

УДК 54.03

МИКРОТВЕРДОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА

© 2024 г. С. В. Молчанов¹, С. А. Третьяков^{1,*}, И. А. Каплунов¹, А. И. Иванова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет», Тверь, Россия

* E-mail: Tretyakov.SA@tversu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Измерены значения микротвердости образцов монокристаллического парателлурита, отличающихся друг от друга условиями роста и структурным качеством. Для плоскости (110) данные значения лежат в диапазоне — 300—470 кг·мм⁻². Установлено, что ростовые механические напряжения в кристаллах парателлурита могут приводить к значительным отклонениям величин микротвердости от средних значений.

Ключевые слова: парателлурит, микротвердость, поверхность, термомеханические напряжения, оптические аномалии

DOI: 10.31857/S0367676524050143, EDN: QEMLNC

ВВЕДЕНИЕ

Микротвердость материала существенным образом влияет на свойства поверхности, что необходимо учитывать в процессах ее подготовки при изготовлении оптических элементов из стекла, керамики, поли- и монокристаллов (при механической обработке из-за неоднородности свойств может происходить скалывание и растрескивание обрабатываемой поверхности) [1, 2]. Величина микротвердости во многом зависит от структуры материала (наличия дефектов и их плотности), механических напряжений в объеме материала (что прежде всего связано с условиями его получения). Неравномерное распределение дефектов по объему кристалла приводит к отклонению величин микротвердости и других характеристик от средних значений, что можно использовать при контроле однородности материала путем измерения микротвердости.

Монокристаллы парателлурита, применяемые в современной акустооптике в качестве светозвукопроводов [3, 4], в большинстве случаев выращиваются из расплава методом Чохральского [5–10]. В монокристаллах могут образовываться микро- и макродефекты структуры, такие как, дислокации, малоугловые границы, газовые пузыри [11]. Вероятность образования пузырьков и свилей может быть существенно снижена (в ряде случаев устранена) путем применения технологических решений для процесса выращивания монокристаллов. Задача получения низкодислокационных и, тем более, бездислокационных монокристаллов парателлурита далека от своего решения. Наличие и неоднородность распределения дислокаций и дислокационных дефектов могут

вносить существенный вклад в значения параметра микротвердости монокристаллов парателлурита.

ОБРАЗЦЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА

Монокристаллы парателлурита выращивались из расплава методом Чохральского в направлении [110] без вращения тигля в ростовой установке «Редмет» с регулировкой параметров скоростей: вытяжки по штоку, снижения температуры в системе и вращения верхнего штока с затравкодержателем и кристаллом. Для контроля температурных условий процесса и измерения температур использовались термодпары ТХА, размещенные в заданных точках теплового узла. При близких контролируемых параметрах процесса было получено два монокристалла, которые отличались по структурному совершенству. Газовые пузыри отсутствовали в обоих кристаллах. В первом кристалле (№ 1), диаметр которого в основной цилиндрической части составлял 67–69 мм, образовались свили небольших размеров в краевых областях. Свили располагались в направлениях к боковой ростовой поверхности и местам формирования сингулярных граней {101}. Во втором кристалле (№ 2) диаметр в основной цилиндрической части составлял 53–72 мм, свиля не присутствовали. Величины плотности дислокаций для кристалла № 1 варьировались в диапазоне $8 \cdot 10^2$ — $1 \cdot 10^5$ см⁻²; максимальные значения наблюдались в областях свилей. Для кристалла № 2 плотность дислокаций находилась в диапазоне от $7 \cdot 10^2$ до $9 \cdot 10^3$ см⁻²; максимальные значения соответствовали областям,

в которых в кристалле № 1 формировались свили. Отличие в структуре материала вызвано разными значениями истинной скорости роста, которая связана со скоростью вытягивания и убылью расплава в тигле. Она определялась согласно следующей зависимости:

$$V_r = V_{sh} \frac{R^2 \rho_L}{R^2 \rho_L - r^2 \rho_S}, \quad (1)$$

где R и r — радиусы тигля и кристалла, ρ_L и ρ_S — плотности жидкой и твердой фаз, V_{sh} — скорость подъема штока, V_r — истинная скорость роста кристалла по вертикальной оси.

