рис. 1.

Внутри теплоизолирующей оболочки 1, сформированной из керамики на основе оксида алюминия, располагался платиновый тигель 2, заполненный расплавом до уровня 2–3 мм от верхнего края, нагреваемый индуктором 3. На расстоянии 2 см от верхнего края тигля, в зоне растущего кристалла 4 находился нагреватель сопротивления 5, образованный платиновой лентой, размерами  $3 \times 0,5 \times 3000$  мм, навитой на корундовую трубу, диаметром 80 мм и высотой 110 мм. Термопары 6 использовались для относительной оценки температурных условий в различных экспериментах. Окно наблюдения 7, размером  $10 \times 10$  мм было вырезано во внешней изолирующей керамике на уровне верхнего края тигля. Скорость вращения кристалла составляла  $40 \text{ с}^{-1}$ , скорость вытягивания 3 мм/час. На основании показаний тензометрического датчика веса использова-

Кристаллы  $\text{BaWO}_4$ 

№ образца	Размеры, мм	Диаметр тигля, мм	Мощность доп. нагревателя, отн. ед.	Характеристика
1	Ø 20×85	50	выключен	Трещины, сильное рассеяние в нижней части
2	Ø 20×90		380	Высокое оптическое качество
3	Ø 20×75		420	Высокое оптическое качество
4	Ø 20×70		460	Мелкодисперсные рассеивающие центры по всей длине
5	Ø 20×75		500	Мелкодисперсные рассеивающие центры по всей длине
6	Ø 20×110	75	340	Высокое оптическое качество

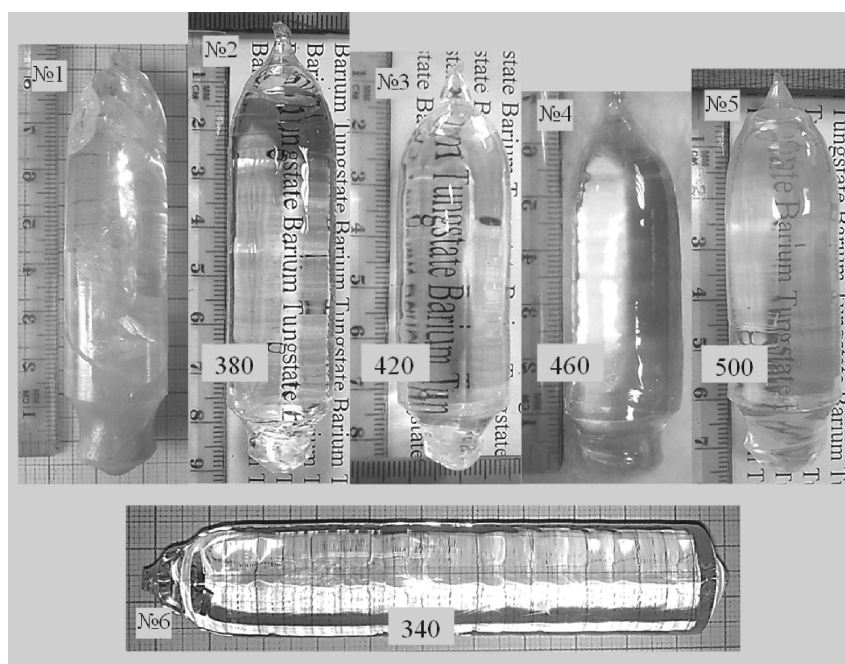


Рис. 2. Кристаллы вольфрамата бария, выращенные из тигля диаметром 50 мм (№1-5) и 75 мм (№6). Цифрами указана мощность дополнительного нагревателя, в отн. ед.

лась система автоматического поддержания диаметра кристалла, осуществляющая регулировку мощности, подводимой к индуктору. На цилиндрической части кристалла объемная скорость кристаллизации составляла  $\sim 1 \text{ см}^3/\text{час}$ . Выращивание производилось на затравки, вырезанные в направлении  $[100]$ , т.е. в направлении оси  $X$ . По окончании процедуры роста производился отрыв кристалла от расплава, отжиг в течение 2 ч и охлаждение до комнатной температуры со скоростью  $150^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Характеристики полученных монокристаллов приведены в таблице.

Осевые распределения температур в ростовой системе измерялись с помощью термпары, закрепленной на штоке вместо затравкодержателя. Для измерения спектров

пропускания в области 190–1000 нм использовался спектрофотометр ЛОМО СФ-256УВИ, в области 1000–2700 нм — ЛОМО СФ-256БИК.