На рис. 1 представлены зависимости изменения диаметра цилиндрической части кристаллов (рис. 1а), истинной скорости роста (рис. 1б) и осевого градиента температуры в расплаве (рис. 1в) от времени технологического процесса выращивания монокристаллов. Различия

в геометрии слитков, скоростях роста и температурных градиентов в итоге привели к неодинаковым гидродинамическим условиям роста, что и сказалось на качестве формирования внутренней структуры монокристаллов.

При выращивании монокристаллов парателлурита следует учитывать такие гидродинамические параметры, как критерии подобия: Gr — критерий Грасгофа и Re — критерий Рейнольдса. Условие равенства естественной и вынужденной конвекции, при котором наблюдается плоский фронт кристаллизации и наименьшее количество дефектов записывается как

$$Gr = Re^2, \quad (2)$$

$$Re = \frac{\omega r^2}{\nu} \frac{H}{2(R-r)} \frac{\ln(1+2r/H)}{\ln(1+r/(R-r))}, \quad (3)$$

$$Gr = g\beta\Delta TH^{1.5} (D-d)^{1.5} / \nu^2, \quad (4)$$

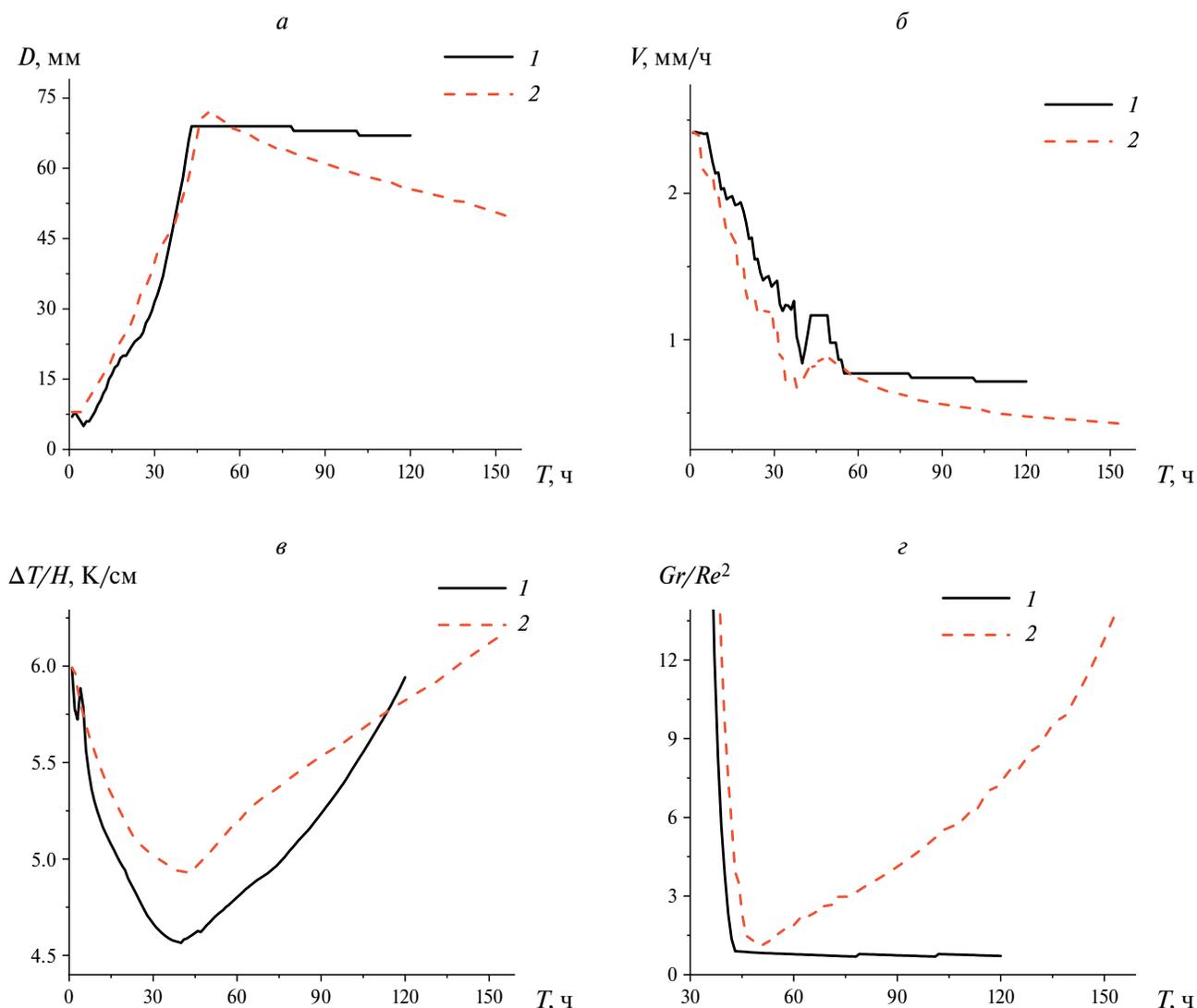


Рис. 1. Параметры роста монокристаллов парателлурита № 1 и № 2: временные зависимости диаметра кристаллов (а); б изменения скорости роста (б); изменения температурного градиента в расплаве (в); изменения соотношения критериев подобия (г).

где H — глубина расплава в тигле, D — диаметр тигля, d — диаметр кристалла, ω — скорость вращения кристалла, ΔT — разность температур на дне тигля и на поверхности расплава, g — ускорение свободного падения, β — коэффициент объемного расширения расплава, ν — кинематическая вязкость расплава.

Для обоих кристаллов построены временные зависимости соотношения критериев Gr/Re^2 в процессе роста их цилиндрических частей (рис. 1г). Анализ показал, что для кристалла № 1 наблюдались колебания геометрии фронта кристаллизации: выпуклый в расплав фронт кристаллизации неоднократно изменялся из-за превалирования вынужденной или естественной конвекций на различных этапах роста кристалла и в итоге принял вогнутую в кристалл форму. Существенное изменение геометрии фронта кристаллизации вызвало появление критических термоупругих напряжений и проявилось в повышенной генерации дислокаций и неоднородном их распределении, связанном, в том числе, с кристаллографическими особенностями материала. Для кристалла № 2 геометрия фронта была постоянной — вогнутой.

Из монокристаллов вырезаны шайбы перпендикулярно направлению [110], соответственно с кристаллографически ориентированными плоскостями (110). Шлифовка поверхностей производилась стандартными методами с поэтапным применением абразивных порошков М40, М28 и М10. Для исследований микротвердости образцов в процессе полировки было необходимо убрать приповерхностный трещиноватый слой, образованный вследствие механических воздействий при обработке. Его толщина оценивается в 5–6 величин глубины рельефного слоя (значение параметра S_z). При исследовании на оптическом профилометре NanoMap 1000WLI 3Д-профилей поверхности и на основе специализированного программного обеспечения Gwyddion рассчитаны значения параметров шероховатости (в качестве контрольного выступал параметр максимальной высоты трехмерного профиля $S_z = 4.4$ – 4.6 мкм). Это позволило определить глубину слоя, подлежащего удалению, которая составила 25 мкм.

В дальнейшем образцы полировались вручную на станке СД-3 при давлении на образец 0.7 – 0.8 кг·см $^{-2}$ стандартным методом в течение одного часа в одинаковых условиях на одном и том же смоляном полировальном диске при использовании полирующих суспензий. Суспензии изготовлены на основе алмазного микропорошка марки АМ 0.5/0 и дистиллированной воды. При визуальном (с помощью лупы $8\times$) контроле чистоты полированных плоскостей по ГОСТ 11141-84 установлено, что поверхности удовлетворяли четвертому классу чистоты (Р IV). Профилометрические исследования показали следующие значения параметров шероховатости: $S_z = 2.4$ – 5.9 нм и $S_a = 0.4$ – 0.6 нм (максимальная высота трехмерного профиля и средняя шероховатость трехмерного профиля, соответственно).

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ

Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20–25 г и выдержке 10 с. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине 136° . Испытания на микротвердость проводились согласно ГОСТ 2999-75 и ГОСТ 9450-76. Число микротвердости H определяли по формуле

$$H = \frac{1.854 \cdot P}{d^2} \text{ кг}\cdot\text{мм}^{-2}, \quad (5)$$

где P — нагрузка на пирамиду, кг; d — среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Измерения микротвердости образцов производилось вдоль радиусов, соответствующих кристаллографическим направлениям: проявления граней {101}, [001] и [110] (рис. 2а). Размеры отпечатков определялись с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV (рис. 2б и 2в). Все отпечатки сопровождалось наличием трещин, что обусловлено хрупкостью монокристалла парателлурифта. Растрескивание для кристалла № 2 происходило строго по плоскости спайности (001), отпечатки на кристалле № 1 содержали трещины в дополнительных направлениях близких к плоскости спайности. Хрупкость образца составила для кристалла № 1 — 3–4 балла, № 2 — 3 балла.