## 2. Результаты и их обсуждение

В первой серии ростовых экспериментов использовался платиновый тигель диаметром 50 мм и высотой 30 мм. На рис. 2 представлены полученные кристаллы вольфрамата бария.

При выращивании традиционным высокоградиентным методом Чохральского не удалось получить кристаллы удовлетворительного качества. Наблюдалось разрастание непрозрачной части слитка под поверхно-

стью расплава (рис. 2, образец №1), что, вероятно, указывает на дендритный или ячеистый характер роста. Кристаллы имели множественные включения, вызывающие рассеяние света и растрескивались по всей длине були. С целью снижения осевого температурного градиента над расплавом, как возможной причины разрушения монокристаллов, над тиглем был установлен дополнительный нагреватель сопротивления.

В качестве ориентира при подборе мощности нагревателя ( $P$ ) служили показания термопары, установленной в нижней его части на расстоянии 3 см от края тигля. При  $P \approx 2$  кВт температура в данной точке составляла около  $1400^\circ\text{C}$ . Такая оценка позволила судить о формировании градиента, близкого к оптимальному, согласно работе [3], в которой исследовалась связь формы фронта и качества монокристаллов  $\text{BaWO}_4$  с температурным полем над расплавом. Кристалл, полученный авторами в данных условиях (рис. 2, образец №4), остался целостным после охлаждения до комнатной температуры, однако имел винтообразную форму фронта, приводящую к «эффекту скручивания», проявляющемуся в искривлении боковой поверхности були [5]. Кроме того, при облучении He–Ne лазером в кристалле обнаруживались мелкодисперсные рассеивающие центры.

В дальнейших экспериментах производилось варьирование мощности нагревателя. Оценка формы фронта кристаллизации производилась по скачку показаний весового датчика при отрыве кристалла ( $M$ ), равному разности выталкивающей силы, действующей на объем кристалла, погруженного в расплав и веса мениска, возникающего на границе жидкость – твердое тело. Поскольку диаметр всех выращенных кристаллов одинаков, вес мениска так же является постоянной величиной и, в конечном итоге,  $M$  пропорционален весу погруженной в расплав части кристалла. Зависимость на рис. 3а демонстрирует наличие оптимальной  $P$  для данной ростовой системы, соответствующей минимальному  $M$ .

Кристалл с минимальным значением  $M$  (рис. 2, образец №3) был наилучшего оптического качества в этой серии экспериментов, не содержал центров рассеяния и обладал высоким светопропусканием в области 0,45–3 мкм (более 80% при толщине образца 6 мм) (рис. 4). Следует отметить нали-

чие полосы поглощения в районе 400 нм, наблюдаемой для всех выращенных кристаллов, которую в [3, 6] связывают с присутствием неконтролируемых примесей в исходной шихте. Использование особо чистых реактивов или очистка шихты перекристаллизацией позволяют существенно снизить поглощение в этой области, расширяя диапазон применения кристаллов в фиолетовую часть спектра.

Во второй серии экспериментов использовался тигель диаметром 75 мм и высотой 80 мм. При этом никаких существенных изменений в конструкции теплового узла не производилось. Для поиска оптимального режима работы дополнительного нагревателя использовалась следующая методика. Производился отрыв кристалла, растущего на участке постоянного диаметра и оценка  $M$  по скачку показаний датчика веса, затем кристалл погружался обратно в расплав и продолжалось его вытягивание. Далее, мощность нагревателя плавно изменялась до следующего значения в течение 1 часа, в процессе чего система автоматически подбирала мощность, подводимую к индуктору, для поддержания постоянного прироста веса, а следовательно, диаметра кристалла, после чего вновь производился отрыв и замер  $M$ . Данная процедура повторялась до нахождения минимума зависимости  $M$  от  $P$  (рис. 3б). Кристаллы, выращенные в найденных таким образом оптимальных условиях, имели близкую к плоской форму фронта и высокое оптическое качество (рис. 2, образец №6). Из шихты, общей массой 2300 г удалось вырастить 4 крупных кристалла без потери качества, что составило 30%-й выход по массе затраченных реактивов; данный факт говорит в пользу эффективности описываемой методики и высокой воспроизводимости результатов — факторов, важных в случае промышленного производства.