На рис. 2г и 2д представлены результаты измерений микротвердости по радиусу кристаллов. Для монокристалла № 2 происходит изменение микротвердости в диапазоне 300–450 кг·мм $^{-2}$. Величины микротвердости, радиальное распределение микротвердости в кристалле имеют близкие значения и похожий характер зависимостей для всех исследуемых кристаллографических направлений. Наличие без изменений вогнутого фронта кристаллизации на протяжении всего процесса свидетельствует об относительно равномерном распределении термомеханических напряжений внутри кристалла и устойчивости гидродинамических процессов в процессе роста. Все это позволяло выращивать монокристалл с относительно небольшой плотностью дефектов и без выраженных оптических аномалий.

Для монокристалла № 1 микротвердость определена в пределах 340–470 кг·мм $^{-2}$, при этом наблюдаются секторальные неоднородности в распределении микротвердости. Данная особенность определяется неравномерным распределением дефектов внутри кристалла и наличием тангенциальных механических напряжений, имеющих колебательный характер в связи с неустойчивостью гидродинамических процессов и геометрии фронта кристаллизации, т. к. из-за инерции процесса невозможно удержать условие равенства конвекций и в уравнении (2) знак равенства меняется либо на знак больше, либо на знак меньше в течение всего процесса. Радиальная зависимость так же обусловлена изменением геометрии фронта кристаллизации кристалла во время роста.

a



б

в

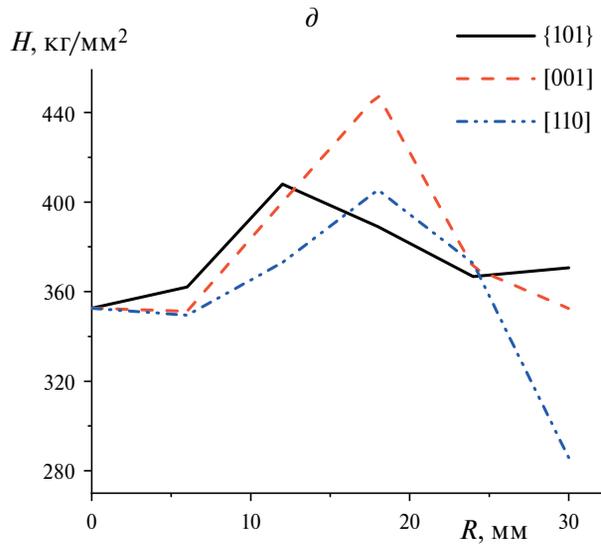
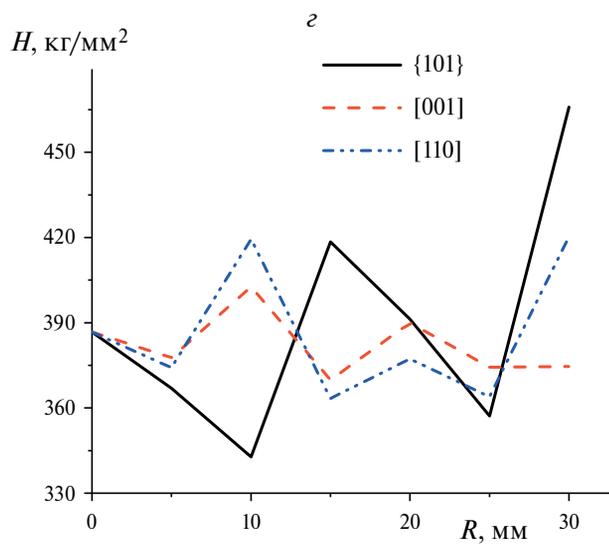
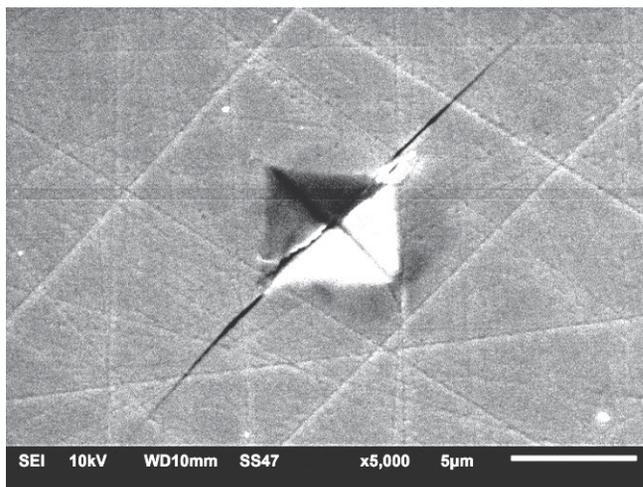
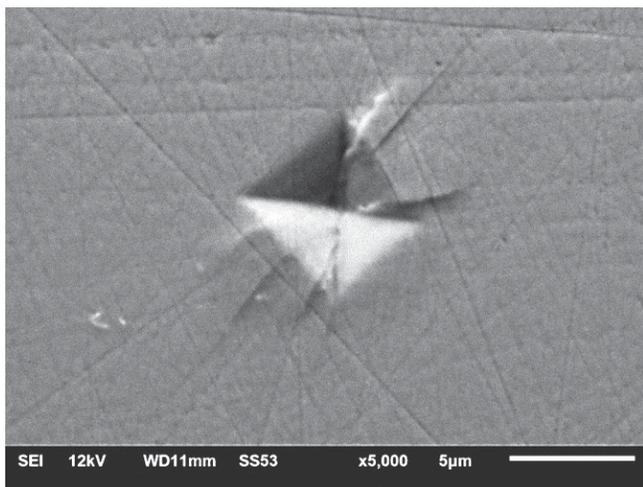