Известно, что фронт кристаллизации совпадает с изотермической поверхностью в расплаве, образованной температурой кристаллизации вещества или, вообще говоря, по форме приближен к ней [7]. Вид этой поверхности определяется как радиальным, так и осевым градиентами температуры вблизи поверхности расплава. Последний в большей степени зависит от конструктивных особенностей конкретной ростовой системы. При выращивании оптически прозрачных кристаллов, имеющих высокую температу-

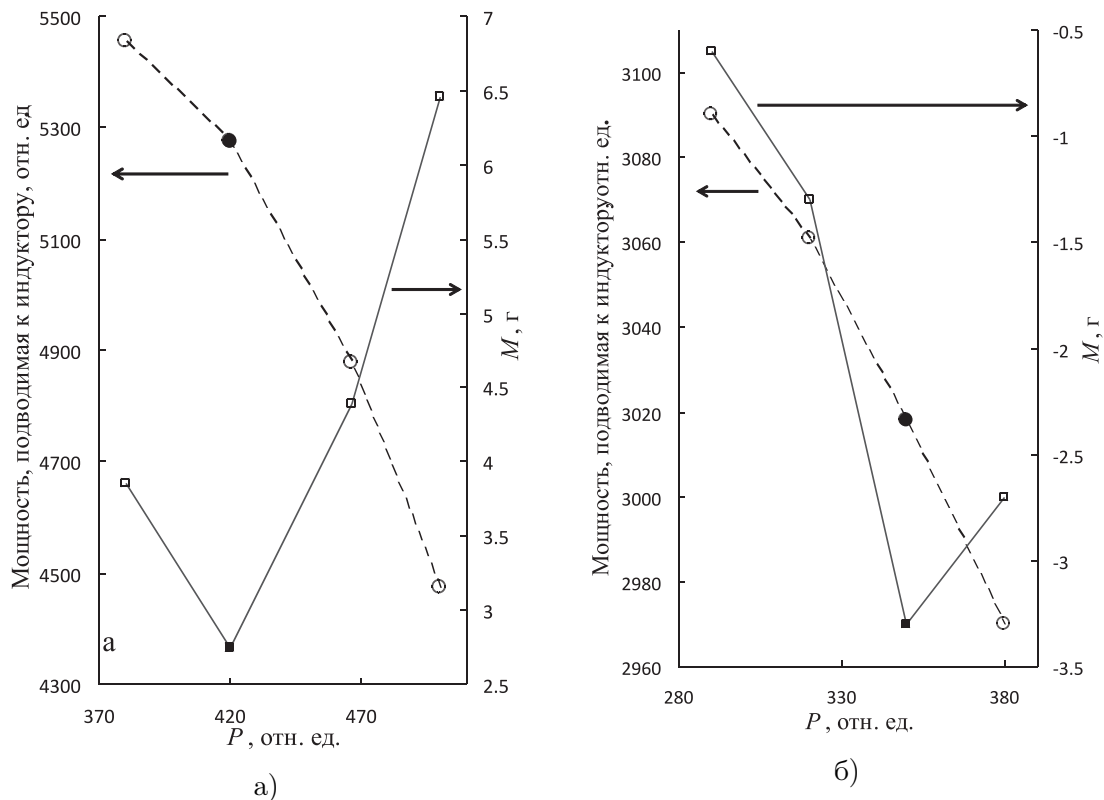
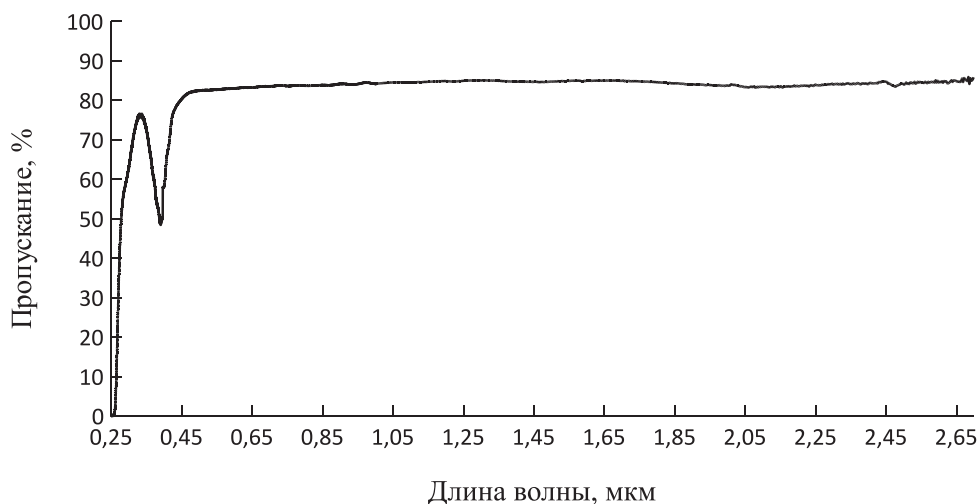