Рис. 2. Образцы монокристаллического парателлуриата для измерений (а). Ямки от индентора на образце № 1 (б) и № 2 (в). Микротвердость, измеренная вдоль радиусов по соответствующим направлениям на образце № 1 (г) и № 2 (д).

Повышение величин микротвердости в направлениях, соответствующих проявлению граней {101}, а также высокое значение среднего отклонения микротвердости от среднего значения по поверхности свидетельствуют об образовании конгломератов дефектов, в совокупности приводящих к образованию таких оптических аномалий, как свили.

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

На образцах парателлурита проведены коноскопические исследования объемов монокристалла, соответствующих областям, в которых измерялась микротвердость (рис. 3).

Анализ полученных изображений производился с использованием математического аппарата, описывающего геометрию изохром коноскопических картин (6), позволяющего рассчитать изменение коэффициентов преломления и связать эти изменения со значениями механических напряжений — σ (7):

$$\sigma \sim 2(\Delta n / n) / n^2 ps, \tag{7}$$

где N_o и N_e главные коэффициенты преломления; λ — длина волны света; m — порядок максимума; $m\lambda$ — разность хода между обыкновенным и необыкновенным лучами; h — толщина кристалла; f — параметр оптической системы, характеризующий оптический путь от фокуса до экрана, на котором наблюдаются коноскопические картины; X и Y — координаты точек в системе координат, связанной с экраном; p и s — действующие значения фотопругих констант и констант упругой податливости, соответственно.

Для кристалла № 1 наблюдались искажения на расстоянии 15—20 мм от центра кристалла, соответствующие тангенциальным механическим напряжениям $\sim 2 \cdot 10^7$ Па; в областях вблизи боковой поверхности в направлении $[1\bar{1}0]$ присутствуют свили и значения механических напряжений возрастают до $3.5 \cdot 10^7$ Па. Вблизи боковой поверхности

$$\begin{aligned} & (N_o^2 - N_e^2) \left[\frac{Y \sin \psi}{\frac{m\lambda \sqrt{X^2 + Y^2 + f^2}}{h} + \sqrt{N_o^2 (X^2 + Y^2 + f^2) - X^2 - Y^2}} + \cos \psi \right]^2 = \\ & = N_o^2 \left[\frac{X^2 + Y^2 - N_e^2 (X^2 + Y^2 + f^2)}{\left(\frac{m\lambda \sqrt{X^2 + Y^2 + f^2}}{h} + \sqrt{N_o^2 (X^2 + Y^2 + f^2) - X^2 - Y^2} \right)^2} + 1 \right], \end{aligned} \tag{6}$$

а

б

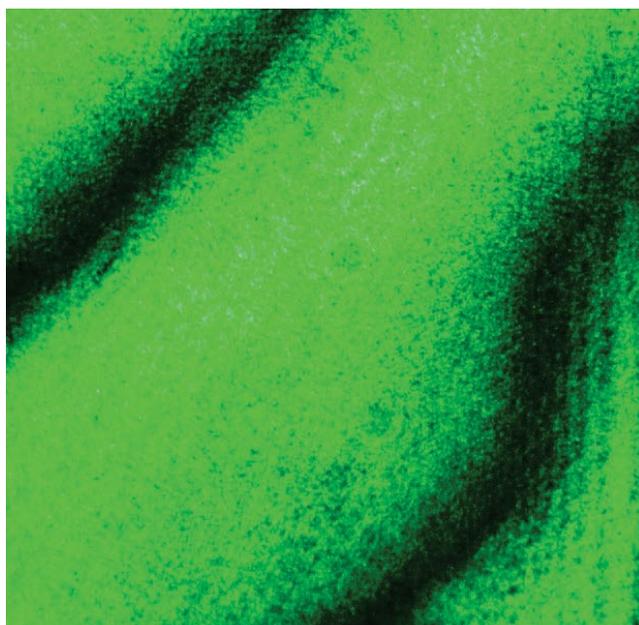
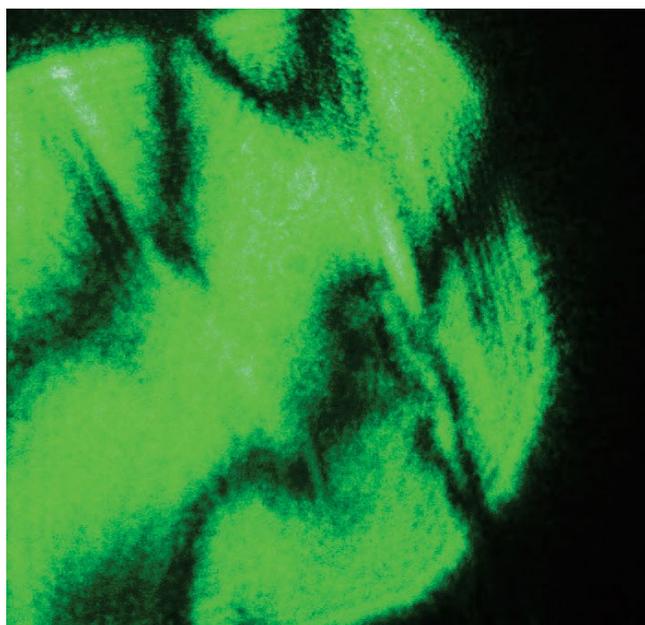


Рис. 3. Коноскопические картины монокристаллов парателлурита в области максимальных механических напряжений: а — образец № 1; б — образец № 2.

в направлении, соответствующем проявлению граней {101}, механические напряжения достигают значений $(6-8) \cdot 10^7$ Па и фиксируется высокая неоднородность в поле напряжений, соответствующая конгломератам дефектов размерами до 50 мкм.

Для кристалла № 2 тангенциальных напряжений не наблюдалось, радиальные механические напряжения согласно расчетам определены в диапазоне от $0.3 \cdot 10^7$ Па до $1.8 \cdot 10^7$ Па в областях, соответствующих выходу граней {101}.

С помощью полупроводникового лазера (длина волны 532 нм) измерено оптическое пропускание света образцами (мощность прошедшего излучения определялась измерителем мощности излучения NOVA II OPHIR) в различных участках, соответствующих ранее выполненным измерениям микротвердости, и построены зависимости радиального изменения пропускания излучения (рис. 4). Установлено, что уменьшение пропускания связано с рассеянием света на оптических аномалиях; результаты измерений согласуются с неоднородностями, обнаруженными ранее другими методами.