Рис. 3. Зависимость величины скачка веса при отрыве кристалла и средней мощности, подводимой к индуктору на цилиндрической части растущего кристалла от мощности дополнительного нагревателя для систем с тиглями, диаметром 50 мм (а) и 75 мм (б)

ру плавления ( $1000^{\circ}\text{C}$  и выше), ситуация осложняется тем, что основным механизмом теплопередачи оказывается тепловое излучение, а кристалл ведет себя как световод, отводя тепло от расплава в более холодную верхнюю часть системы, существенно выгибая вниз часть изотермы, находящейся под ним. В работах различных авторов, в результате экспериментов [4] и численного моделирования [8–10], показана прямая зависимость степени выпуклости фронта кристаллизации в сторону расплава от величины светопропускания кристалла в спектральной области теплового излучения наиболее нагретых деталей системы (поверхность расплава и тигля). Таким образом, для достижения наилучших тепловых условий роста требуется обеспечить максимально возможный осевой градиент температуры в расплаве и минимальный над ним, что является нетривиальной и компромиссной задачей, поскольку в единой тепловой системе трудно исключить взаимовлияние отдельных её компонентов. Проведенные эксперименты показывают, что большие градиенты в над расплавной

зоне, типичные для традиционного метода Чохральского, равно как и чрезмерный перегрев верхней части теплового узла, приводящий, по-видимому, к снижению градиента в расплаве, формируют выпуклый фронт кристаллизации. Дополнительный верхний нагреватель в данном случае играет роли как компенсатора излучательных тепловых потерь, идущих через кристалл, так и паразитного источника тепла, подогревающего поверхность расплава. Однако, такое его воздействие, казалось бы состоящее из взаимоисключающих факторов, носит нелинейный характер, что подтверждается наличием минимума на зависимостях  $M$  от  $P$ , а так же снижением средней мощности, подводимой к индуктору автоматической системой поддержания постоянного диаметра кристалла, с ростом  $P$ , нарастающим шагом (рис. 3). Это обстоятельство оправдывает использование подобного устройства для оптимизации тепловых условий выращивания оптически прозрачных монокристаллов.

В ходе экспериментов было обнаружено влияние размеров тигля на форму фронта

Рис. 4. Спектр пропускания кристалла BaWO<sub>4</sub>

кристаллизации. Можно предположить, что критическим оказывается соотношение диаметров тигля и кристалла, т.е. соотношение свободной поверхности расплава и ее части, находящейся под кристаллом, что определяет характер радиального распределения температуры в системе. При малой величине этого соотношения предлагаемая методика, по всей видимости, не позволяет обеспечить тепловые условия для формирования фронта кристаллизации, близкого к плоскому.

На рис. 5 показаны осевые распределения температуры в ростовой системе при оптимальных  $P$  для тиглей двух различных размеров. Температурные градиенты у поверхности расплава и в зоне дополнительного нагревателя для тигля диаметром 50 мм составили  $856^\circ\text{C}/\text{см}$  и  $7^\circ\text{C}/\text{см}$ , для тигля диаметром 75 мм —  $118^\circ\text{C}/\text{см}$  и  $6^\circ\text{C}/\text{см}$ , соответственно. Высокое качество получаемых кристаллов вольфрамата бария, а так же возможность достаточно быстрого их охлаждения до комнатной температуры без разрушения говорит о том, что в таких тепловых условиях в процессе роста в кристаллах не возникает термически наведенных дефектов, приводящих к критическим механическим напряжениям.

### Заключение

Предложена методика выращивания монокристаллов вольфрамата бария модифицированным методом Чохральского с использованием дополнительного нагревателя

сопротивления в зоне растущего кристалла. Анализ условий роста кристаллов с использованием данной методики показал существование оптимальной мощности нагревателя, при которой формируется минимально выгнутый в сторону расплава фронт кристаллизации. Описан способ подбора величины данной мощности в процессе ростового эксперимента. Продемонстрировано, что в указанных оптимальных условиях в зоне растущего кристалла формируется температурное поле, позволяющее получать крупные ( $\varnothing 20 \times 110$  мм) кристаллы высокого оптического качества без критических термопластических напряжений, приводящих к растрескиванию даже в условиях быстрого охлаждения до комнатной температуры.

### Литература

1. *Basiev T.T., Sobol A.A., Zverev P.G., Osiko V.V., Powell R.C.* Comparative Spontaneous Raman Spectroscopy of Crystals for Raman Lasers // *Appl. Opt.* 1999. Vol. 38. P. 594–598.
2. *Ge W., Jhang H., Wang J., Liu J., Xu X., Hu X., Li J., Jiang M.* Growth of large dimension BaWO<sub>4</sub> crystal by the Czochralski method // *J. Crystal Growth.* 2004. Vol. 270. P. 582–588.
3. *Ivleva L.I., Voronina I.S., Lykov P.A., Berezovskaya L.Yu., Osiko V.V.* Growth of optically homogeneous BaWO<sub>4</sub> single crystals for Raman lasers // *J. Crystal Growth.* 2007. Vol. 304. P. 108–113.
4. *Cockayne B., Chesswas M., Gasson D.B.* Facetting and Optical Perfection in Czochralski

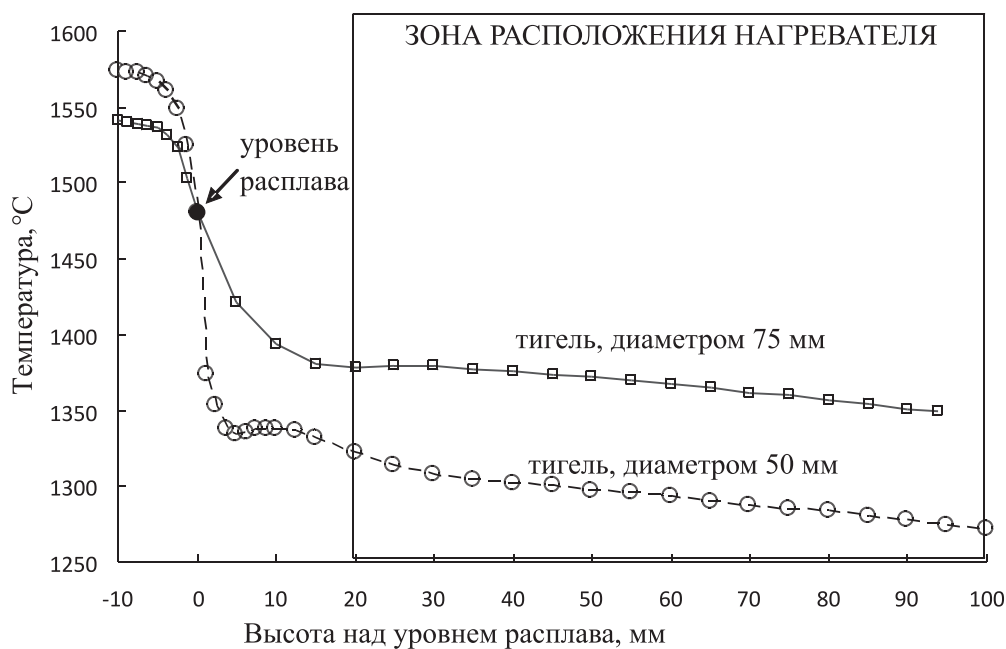


Рис. 5. Осевое распределение температур в ростовых системах с тиглями двух различных диаметров

- Grown Garnets and Ruby // J. Mat. Sc. 1969. Vol. 4. P. 450–456.
- Денисов А. В. Исследование условий получения и реальной структуры кристаллов группы шеелита, выращенных методом Чохральского: Дисс. ... канд. геол.-минерал. наук. СПб. 2005. 166 с.
  - Parant J. P., Villela G., Gourier D., Sergent C. Le, Dumas J. P. Influence of chromium content on the coloration of  $\text{PbMoO}_4$  crystals // J. Crystal Growth. 1981. Vol. 52. P. 576–579.
  - Багдасаров Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 160 с.
  - Xiao Qiang, Derby Jeffrey J. Heat transfer and interface inversion during the Czochralski growth of yttrium aluminum garnet and gadolinium gallium garnet // J. Crystal Growth. 1994. Vol. 139. P. 147–157.
  - Hayashi A., Kobayashi M., Jing C., Tsukada T., Hozawa M. Numerical simulation of the Czochralski growth process of oxide crystals with a relatively thin optical thickness // Int. J. Heat Mass Transfer. 2004. Vol. 47. P. 5501–5509.
  - Banerjee J., Muralidhar K. Role of internal radiation during Czochralski growth of YAG and Nd:YAG crystals // Int. J. Thermal Sciences. 2006. Vol. 45. P. 151–167.

Ключевые слова: монокристалл, ВКР, метод выращивания, вольфрамат бария, метод Чохральского.

Статья поступила 28 февраля 2011 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Исаев В. А., Игнатъев Б. В., Лебедев А. В., Плаутский П. Г., Аванесов С. А., 2012