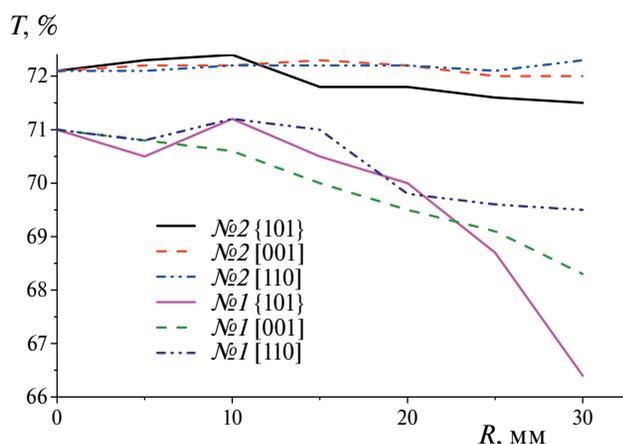


Рис. 4. Коэффициенты пропускания, полученные на образцах парателлурифта вдоль радиусов по соответствующим направлениям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определена микротвердость монокристаллов парателлурифта в областях, соответствующих наличию оптических аномалий и дислокационных дефектов структуры; установлено, что для плоскости (110) значения микротвердости лежат в диапазоне 300—470 кг·мм⁻². Механические напряжения,

возникающие в кристаллах в процессе роста (что возможно оценить и спрогнозировать на основе соотношений гидродинамических параметров), могут вызывать отклонения величин микротвердости на локальных участках от среднего значения в пределах 10—15%. Микротвердость парателлурифта зависит не только от кристаллографической ориентации исследуемой поверхности, но и от направлений, вдоль которых производится измерение. По динамике изменений определяемой величины микротвердости можно производить качественную оценку материала и выявлять оптические аномалии.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0817-2023-0006 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Окатов М.А.* Справочник технолога-оптика. СПб: Политехника, 2004. 679 с.
2. *Рубан И.В.* Повышение эффективности финишной обработки металлических зеркал. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва: МГОУ им. В. С. Черномырдина, 2015. 176 с.
3. *Goutzoulis A.P., Pape D.R.* Design and fabrication of acousto-optic devices. New York: Marcel Dekker, 1994. 520 p.
4. *Молчанов В.Я., Китаев Ю.И., Колесников А.И. и др.* Теория и практика современной акустооптики. Москва: МИСиС, 2015. 459 с.
5. *Виноградов А.В., Ломонов В.А., Першин Ю.А., Сузова Н.Л.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 6. С. 1105; *Vinogradov A.V., Lomonov V.A., Pershin Ya.A., Sizova N.L.* // Crystallogr. Rep. 2002. V. 47. No. 6. P. 1036.
6. *Kokh A.E., Shevchenko V.S., Vlezko V.A., Kokh K.A.* // J. Crystal Growth. 2013. V. 384. P. 1.
7. *Veber P., Mangin J., Strimer P. et al.* // J. Crystal Growth. 2004. V. 270. No. 1. P. 77.
8. *Kolesnikov A.I., Kaplunov I.A., Plyashenko S.E. et al.* // Crystallogr. Rep. 2012. V. 57. P. 909.
9. *Kumaragurubaran S., Krishnamurthy D., Subramanian C., Ramasamy P.* // J. Crystal Growth. 2000. V. 211. No. 1-4. P. 276.
10. *Chu Ya., Li Ya., Ge Z. et al.* // J. Crystal Growth. 2006. V. 295. No. 2. P. 158.
11. *Колесников А.И., Каплунов И.А., Терентьев И.А.* // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 2. С. 229; *Kolesnikov A.I., Kaplunov I.A., Terent'ev I.A.* // Crystallogr. Rep. 2004. V. 49. No. 2. P. 180.

Microhardness of single crystals of paratellurite**S. V. Molchanov¹, S. A. Tretyakov^{1, *}, I. A. Kaplunov¹, A. I. Ivanova¹**¹ *Tver State University, Tver, 170100, Russia*** e-mail: Tretyakov.SA@tversu.ru*

The values of microhardness of samples of single crystals of paratellurite differing from each other in growth conditions and structural quality were measured. For the plane (110), these values lie in the range — 300—470 kG/mm². It has been determined that mechanical stresses in paratellurite can lead to significant deviations of values of microhardness from average values.

Keywords: paratellurite, microhardness, surface, optical anomaly, thermoelastic stress